Ю.Б. РУМЕР
М.Ш. РЫВКИН

# ТЕРМОДИНАМИКА СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И КИНЕТИКА



Ю. Б. РУМЕР, М. Ш. РЫВКИН

# ТЕРМОДИНАМИКА СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И КИНЕТИКА

*Допущено Министерством*
*высшего и среднего специального образования СССР*
*в качестве учебного пособия для студентов физических специальностей*
*высших учебных заведений*



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
ГЛАВНАЯ РЕДАКЦИЯ
ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
МОСКВА 1972

**530.1**
**Р 87**
УДК 536.7

**Термодинамика, статистическая физика и кинетика,** Ю. Б. Румер, М. Ш. Рывкин. Изд-во «Наука», Главная редакция физико-математической литературы, 1972 г., 400 стр.

В книге систематически рассматриваются основные законы и важнейшие приложения термодинамики, статистической физики и кинетики. В книге найдены методически удачные и оригинальные методы введения основных понятий (например, температуры и энтропии) и решения отдельных сложных задач. Книга рассчитана, главным образом, на людей, приступающих к изучению статистической термодинамики и кинетики, и ставит своей целью максимально быстро довести читателя до уровня знаний, позволяющего читать монографии и статьи по специальным вопросам. Изложение ряда вопросов (диамагнетизм электронного газа, отрицательные и предельные температуры, метод Боголюбова в кинетике и т. д.) основано на оригинальных работах и представляет интерес для аспирантов и научных работников.

Рисунков — 84, библ. — 24 назв.

*Румер Юрий Борисович, Рывкин Моисей Шоломович*

ТЕРМОДИНАМИКА, СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И КИНЕТИКА

М., 1972, 400 стр. с илл.

Редактор *В. Я. Дубнова*

Техн. редактор *К. Ф. Брудно*

Корректоры *З. В. Автонеева, Л. С. Сомова*

Сдано в набор 7/IV 1972 г. Подписано к печати 15/VIII 1972 г. Бумага 60×90¹/₁₆. Тип. № 2. Физ. печ. л. 25. Условн. печ. л. 25. Уч.-изд. л. 23,71. Тираж 20 000 экз. Т-03368. Цена книги 93 к. Заказ № 269

Издательство «Наука»
Главная редакция физико-математической литературы
117071, Москва, В-71, Ленинский проспект, 15

Ордена Трудового Красного Знамени Ленинградская типография № 1 «Печатный Двор» им. А. М. Горького Главполиграфпрома Комитета по печати при Совете Министров СССР, г. Ленинград, Гатчинская ул., 26.

**2-3-5**
91—72

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие . . . . . 6

Введение . . . . . 9

ЧАСТЬ I

**ТЕРМОДИНАМИКА**

Глава I. **Общие законы термодинамики** . . . . . 11

§ 1. Равновесные состояния и равновесные процессы . . . . . 11
§ 2. Температура. Принцип температуры . . . . . 14
§ 3. Энтропия. Принцип энтропии . . . . . 16
§ 4. Абсолютная температура и абсолютная энтропия . . . . . 18
§ 5. Работа . . . . . 21
§ 6. Адиабатический и изотермический потенциалы . . . . . 22
§ 7. Принцип энергии. Подвод и отвод тепла . . . . . 24
§ 8. Теплоемкость газа. Политропические процессы . . . . . 27
§ 9. Круговые процессы. Цикл Карно . . . . . 31
§ 10. Аксиоматика термодинамики. Обобщение понятия энтропии на произвольные термодинамические системы . . . . . 35
§ 11. Термодинамические коэффициенты . . . . . 38
§ 12. Термодинамика газа Ван-дер-Ваальса . . . . . 44
§ 13. Методы охлаждения газов. Процессы Гей-Люссака и Джоуля — Томсона . . . . . 46
§ 14. Термодинамика стержней . . . . . 52
§ 15. Термодинамика парамагнетиков . . . . . 56
§ 16. Термодинамика излучения . . . . . 61
§ 17. Термодинамика воды . . . . . 66
§ 18. Термодинамический потенциал. Метод термодинамических функций 70
§ 19. Поливариантные системы. Магнитострикция и пьезомагнитный эффект. . . . . 73

Глава II. **Системы с переменным количеством вещества. Фазовые переходы** . . . . . 78

§ 20. Системы с переменным числом частиц. Химический потенциал . . . . 78
§ 21. Рост энтропии в процессах выравнивания. Экстремальные свойства термодинамических функций . . . . . 81
§ 22. Термодинамические неравенства . . . . . 89
§ 23. Равновесие фаз. Фазовые переходы первого рода . . . . . 90
§ 24. Равновесие трех фаз. Явления перегрева и переохлаждения . . . . . 97
§ 25. Фазовые переходы второго рода . . . . . 100
§ 26. Ферромагнетизм. Точка Кюри . . . . . 102
§ 27. Термодинамика сверхпроводников . . . . . 114

§ 28. Многокомпонентные системы. Правило фаз . . . . . 119
§ 29. Химическое равновесие в однородной системе. Закон действующих масс . . . . . 122

ЧАСТЬ II

**СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И ЭЛЕМЕНТЫ КИНЕТИКИ**

Глава III. **Статистические распределения для идеальных газов** . . . 126

§ 30. Статистические закономерности. Распределения, наиболее вероятное распределение . . . . . 126
§ 31. μ-пространство. Ящики и ячейки . . . . . 131
§ 32. Распределения Бозе — Эйнштейна и Ферми — Дирака . . . . . 134
§ 33. Принцип Больцмана . . . . . 140
§ 34. Распределение Максвелла — Больцмана . . . . . 146
§ 35. Переход к интегрированию. Условия вырождения идеального газа 149
§ 36. Ω-потенциал бозе- и ферми-газов . . . . . 153
§ 37. Равновесное излучение (фотонный газ) . . . . . 157
§ 38. Тепловое движение в кристаллах. Фононный газ . . . . . 161
§ 39. Квантование энергии. Теорема Нернста . . . . . 167
§ 40. Идеальный газ в классическом приближении. Фазовый объем ячейки и начало отсчета энтропии . . . . . 173
§ 41. Квантование поступательного движения . . . . . 175
§ 42. Многоатомные газы (классическая теория). Закон равнораспределения 180
§ 43. Вырожденный бозе-газ . . . . . 183
§ 44. Вырожденный ферми-газ. Электронный газ в металле . . . . . 191

Глава IV. **Системы взаимодействующих частиц. Метод Гиббса** . . . . 197

§ 45. Г-пространство. Теорема Лиувилля . . . . . 197
§ 46. Микроканоническое распределение Гиббса. Каноническое распределение Гиббса . . . . . 201
§ 47. Статистические распределения для систем типа I, II, III, IV, Z-, Q- и X-суммы состояний . . . . . 205
§ 48. Вывод распределений Бозе — Эйнштейна, Ферми — Дирака и Максвелла — Больцмана с помощью большого канонического ансамбля . . . . . 217

Глава V. **Теория флуктуаций** . . . . . 221

§ 49. Флуктуации в системах типа I, II, III . . . . . 221
§ 50. Формула Эйнштейна для вероятности флуктуаций . . . . . 224
§ 51. Флуктуации в фотонном газе. Флуктуации в газе бозонов и фермионов 225
§ 52. Теория голубого цвета неба . . . . . 229

Глава VI. **Конкретные задачи — идеальные газы** . . . . . 232

§ 53. Распределение Максвелла . . . . . 232
§ 54. Распределение молекул в пространстве . . . . . 235
§ 55. Двухатомный газ. Квантование энергии . . . . . 236
§ 56. Парамагнитный газ в магнитном поле . . . . . 244
§ 57*. Магнетизм электронного газа . . . . . 247

Глава VII. **Конкретные задачи — системы взаимодействующих частиц** 257

§ 58. Неидеальные газы . . . . . 257
§ 59*. Предельные и отрицательные температуры . . . . . 266
§ 60*. Вторичное квантование . . . . . 274
§ 61*. Сверхтекучесть . . . . . 288
§ 62*. Сверхпроводимость . . . . . 295
§ 63*. Одномерная задача Изинга . . . . . 311

Глава VIII. **Элементы кинетики и термодинамики неравновесных процессов** . . . . . 319

§ 64. Уравнение Смолуховского. Принцип детального равновесия . . . . . 320
§ 65. Уравнение Фоккера — Планка. Броуновское движение . . . . . 325
§ 66. Уравнение кинетического баланса. Вывод формулы Планка по Эйнштейну . . . . . 330
§ 67. Кинетическое уравнение Больцмана . . . . . 335
§ 68. Метод Боголюбова . . . . . 341
§ 69. Законы сохранения и закон возрастания энтропии . . . . . 355
§ 70*. Локальное распределение Максвелла — Больцмана . . . . . 360
§ 71*. Уравнения газовой динамики . . . . . 363
§ 72. Приближение времени релаксации. Теплопроводность и электропроводность электронного газа . . . . . 371
§ 73*. Матрица плотности и ее изменение со временем . . . . . 376
§ 74*. Метод Кубо . . . . . 379
§ 75. Принцип симметрии кинетических коэффициентов . . . . . 382

**Математическое приложение** . . . . . 385

A. Якобианы (функциональные определители) . . . . . 385
B. Формула Стирлинга . . . . . 388
C. Метод Лагранжа отыскания условного экстремума . . . . . 389
D. Интегралы $J_n$ . . . . . 390
E. Интегралы $K_n$ и $K'_n$ . . . . . 391
F. Дельта-функция Дирака $\delta(x)$ и ступенчатая функция $\sigma(x)$ . . . . . 392
G. Интегралы $L_n$ . . . . . 394
H. Интеграл $M$ . . . . . 395
J. Свойства функции $\theta(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{-\pi n^2 x}$ . . . . . 397
K. Преобразования Лапласа . . . . . 397
L. Интегралы к § 57 . . . . . 398

Литература . . . . . 400

## ПРЕДИСЛОВИЕ

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

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

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

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

Несколько слов об отборе фактического материала. Мы сознательно не включили в книгу изложение ряда несомненно важных вопросов. Прежде всего это ряд вопросов, связанных с аксиоматикой и обоснованием термодинамики и статистической физики: эргодические и квазиэргодические гипотезы, гипотезы молекулярного хаоса и т. д. Серьезное изложение этих вопросов далеко выходит за рамки этой книги. Далее, мы отказались от изложения методов квантовой теории поля в применении к задачам статистической физики, считая ознакомление с этими методами следующим, более высоким, этапом физического образования. Наконец, мы не касались приложений статистической термодинамики к задачам химической физики и астрофизики, так как это привело бы к непомерному росту объема книги. Наряду с этим мы сочли полезным осветить новые методы в кинетике, не связанные с классическими кинетическими уравнениями (метод Кубо), поскольку их изложение имеется только в оригинальных работах, не всегда доступных читателю.

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

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

Главы I и II этой книги посвящены изложению термодинамики, главы III—VII — изложению методов статистической физики и, наконец, в главе VIII рассматриваются элементы физической кинетики.

Во всей этой книге мы будем выражать энергию, работу и тепло исключительно в механических единицах. В связи с этим нигде не

будут фигурировать переводные коэффициенты (механический эквивалент тепла и тепловой эквивалент работы). Далее будем везде, где это специально не оговорено, считать, что мы имеем дело с одним молем вещества. По этой причине газовая постоянная $R$ всегда будет считаться отнесенной к одному молю вещества.

В заключение мы хотели бы отметить, что книга возникла в результате обработки курса лекций, прочитанных нами в Новосибирском университете.

Мы благодарны многим нашим товарищам по работе и рецензентам, сделавшим ряд ценных замечаний по книге, и будем благодарны читателям за сообщения о, вероятно, неизбежных недочетах.

Новосибирск,
март 1971 г.

*Ю. Б. Румер, М. Ш. Рывкин*

## ВВЕДЕНИЕ

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

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

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

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

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

Термодинамический метод, кроме того, отличается, как правило, большой простотой и ведет, после ряда формально математических

процедур, к решению целого ряда конкретных задач, не требуя никаких сведений о свойствах атомов или молекул. В этом заключается его неоценимое преимущество особенно для решения задач технического характера (техническая термодинамика, теплотехника).

Однако наряду с этим термодинамический метод обладает и существенным недостатком, заключающимся в том, что при термодинамическом рассмотрении остается невскрытым внутренний (атомно-молекулярный) механизм явлений.

По этой причине в термодинамике, как правило, бессмысленны вопросы «почему»? Если, например, мы устанавливаем термодинамическим методом, что при быстром растяжении медная проволока охлаждается, а резиновый жгут нагревается (эта задача будет рассмотрена в § 14), то мы должны удовлетвориться этим результатом, а физический механизм, ведущий к нему, остается скрытым от нас. В отличие от этого статистический метод решения задачи с самого начала прослеживает атомно-молекулярный механизм явлений.

Статистический подход к исследованию явлений позволяет в принципе решить ряд задач, вообще неразрешимых в рамках термодинамического метода; примерами наиболее важных из них являются вывод уравнений состояния макроскопических систем, теория теплоемкости, некоторые вопросы теории излучения. Наконец, статистический метод позволяет, с одной стороны, дать строгое обоснование законов термодинамики, а с другой стороны, — установить границы их применимости, а также предсказать нарушения законов классической термодинамики (флуктуации) и оценить их масштаб.

Из сказанного ясно, что и термодинамика и статистическая физика не имеют четко ограниченной области изучаемых физических явлений в противоположность оптике, механике, электродинамике и другим разделам физики, а представляют собой скорее методы изучения любых макроскопических систем. Часто при этом говорят о едином методе статистической термодинамики.

Методами статистической термодинамики можно изучать любые системы, состоящие из достаточно большого числа частиц: газы, жидкости, твердые тела, плазму, электролиты, световое излучение и даже тяжелые ядра, содержащие сотни нуклонов.

Следует также отметить, что статистическая термодинамика изучает равновесные состояния макроскопических систем (см. ниже, § 1), которые, в частности, характеризуются тем, что они являются стационарными, неизменными во времени, и в этих состояниях отсутствуют процессы переноса массы, энергии, заряда и т. д. В отличие от этого физическая кинетика изучает неравновесные состояния и процессы, в частности процессы переноса и выравнивания, т. е. процессы перехода системы из неравновесного в равновесное состояние.

ЧАСТЬ I

# ТЕРМОДИНАМИКА

ГЛАВА I

## ОБЩИЕ ЗАКОНЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

Термодинамика, подобно геометрии и механике, является аксиоматической наукой. В ее основе лежат три принципа, являющиеся обобщением опытных данных: *принцип температуры* (часто называемый нулевым началом термодинамики), *принцип энергии* (I начало термодинамики) и *принцип энтропии* (II начало термодинамики).

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

Несколько слов о структуре этой части.

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

В §§ 12—18 мы рассмотрим примеры других моновариантных (имеющих одну «механическую» степень свободы) термодинамических систем.

В § 19 мы проведем (весьма кратко) обобщение термодинамических методов на случай поливариантных (имеющих несколько «механических» степеней свободы) термодинамических систем.

Наконец, в §§ 20—29 мы рассмотрим термодинамику систем с переменным количеством вещества и особенно вопрос о фазовых равновесиях (переходах).

### § 1. Равновесные состояния и равновесные процессы

Будем называть термодинамической системой любое макроскопическое тело, находящееся в равновесном или близком к равновесному состоянии (понятие равновесного состояния см. ниже).

Состояния любой термодинамической системы могут быть заданы с помощью ряда параметров. Так, например, состояния газа или

жидкости (однородные системы) могут быть заданы с помощью параметров: $P$ (давление), $V$ (объем), $\tau$ (температура); состояния пленки жидкости — с помощью параметров: $\alpha$ (коэффициент поверхностного натяжения), $\sigma$ (площадь пленки) и $\tau$; состояния стержня — с помощью параметров: $l$ (длина), $\sigma$ (площадь поперечного сечения), $f$ (растягивающая сила), $E$ (модуль Юнга) и $\tau$ и т. д.

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

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

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

Представим себе процесс, протекающий в термодинамической системе со скоростью, значительно меньшей скорости релак-

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

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

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

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

Мы рассмотрим сначала так называемые *идеальные газы,* для которых уравнение состояния имеет вид

$$PV = f(\tau) \tag{1.1}$$

или

$$PV = RT, \tag{1.2}$$

где $R$ — газовая постоянная, если в качестве температуры выбрать так называемую абсолютную температуру (см. ниже, § 2).

Все реальные газы вдалеке от точки сжижения (т. е. при достаточно высоких температурах и низких давлениях) в хорошем приближении могут рассматриваться как идеальные.

## § 2. Температура. Принцип температуры

В предыдущем параграфе мы уже пользовались понятием температуры, считая его интуитивно ясным. Введем температуру теперь более логичным, аксиоматическим путем.

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

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

Поместим в термостат сосуд с газом и будем с помощью поршня изменять его объем, измеряя одновременно давление. Если мы будем

наносить полученные результаты в виде точек на ($P$, $V$) плоскости, то мы получим кривую (изотерму), вид которой существенно зависит и от сорта газа и от условной температуры термостата. Меняя условную температуру термостата и повторяя каждый раз описанную выше процедуру, мы получим систему изотерм, соответствующих разным условным температурам газа (рис. 1).

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

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

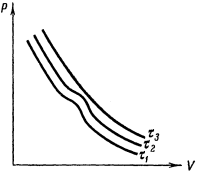


Рис. 1.

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

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

Опыт показывает также, что вдали от точек сжижения газа (при высоких температурах и низких давлениях), т. е. в области, где газ может считаться идеальным, изотермы представляют собой равнобочные гиперболы с уравнением $PV = \text{const}$, и следовательно, условная температура есть функция от произведения $PV$, т. е. $\tau = \tau(PV)$.

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

Для газов условная температура может рассматриваться как функция $P$ и $V$, $\tau = \tau(P, V)$. Для идеальных газов $\tau$ зависит только от произведения $PV$, т. е. $\tau = \tau(PV)$.

## § 3. Энтропия. Принцип энтропии

Будем называть сосуд с идеально теплонепроницаемыми стенками и поршнем *адиабатом*. Помещая газ в адиабат, мы можем следить за протеканием в нем равновесного процесса в условиях теплоизоляции (адиабатический процесс).

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

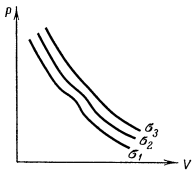


Рис. 2.

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

Перейдем к бесконечно густой сетке адиабат (для этого следует устранять тепловую изоляцию адиабата каждый раз на весьма малое время и приводить адиабат в контакт с телом, имеющим лишь немного более или немного менее высокую температуру). Тогда номер адиабаты $n$ следует заменить непрерывно меняющимся параметром $\sigma$, который мы будем называть *условной энтропией*. Решая уравнение $\psi(\sigma|P, V) = 0$ относительно $\sigma$, найдем $\sigma = \sigma(P, V)$.

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

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

Опыт также с достоверностью говорит об еще одном важнейшем свойстве сетки адиабат и изотерм — каждая адиабата пересекается с каждой изотермой в одной и только одной точке ($P$, $V$)-плоскости.

Из этого следует, что соотношение между парами переменных ($P$, $V$) и ($\tau$, $\sigma$) является взаимно однозначным. Каждой точке ($P$, $V$)-плоскости соответствует одна и только одна пара чисел ($\tau$, $\sigma$), так как через эту точку проходит только одна изотерма ($\tau$) и одна

адиабата (σ) (изотермы не пересекаются друг с другом и адиабаты не пересекаются друг с другом). Наоборот, если мы введем для изображения состояния газа (τ, σ)-плоскость, то каждой точке этой плоскости соответствует одна и только одна пара чисел ($P$, $V$), так как изотерма (τ) и адиабата (σ) пересекаются друг с другом, причем только в одной точке ($P$, $V$)-плоскости. Отсюда следует, что состояние газа столь же хорошо может быть охарактеризовано заданием пары чисел (τ, σ), как и заданием пары чисел ($P$, $V$), и для изображения состояний газа одинаково хорошо пригодны ($P$, $V$)-плоскость и (τ, σ)-плоскость.

Для идеальных газов в некотором интервале температур адиабаты описываются уравнением

$$PV^{\gamma}=\text{const}, \tag{3.1}$$

где величина $\gamma > 1$ называется *показателем адиабаты* и для данного газа является постоянной величиной. (Закон (3.1) выполняется для одноатомных газов при любых температурах, а для многоатомных — в довольно широком диапазоне температур.) В § 8 мы убедимся в том, что $\gamma$ представляет собой отношение теплоемкости при постоянном давлении $C_P$ к теплоемкости при постоянном объеме $C_V$.

Введем в связи с этим понятие *совершенного газа,* понимая под этим идеальный газ (изотермы которого описываются уравнением $PV = \text{const}$) с постоянными теплоемкостями $C_V$ и $C_P$ (мы увидим, впрочем, что достаточно потребовать постоянства только одной из этих теплоемкостей). Адиабаты совершенного газа описываются уравнением $PV^{\gamma} = \text{const}$.

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

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

Очевидно, для совершенного газа условная энтропия зависит только от произведения $PV^{\gamma}$.

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

## § 4. Абсолютная температура и абсолютная энтропия

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

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

Условием взаимной однозначности соответствия пар значений $(P, V)$ и $(\tau, \sigma)$ (для двух бесконечно малых областей $(P, V)$- и $(\tau, \sigma)$-плоскостей) является, как известно, отличие якобиана преобразования $J = \partial(P, V)/\partial(\tau, \sigma)$ от нуля и от бесконечности: $J \neq 0$, $1/J \neq 0$ (см. «Математическое приложение», п. А).

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

$$dP\,dV \to |J|\,d\tau\,d\sigma.$$

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

Заметим, забегая вперед, что существуют термодинамические системы, для которых калибровка абсолютной температуры и абсолютной энтропии с помощью соотношения $J = \partial(T, S)/\partial(P, V) = 1$ возможна не на всей $(P, V)$-плоскости. Примером такой системы является жидкая вода (см. § 17) и некоторые другие жидкости, представляющие, однако, весьма немногочисленные исключения.

Условие $\partial(T, S)/\partial(P, V) = 1$ позволяет определить температуру и энтропию как функции давления и объема для любой термодинамической системы, для которой известны уравнения изотерм и адиабат. Мы используем в качестве рабочего вещества для калибровки абсолютной температуры и абсолютной энтропии совершенный газ. Так как для него температура зависит только от $PV$, а энтропия от $PV^\gamma$, то, обозначая $PV = x$, $PV^\gamma = y$, имеем $T = T(x)$, $S = S(y)$ и

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(P, V)} = T'S'(\gamma - 1)\,y = 1, \quad T' = \frac{1}{S'(\gamma-1)\,y}. \tag{4.1}$$

Здесь символами $T'$ и $S'$ обозначены производные $T(x)$ и $S(y)$ по их аргументам. Так как в (4.1) правая часть зависит только от

$y$, а левая только от $x$, то каждая из них равна одной и той же постоянной $1/R$. Тогда получаем уравнения

$$T'(x)=\frac{1}{R}, \qquad S'(y)=\frac{R}{(\gamma-1)y}, \tag{4.2}$$

интегрируя которые находим

$$\begin{aligned} T&=\frac{x}{R}+\theta=\frac{PV}{R}+\theta,\\ S&=\frac{P}{\gamma-1}\ln y+C=\frac{R}{\gamma-1}\ln(PV^{\gamma})+C, \end{aligned} \tag{4.3}$$

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

$$S_0-\frac{R}{\gamma-1}\ln(P_0V_0^{\gamma}).$$

Тогда

$$\begin{aligned} S-S_0&=\frac{R}{\gamma-1}\ln\left(\frac{PV^{\gamma}}{P_0V_0^{\gamma}}\right)=\frac{R}{\gamma-1}\ln\left[\frac{(T-\theta)V^{\gamma-1}}{(T_0-\theta)V_0^{\gamma-1}}\right]=\\ &=\frac{R}{\gamma-1}\ln\left[\frac{(T-\theta)^{\gamma}P^{1-\gamma}}{(T_0-\theta)^{\gamma}P_0^{1-\gamma}}\right], \end{aligned} \tag{4.4}$$

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

В дальнейшем вплоть до § 8, в котором это утверждение будет доказано, мы будем пользоваться этим выбором начала отсчета температуры. В частности, формулы (4.3), (4.4) примут вид

$$\begin{aligned} PV=RT,\quad S-S_0&=\frac{R}{\gamma-1}\ln\frac{PV^{\gamma}}{P_0V_0^{\gamma}}=\frac{R}{\gamma-1}\ln\frac{TV^{\gamma-1}}{T_0V_0^{\gamma-1}}=\\ &=\frac{R}{\gamma-1}\ln\frac{T^{\gamma}P^{1-\gamma}}{T_0^{\gamma}P_0^{1-\gamma}}. \end{aligned} \tag{4.5}$$

Постоянная $R$ определяет лишь масштаб шкал температуры и энтропии, и если выбрать $R=8{,}31\cdot10^7$ *эрг/град·моль*, шкала температуры совпадет со шкалой Кельвина.

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

Распространение понятия температуры на любые термодинамические системы может быть теперь проведено тривиальным способом.

Пусть имеется термостат, рабочим веществом которого является идеальный газ. Приводя в контакт с ним любое тело, мы, по определению, сообщаем этому телу температуру термостата. По существу это означает, что мы уславливаемся измерять температуру любой системы газовым термометром (с идеальным газом в качестве рабочего тела) или, что то же самое, любым эмпирическим термометром, но проградуированным с помощью газового.

Вопрос о том, как распространить понятие абсолютной энтропии на любые термодинамические системы, мы рассмотрим в § 10.

Найдем вид изохор, изобар, изотерм и изоэнтроп (адиабат) на ($P$, $V$)- и ($T$, $S$)-плоскостях для частного случая совершенного газа.

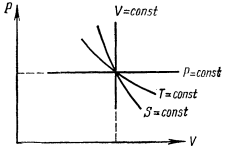



Рис. 3.

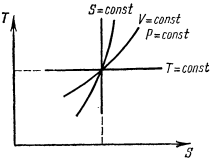



Рис. 4.

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

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

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

Исключая из этих уравнений давление или объем, получим семейства изохор и изобар на ($T$, $S$)-плоскости:

при $V = \text{const}$ $\quad T = T_1(V)\, e^{(\gamma-1)S/R}$, (4.6)

при $P = \text{const}$ $\quad T = T_2(P)\, e^{(\gamma-1)S/\gamma R}$, (4.7)

где $T_1(V)$ и $T_2(P)$ имеют размерность температуры ($T_1(V) \sim V^{1-\gamma}$, $T_2(P) \sim P^{\gamma-1/\gamma}$).

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

## § 5. Работа

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

$$\delta A = f\,dx.$$

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

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

$$\delta A = P\,dV. \tag{5.1}$$

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

$$A = \int_{V_1}^{V_2} P\,dV,$$

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

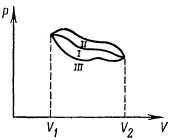


Рис. 5.

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

Так, в случае совершенного газа имеем:

1) Изотермический процесс: $P_1V_1 = P_2V_2 = PV$.

$$A_T = \int_{V_1}^{V_2} P\,dV = P_1V_1 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = P_1V_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = RT \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (5.2)$$

2) Адиабатический процесс: $P_1V_1^\gamma = P_2V_2^\gamma = PV^\gamma$.

$$A_S = \int_{V_1}^{V_2} P\,dV = P_1V_1^\gamma \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^\gamma} = \frac{P_1V_1}{\gamma-1}\left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}\right] =$$

$$= \frac{RT_1}{\gamma-1}\left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}\right]. \quad (5.3)$$

3) Изобарический процесс: $P_1 = P_2 = P$.

$$A_P = \int_{V_1}^{V_2} P\,dV = P(V_2 - V_1) = R(T_2 - T_1). \quad (5.4)$$

4) Изохорический процесс: $V_1 = V_2 = V$

$$A_V = \int_{V_1}^{V_2} P\,dV = 0. \quad (5.5)$$

## § 6. Адиабатический и изотермический потенциалы

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

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

откуда

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

В термодинамике, как следует из формулы $\delta A = P\,dV$, роль силы играет давление $P$ и роль координаты объем $V$. По аналогии с механическим потенциалом введем *термодинамические потенциалы* так, чтобы производная по объему от термодинамического потенциала равнялась давлению с обратным знаком.

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

1) Адиабатический процесс.

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

$$\delta A_S = P\,dV_S = -\,dU_S. \tag{6.1}$$

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

$$dU = -\,P\,dV + \alpha\,dS. \tag{6.2}$$

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

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

что может быть записано в виде

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

откуда, пользуясь свойствами якобиана, находим

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

В силу равенства $\partial(T, S)/\partial(P, V) = 1$ якобиан $\partial(\alpha, S)/\partial(P, V)$ обращается в единицу при $\alpha = T$ и выражение дифференциала $U$ принимает вид

$$dU = T\,dS - P\,dV. \tag{6.3}$$

Отсюда видно, что «естественными» переменными адиабатического потенциала являются энтропия и объем, и производные $U$ по этим переменным равны

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

2) Изотермический процесс.

Приравнивая работу при изотермическом процессе $\delta A_T$ убыли *изотермического потенциала* $F$, получим

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

Естественным обобщением этого равенства на случай произвольного неизотермического процесса является соотношение

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

Так как это выражение должно быть полным дифференциалом, мы имеем

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

или, переходя к якобианам,

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

В силу равенства $\partial(T, S)/\partial(P, V) = 1$ якобиан $\partial(\beta, T)/\partial(P, V)$ обращается в единицу при $\beta = -S$, и, следовательно,

$$dF = -S\,dT - P\,dV. \tag{6.5}$$

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

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

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

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

откуда следует, что

$$F = U - TS, \tag{6.7}$$

где постоянную интегрирования мы выбрали равной нулю.

## § 7. Принцип энергии. Подвод и отвод тепла

Введем понятие *внутренней энергии* термодинамической системы, определяя ее как полную энергию (за вычетом кинетической и потенциальной энергий) системы как целого. Внутренняя энергия системы может быть изменена двумя физически различными способами:

1) совершение работы $\delta A$ газом или внешними силами над газом,

2) приведение газа в тепловой контакт с более нагретым (нагреватель) или менее нагретым (холодильник) телом. Если при этом работа не совершается, то количество энергии, полученное (или потерянное) газом при таком контакте, принято называть *подведенным к газу* (или отведенным от газа) *количеством тепла* и обозначать его символом $\delta Q$.

Это утверждение, представляющее по существу закон сохранения энергии, мы будем называть *принципом энергии* (первое начало термодинамики).

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

Таким образом, принцип энергии может быть записан в виде

$$dU = \delta Q - \delta A = \delta Q - P\,dV, \tag{7.1}$$

причем тепло считается положительным, если оно подводится к системе, и отрицательным, если оно отводится от системы. Сравнивая

формулы (7.1) и (6.3), находим соотношение, связывающее тепло $\delta Q$ с дифференциалом энтропии:

$$\delta Q = T\,dS. \tag{7.2}$$

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

$$dU = T\,dS - P\,dV, \tag{7.3}$$

с другой стороны. Формула (7.1), поскольку она представляет собой особую форму записи закона сохранения и превращения энергии, справедлива для любых процессов, как равновесных (обратимых), так и для неравновесных (необратимых). В противоположность этому формулы (7.2) и (7.3) справедливы только для равновесных процессов, а в случае неравновесных процессов, как будет показано в § 21, они должны быть заменены некоторыми неравенствами. С другой стороны (ограничиваясь рассмотрением только равновесных процессов), мы должны констатировать, что содержание равенства (7.3) значительно шире, чем содержание равенства (7.1), так как равенство (7.3) существенно опирается на постулаты о существовании температуры и энтропии и тем самым объединяет принципы температуры, энтропии и энергии. В связи с этим соотношение (7.3) часто называют основным термодинамическим тождеством (для равновесных процессов).

Заметим, что условие калибровки $\partial\,(T, S)/\partial\,(P, V) = 1$ является следствием (7.3), но только при условии, что $(\partial P/\partial S)_V \neq 0$ (как мы увидим в § 17, это условие может нарушаться для ряда веществ в некоторых точках $(P, V)$-плоскости).

Формула (7.2) весьма сходна с формулой элементарной работы

$$\delta A = P\,dV. \tag{7.4}$$

Ввиду этого сходства Гиббс предложил называть энтропию $S$ термодинамической координатой, а температуру $T$ — термодинамической силой. Так же, как работа связана с изменением механической координаты, подвод или отвод тепла связан с изменением термодинамической координаты — энтропии.

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

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

Займемся более детальным анализом формулы $\delta Q = T\,dS$.

Геометрическая интерпретация количества тепла на диаграмме $(T, S)$ совершенно аналогична интерпретации работы на диаграмме $(P, V)$, именно, количество тепла, подведенное к системе, аналитически выражается формулой

$$Q = \int_{S_1}^{S_2} T\,dS,$$

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

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

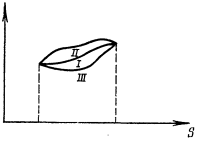


Рис. 6.

Так же как и работа, *количество тепла есть функция процесса, и оно приобретает однозначный смысл только в том случае, если указаны условия нагревания (охлаждения) газа.* Таким образом, и работа и количество тепла суть функции процесса, а не состояния газа, и величины $P\,dV$ и $T\,dS$ не являются в общем случае полными

дифференциалами. Только разность $T\,dS - P\,dV$ представляет собой полный дифференциал адиабатического потенциала (внутренней энергии), являющегося функцией состояния газа. Следовательно, не имеют смысла понятия: запас работы и запас тепла в газе, и можно говорить лишь о запасе энергии.

Покажем так же, как мы это делали в случае работы, как вычисляется количество тепла, подведенное или отведенное при разных процессах:

1) Изотермический процесс.

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

Используя формулу (4.5) для энтропии и закон Бойля — Мариотта

$$S - S_0 = \frac{R}{\gamma - 1} \ln\left(\frac{PV^\gamma}{P_0 V_0^\gamma}\right), \qquad P_1 V_1 = P_2 V_2,$$

получим

$$Q = \frac{RT}{\gamma - 1} \ln\left(\frac{P_2 V_2^\gamma}{P_1 V_1^\gamma}\right) = RT \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right). \tag{7.6}$$

2) Изобарический процесс.

Из (4.5) находим при $P = \text{const}$, $dS = \frac{R\gamma\,dV}{(\gamma - 1)V}$ и

$$Q_P = \int T\,dS = \frac{R\gamma}{\gamma - 1} \int \frac{T\,dV}{V} = \frac{P\gamma}{\gamma - 1} \int dV =$$

$$= \frac{\gamma}{\gamma - 1} P(V_2 - V_1) = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}(T_2 - T_1). \tag{7.7}$$

3) Изохорический процесс.

Из (4.5) получаем при $V = \text{const}$, $dS = R\,dP/(\gamma - 1)\,P$ и

$$Q_V = \int T\,dS = \frac{R}{\gamma - 1} \int \frac{T\,dP}{P} = \frac{V}{\gamma - 1}(P_2 - P_1) = \frac{R(T_2 - T_1)}{\gamma - 1}. \tag{7.8}$$

4) Адиабатический процесс $S = \text{const}$.

$$Q_S = 0. \tag{7.9}$$

## § 8. Теплоемкость газа. Политропические процессы

Введем понятие теплоемкости газа, как количества тепла, которые нужно подвести к газу, чтобы повысить его температуру на 1°:

$$C = \frac{\delta Q}{\delta T}. \tag{8.1}$$

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

Частными примерами теплоемкостей являются теплоемкости при постоянном давлении $C_P$ и при постоянном объеме $C_V$. Адиабатическому процессу в силу условия $\delta Q = 0$ соответствует и теплоемкость, равная нулю, $C_S = 0$. Наконец, изотермическому процессу ($T = \text{const}$) мы можем условно приписать теплоемкость $C_T = \pm\infty$, рассматривая этот процесс как предельный случай процесса, в котором температура чрезвычайно медленно повышается или понижается при подводе тепла ($\delta Q > 0$, $\delta T = \pm\varepsilon$, $|\varepsilon| \to 0$). Так как условия нагревания газа можно бесконечно варьировать (так, что постоянными будут оставаться не $P$, $V$, $S$, $T$, а произвольные функции от $P$ и $V$), то существует бесчисленное множество различных теплоемкостей газа. Заметим, в частности, что возможны такие процессы, при которых теплоемкость отрицательна ($\delta Q$ и $\delta T$ имеют противоположные знаки). Это возможно в том случае, если газ при нагревании достаточно сильно расширяется и производит работу бо́льшую, чем подведенное к нему количество тепла. Тогда, несмотря на подвод тепла, его внутренняя энергия и температура будут уменьшаться и отношение $\delta Q/\delta T$ будет отрицательным. Найдем теплоемкости $C_V$ и $C_P$, выразив их через производные от энтропии. Согласно формуле $\delta Q = T\,dS$ имеем

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

Вычислим теплоемкости $C_V$ и $C_P$ для совершенного газа и докажем, что постоянная $\theta$ в выражении для абсолютной температуры $T = \frac{PV}{R} + \theta$ должна быть выбрана равной нулю. Дифференцируя по $T$ выражение энтропии (4.4)

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

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

$$C_V = \frac{R}{\gamma-1}\frac{T}{T-\theta}, \qquad C_P = \frac{R\gamma}{\gamma-1}\frac{T}{T-\theta}. \tag{8.3}$$

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

$$C_V = \frac{R}{\gamma-1}, \qquad C_P = \frac{R\gamma}{\gamma-1}, \tag{8.4}$$

откуда

$$\frac{C_P}{C_V} = \gamma \tag{8.5}$$

и

$$C_P - C_V = R. \tag{8.6}$$

Последнее уравнение называется *уравнением Майера.*

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

Рассмотрим теперь процесс в совершенном газе с произвольной, но постоянной теплоемкостью $C$ (политропический процесс); при этом

$$\delta Q = C\,dT, \tag{8.6а}$$

$$dU = C_V\,dT. \tag{8.6б}$$

Последняя формула будет получена нами в § 11, где будет показано, что внутренняя энергия идеального газа при фиксированной температуре не зависит от его объема, т. е. $(\partial U/\partial V)_T = 0$; из (8.6а) и (8.6б) находим

$$\delta Q - dU = \delta A = P\,dV,$$

$$(C - C_V)\,dT = P\,dV.$$

Разделив правую и левую части последнего равенства на правую и левую части уравнения $RT = PV$, получим

$$\frac{C - C_V}{R}\frac{dT}{T} = \frac{dV}{V},$$

откуда, интегрируя, найдем

$$TV^{\varkappa - 1} = \text{const}, \tag{8.7}$$

где величина $\varkappa$ называется показателем политропы

$$\varkappa = \frac{C_P - C}{C_V - C}. \tag{8.8}$$

С помощью уравнения $PV = RT$ мы можем перейти к переменным $(P, V)$ и получим

$$PV^{\varkappa} = \text{const}. \tag{8.9}$$

Рассмотрим ряд частных случаев:

1) Изобарический процесс.

Тогда имеем $C = C_P$, $\varkappa = 0$ и уравнения (8.7) и (8.9) дают естественный результат

$$P = \text{const}, \qquad \frac{V}{T} = \text{const} \qquad \text{(закон Гей-Люссака)}.$$

2) Изотермический процесс.

Как мы видели в этом случае $C = \pm\infty$, $\varkappa = 1$ и уравнения (8.7) и (8.8) дают тривиальный результат

$$T = \text{const}, \quad PV = \text{const} \qquad \text{(закон Бойля—Мариотта)}.$$

3) Адиабатический процесс.

В этом случае $C = 0$, $\varkappa = \gamma = \frac{C_P}{C_V}$ и имеем

$$TV^{\gamma-1} = \text{const}, \quad PV^{\gamma} = \text{const} \qquad \text{(закон Пуассона)}.$$

4) Изохорический процесс.

$C = C_V$, $\varkappa \to \infty$. Возводя уравнение (8.9) в степень $1/\varkappa$ и переходя к переменным $P$, $T$, получим

$$P/T = \text{const} \qquad \text{(закон Шарля)}.$$

Заметим, что из уравнения (8.8) следует

$$C = \frac{C_P - \varkappa C_V}{\varkappa - 1}. \tag{8.10}$$

Рассматривая неравенства $C > 0$ и $C < 0$, находим, что положительным теплоемкостям $C > 0$ соответствуют значения показателя политропы в интервалах $-\infty < \varkappa < 1$ и $\gamma < \varkappa < \infty$, а интервал $1 < \varkappa < \gamma$ соответствует отрицательным теплоемкостям $C < 0$. Это значит, что на $(P, V)$-плоскости область политроп, проходящих через заданную точку и соответствующих процессам с отрицательной теплоемкостью, лежит внутри угла, образованного изотермой и адиабатой, проходящими через ту же точку (рис. 7). Этот результат совершенно естествен, так как на адиабате к газу вообще не подводится тепло и $C = 0$, а на изотерме к газу подводится количество тепла, как раз достаточное, чтобы компенсировать работу, произведенную газом (для идеального газа $U = U(T)$ и при $T = \text{const}$ имеем $dU = 0$, $\delta Q = \delta A$). Для промежуточных же политроп имеем при расширении газа

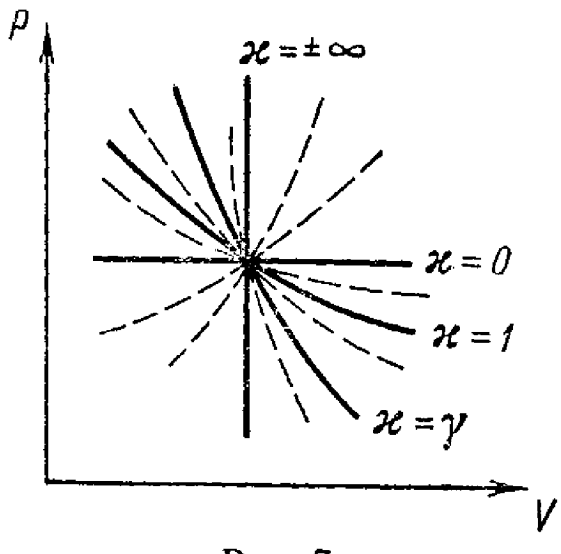



Рис. 7.

$0 < \delta Q < \delta A$ и $dU = \delta Q - \delta A = C_v dT < 0$. Следовательно, $dT < 0$ и $C = \delta Q/\delta T < 0$.

Найдем уравнения политроп на ($T$, $S$)-плоскости. Угловой коэффициент политропы на ($T$, $S$)-плоскости равен

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_C = \frac{T}{C},$$

откуда, интегрируя, находим

$$T = T_0 e^{S/C} = T_0 e^{(\varkappa-1)(\gamma-1)S/(\varkappa-\gamma)R}, \tag{8.11}$$

где $T_0$ — постоянная, имеющая размерность температуры (мы воспользовались формулой (8.10) для $C$ и формулой $C_V = R/(\gamma - 1)$). Мы имеем систему экспоненциальных кривых (рис. 8), которые в частных случаях $\varkappa = 0$, $\varkappa = 1$, $\varkappa = \gamma$, $\varkappa \to \pm\infty$ совпадают с изобарами, изотермами, адиабатами и изохорами соответственно. Легко видеть, что для политроп с показателями $\varkappa$, лежащими в интервале $1 < \varkappa < \gamma$, производная $(\partial S/\partial T)_C$ отрицательна и, следовательно, отрицательна теплоемкость $C = T\,(\partial S/\partial T)_C$.

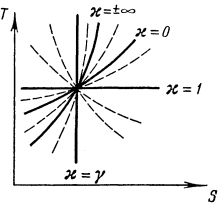


Рис. 8.

## § 9. Круговые процессы. Цикл Карно

Рассмотрим на ($P$, $V$)-плоскости обратимый (равновесный) круговой процесс (цикл) (рис. 9), и пусть точка, изображающая состояние газа, обходит цикл в направлении часовой стрелки. На участке $abc$ газ расширяется и (согласно формуле $A = \int P\,dV$) совершает положительную работу, измеряемую площадью, лежащей под кривой $abc$. На участке $cda$ газ сжимается внешними силами, и эти силы совершают отрицательную работу, измеряемую (по абсолютной величине) площадью, лежащей под кривой $cda$. При выбранном направлении обхода после завершения цикла мы получаем выигрыш в работе $A$, измеряемой площадью фигуры, ограниченной циклом $abcda$. Рассмотрим тот же круговой процесс на плоскости ($T$, $S$) (рис. 10). Очевидно, он изображается другой замкнутой фигурой $a'b'c'd'a'$. Допустим, что изображающая точка пробегает цикл так же, как и на ($P$, $V$)-плоскости в направлении часовой стрелки (мы увидим, что обратное предположение привело бы нас к противоречию). Тогда на участке $a'b'c'$ энтропия растет и (согласно формуле



Рис. 9.

$Q = \int T\,dS$) на этом участке тепло подводится к газу, причем количество тепла, подведенного к газу, измеряется площадью, лежащей под кривой $a'b'c'$. На участке $c'd'a'$ энтропия газа уменьшается, и тепло отводится от газа. Это количество тепла по абсолютной величине измеряется площадью, лежащей под кривой $c'd'a'$. В результате обхода полного цикла газ получает избыток тепла, измеряемый площадью фигуры, ограниченной кривой $a'b'c'd'a'$.

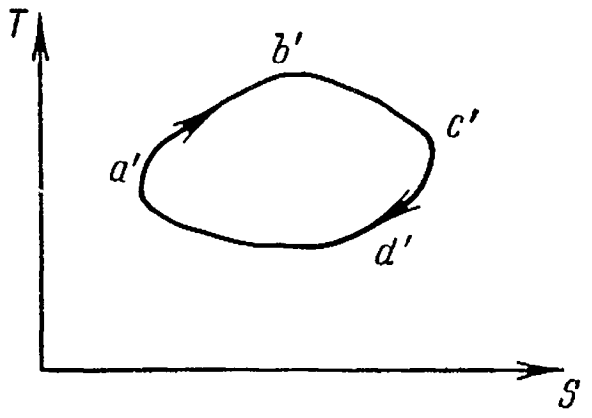



Рис. 10.

Согласно принципу энтропии (формула (7.1)) имеем

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

Так как внутренняя энергия есть функция состояния газа, то

$$\oint dU = 0$$

и, следовательно,

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

Таким образом, площади циклов на ($P$, $V$)-плоскости и на ($T$, $S$)-плоскости должны быть одинаковы (заметим, что тем самым мы доказали, что направления обхода цикла на ($P$, $V$)-плоскости и ($T$, $S$)-плоскости должны быть одинаковыми, в противном случае мы получили бы физически и математически бессмысленное равенство положительной работы и отрицательного количества тепла).

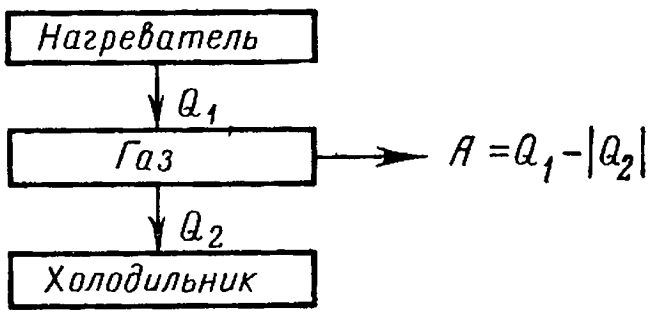



Рис. 11.

Таким образом, круговой процесс, пробегаемый изображающей точкой в направлении часовой стрелки, представляет собой схему работы любой тепловой машины, трансформирующей тепло в работу (рис. 11). Газ получает от нагревателя количество тепла $Q_1$, часть этого тепла $Q_2$ ($Q_2 < 0$) отдает холодильнику, а разность $Q_1 - |Q_2|$ превращает в работу. Очевидно, коэффициент полезного действия тепловой машины целесообразно определить как отношение работы $A$ к полученному от нагревателя количеству тепла $Q_1$:

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

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

торая потребляет работу, но зато переводит тепло от менее нагретого к более нагретому телу ($Q_1 < 0$) (рис. 12).

Рассмотрим в качестве примера так называемый *цикл Карно*, состоящий из двух адиабат и двух изотерм. На рис. 13 и 14 изображен цикл Карно на ($P$, $V$)-плоскости и ($T$, $S$)-плоскости. Заметим, что в то время как на ($P$, $V$)-плоскости форма цикла зависит от сорта газа и, в частности, различна для реальных и идеальных газов, цикл Карно на ($T$, $S$)-плоскости имеет универсальную форму и для любых термодинамических систем представляет собой прямоугольник, стороны которого параллельны соответствующим координатным осям.

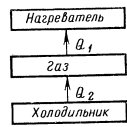


Рис. 12.

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

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

откуда

$$\eta = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \tag{9.3}$$

Из формулы (9.3) вытекают следующие следствия:

1) КПД цикла Карно не зависит от выбора рабочего вещества.

2) КПД цикла Карно зависит от отношения температур нагревателя и холодильника и не зависит от деталей конструкции машины. Чем меньше отношение $T_2/T_1$, тем больше КПД цикла Карно.

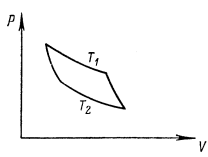


Рис. 13.

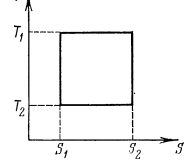


Рис. 14.

3) КПД цикла Карно всегда меньше единицы и приближается к единице только в том случае, если температура холодильника стремится к абсолютному нулю.

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

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

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

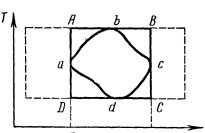


Рис. 15.

Для доказательства изобразим заданный цикл на ($T$, $S$)-плоскости (рис. 15) и опишем вокруг него цикл Карно. Обозначим сумму площадей фигур $aAb$ и $bBc$ через $q_1$, а сумму площадей $aDd$ и $cCd$ через $|q_2|$. Имеем, по определению, КПД $\eta_C$ для цикла Карно

$$\eta_C = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1}, \tag{9.4}$$

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

$$\eta = \frac{Q_1 - q_1 - |Q_2 + q_2|}{Q_1 - q_1}. \tag{9.5}$$

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

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

откуда

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

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

Заметим, что условиям теоремы удовлетворяет не только цикл Карно, описанный вокруг заданного цикла, но и цикл Карно с иным положением адиабат (см. пунктирные линии на рис. 15). Так как, однако, $\eta_C$ не зависит от $S_1$ и $S_2$, то теорема и для таких циклов остается в силе. Ранее мы убедились в том, что $\eta_C < 1$, поэтому и для других циклов $\eta < 1$. Отсюда вытекает одна из классических формулировок II начала термодинамики: *невозможно построить*

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

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

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

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

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

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

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

2) Первое начало термодинамики, выражающее принцип сохранения энергии, применительно к тепловым процессам

$$dU = \delta Q - \delta A. \tag{10.1}$$

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

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

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

в) невозможно построить вечный двигатель второго рода (Оствальд).

В применении к равновесным процессам из любой из этих (эквивалентных) формулировок следует существование функции

состояния системы (энтропии), связанной с количеством тепла соотношением

$$\delta Q = T\,dS. \tag{10.2}$$

Существуют и другие постулаты, эквивалентные в конечном счете формуле (10.2), на изложении которых мы не останавливаемся: принцип адиабатической недостижимости (Каратеодори, см. [1], [2]), утверждение о голономности пфаффовой формы для количества тепла (см. [3]) и др.

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

$$dU = T\,dS - P\,dV. \tag{10.3}$$

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

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

откуда при $\partial(P, V)/\partial(V, S) \neq 0$ получаем калибровку

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

Вернемся теперь к нашей системе аксиом. Мы постулировали прежде всего существование температуры и энтропии (принцип температуры и принцип энтропии). Условие калибровки абсолютной температуры и абсолютной энтропии $\partial(T, S)/\partial(P, V) = 1$ имеет следствием тот факт, что в выражении $dU = T\,dS - P\,dV$ правая часть есть полный дифференциал. Так как для процесса в адиабате это выражение равно $-P\,dV = -\delta A$, то адиабатический потенциал $U$ должен быть отождествлен с внутренней энергией. Присоединяя к нашей системе аксиом принцип энергии $dU = \delta Q - \delta A$, мы получаем как следствие формулу $\delta Q = T\,dS$. Таким образом, кроме принципа температуры и принципа энтропии и связывающего их условия калибровки (10.4), в систему аксиом необходимо включить принцип энергии (I начало термодинамики).

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

Укажем на еще одну возможность «выбрать» из множества условных температур и энтропий абсолютную температуру и энтропию. Она эквивалентна возможности, использованной в § 4, но основана на несколько ином подходе. Мы потребуем, чтобы на графике про-

извольного (но равновесного) процесса на ($T$, $S$)-диаграмме количество тепла изображалось бы, как и работа на ($P$, $V$)-диаграмме, площадью, лежащей под кривой процесса. Тогда элементарное количество тепла должно выражаться формулой

$$\delta Q = T\,dS.$$

Мы убедимся ниже, что этим требованием шкала температуры определяется с точностью до выбора масштаба, а шкала энтропии — с точностью до начала отсчета и выбора масштаба.

Введем естественное допущение, что для физически малого изменения состояния от начального состояния с параметрами $\tau$, $\sigma$ до конечного состояния $\tau + d\tau$, $\sigma + d\sigma$ (где $\tau$ и $\sigma$ — пока еще условная температура и условная энтропия) количество тепла с точностью до малых первого порядка является линейной функцией $d\tau$ и $d\sigma$:

$$\delta Q = M(\tau,\ \sigma)\,d\tau + N(\tau,\ \sigma)\,d\sigma. \tag{10.5}$$

Выражение в правой части (10.5) называется пфаффовой формой от переменных $\tau$ и $\sigma$. Как доказывается в курсах математического анализа, пфаффова форма от двух переменных всегда имеет интегрирующий делитель $T(\tau, \sigma)$, обладающий тем свойством, что выражение

$$\frac{M(\tau,\ \sigma)\,d\tau + N(\tau,\ \sigma)\,d\sigma}{T(\tau,\ \sigma)} = \frac{\delta Q}{T(\tau,\ \sigma)}$$

есть полный дифференциал некоторой функции $S(\tau, \sigma)$. Поэтому можно написать

$$\delta Q = T(\tau,\ \sigma)\,dS(\tau,\ \sigma). \tag{10.6}$$

Легко понять, что функция $S(\tau, \sigma)$ есть одна из условных энтропий (так как при адиабатическом равновесном процессе $\delta Q = 0$ и функция $S(\tau, \sigma)$ постоянна вдоль любой адиабаты). Это значит, что $S$ является функцией только от $\sigma$. Этот результат является простым следствием математических теорем. Утверждение же о том, что множитель $T$ в (10.6) зависит только от $\tau$ и является, следовательно, одной из условных температур, не может быть доказано математически и является физическим постулатом (II начало термодинамики).

Выясним теперь, какая степень произвола в выборе абсолютной температуры и абсолютной энтропии допускается формулой (10.6). Допустим, что возможны две абсолютные температуры $T_1(\tau)$ и $T_2(\tau)$ и две абсолютные энтропии $S_1(\sigma)$ и $S_2(\sigma)$. Тогда на основании (10.6)

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

или

$$\frac{T_2(\tau)}{T_1(\tau)} = \frac{dS_1(\sigma)}{dS_2(\sigma)}. \tag{10.7}$$

Так как левая часть (10.7) зависит только от τ, а правая часть — только от σ, то обе части равны одной и той же постоянной $a$ и

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

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

Рассмотрим в заключение этого параграфа вопрос об обобщении понятия энтропии на случай произвольных термодинамических систем (и, в частности, реальных газов). Принципиально такое обобщение может быть осуществлено с помощью формулы $\delta Q = T\, dS$. В самом деле, принимая значение энтропии рассматриваемой системы в некотором произвольно выбранном состоянии за нуль (произвольное начало отсчета энтропийной шкалы) и подводя к этой системе (обратимым образом, т. е. при бесконечно малом перепаде температур между системой и нагревателем) количество тепла $\delta Q$, мы можем с помощью формулы $dS = \delta Q/T$ проградуировать энтропийную шкалу любой системы.

## § 11. Термодинамические коэффициенты

Будем называть термодинамическими коэффициентами выражения вида $(\partial\lambda/\partial\mu)_\nu$, где $\lambda$, $\mu$, $\nu$ — одна из величин $P$, $V$, $T$, $S$. Термодинамические коэффициенты характеризуют определенные свойства газа: величины $(\partial V/\partial T)_P$, $(\partial V/\partial T)_S$ связаны с коэффициентами объемного расширения газа (изобарическим и адиабатическим) $\alpha_P$ и $\alpha_S$ формулами

$$\alpha_P = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \qquad \alpha_S = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S; \tag{11.1}$$

величины $(\partial P/\partial T)_V$ и $(\partial P/\partial T)_S$ связаны с термическими коэффициентами давления (изохорическим и адиабатическим) $\beta_V$ и $\beta_S$:

$$\beta_V = \frac{1}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V, \qquad \beta_S = \frac{1}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S; \tag{11.2}$$

величины $(\partial V/\partial P)_T$ и $(\partial V/\partial P)_S$ — с изотермической и адиабатической сжимаемостями газа $\gamma_T$ и $\gamma_S$:

$$\gamma_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T, \qquad \gamma_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S; \tag{11.3}$$

величины $(\partial S/\partial T)_V$ и $(\partial S/\partial T)_P$ — с изохорической и изобарической теплоемкостями $C_V$ и $C_P$:

$$C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V, \qquad C_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P, \tag{11.4}$$

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

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

$$\begin{vmatrix} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T & \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V & \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \\ \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V & \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S & \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T \\ \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P & \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S & \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_T \\ \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S & \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V & \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P \end{vmatrix}. \tag{11.5}$$

Мы имеем 12 термодинамических коэффициентов. Нетрудно, однако, показать, что только 3 из них являются независимыми, а остальные 9 могут быть выражены через них. Действительно, нетрудно заметить, что произведение трех коэффициентов, стоящих в одной строке нашей таблицы, равно —1. Например, для первой строки таблицы

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

Выберем, далее, в таблице (11.5) три производные, вычисленные при одной и той же постоянной величине и найдем произведение каких-либо двух из этих коэффициентов. Мы убеждаемся, что оно равно третьему коэффициенту. Например, при $T = \text{const}$ находим

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_T = \frac{\partial (V, T)}{\partial (P, T)} \frac{\partial (P, T)}{\partial (S, T)} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T. \tag{11.7}$$

Таким образом, мы имеем четыре соотношения типа (11.6) и четыре соотношения типа (11.7).

Наконец, термодинамическое тождество

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

дает нам девятое соотношение.

Выбор трех независимых термодинамических коэффициентов остается еще довольно произвольным (лишь бы остальные коэффи-

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

Выберем в качестве независимых коэффициентов

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\gamma_T V, \qquad \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \beta_V P, \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T}. \quad (11.8)$$

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

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T\frac{\partial}{\partial T}\left[\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\right]_V = T\frac{\partial}{\partial T}\left[\frac{\partial (S, T)}{\partial (V, T)}\right]_V =$$
$$= T\frac{\partial}{\partial T}\left[\frac{\partial (V, P)}{\partial (V, T)}\right]_V = T\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V. \quad (11.9)$$

Если давление является линейной функцией температуры, что имеет место и для идеального газа $P = RT/V$ и для газа Ван-дер-Ваальса

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2},$$

то $(\partial^2 P/\partial T^2)_V = 0$ и $C_V = C_V(T)$.

*Таким образом, на долю статистической физики помимо вывода уравнения состояния остается задача установления зависимости теплоемкости от температуры.*

Отделим в таблице термодинамических коэффициентов три коэффициента $(\partial V/\partial P)_T$, $(\partial P/\partial T)_V$ и $(\partial S/\partial T)_V$, выбранных в качестве основных, сплошной линией и выразим через них коэффициенты $(\partial T/\partial V)_P$ и $(\partial S/\partial T)_P = C_P/T$. Имеем согласно (11.6):

1) $$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = -\frac{1}{(\partial V/\partial P)_T (\partial P/\partial T)_V}. \quad (11.10)$$

Выразим теперь $C_P$ через три коэффициента, выбранных в качестве независимых:

$$C_P - C_V = T\left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\right] = T\left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P - \frac{\partial (S, V)}{\partial (T, V)}\right].$$

Перейдем в правой части якобиана к переменным $T$, $P$. Раскрывая

якобиан $\partial(S, V)/\partial(T, P)$, получим

$$C_P - C_V = T\left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P - \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, P)}\frac{\partial(T, P)}{\partial(T, V)}\right] =$$
$$= T\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right] =$$
$$= T\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P.$$

Производная $(\partial S/\partial P)_T$ будет нами вычислена в этом параграфе (формула (11.17)). Подставляя ее значение, находим

2) $$C_P - C_V = -T\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2. \qquad (11.11)$$

Заметим, что для всех газов $(\partial P/\partial V)_T < 0$ и, следовательно, $C_P > C_V$ (физически это очевидно, так как при нагревании газа при $P = \text{const}$ тепло расходуется и на увеличение внутренней энергии газа и на работу расширения, в то время как при нагревании газа при $V = \text{const}$ работа равна нулю).

Выразим остальные коэффициенты таблицы через три независимых коэффициента и величины $(\partial T/\partial V)_P$ и $C_P/T = (\partial S/\partial T)_P$. Идея таких вычислений заключается в том, что энтропия «изгоняется» из якобианов либо с помощью соотношения $\partial(T, S)/\partial(P, V) = 1$ (если она стоит в паре с $T$), либо соответствующий якобиан выражается через теплоемкости

$$C_V = T\frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)} \quad \text{и} \quad C_P = T\frac{\partial(S, P)}{\partial(T, P)}$$

(если энтропия стоит в паре с $P$ или $V$). Так, например,

3) $$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \frac{\partial(T, S)}{\partial(V, S)} = \frac{\partial(T, S)}{\partial(P, V)}\frac{\partial(P, V)}{\partial(V, T)}\frac{\partial(V, T)}{\partial(V, S)} = -\frac{T}{C_V}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V; \qquad (11.12)$$

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

Читатель может легко проверить справедливость следующих вычислений:

5) $$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = \frac{\partial(V, S)}{\partial(V, T)}\frac{\partial(V, T)}{\partial(P, T)}\frac{\partial(P, T)}{\partial(P, S)} = \frac{C_V}{C_P}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T; \qquad (11.14)$$

6) $$\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V = \frac{\partial(P, V)}{\partial(T, V)}\frac{\partial(T, V)}{\partial(S, V)} = \frac{T}{C_V}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V; \qquad (11.15)$$

7) $$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P = \frac{\partial(S, P)}{\partial(T, P)}\frac{\partial(T, P)}{\partial(V, P)} = \frac{C_P}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P; \qquad (11.16)$$

8) $$\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_T = \frac{\partial(P, T)}{\partial(P, V)}\frac{\partial(P, V)}{\partial(S, T)} = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P; \qquad (11.17)$$

9) $$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T = \frac{\partial(V, T)}{\partial(V, P)}\frac{\partial(V, P)}{\partial(S, T)} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V. \qquad (11.18)$$

Многие из формул этого параграфа допускают простую экспериментальную проверку. Особый интерес представляет проверка таких формул, при выводе которых использовалось соотношение $\partial(T, S)/\partial(P, V) = 1$, так как при этом мы получаем непосредственное экспериментальное подтверждение II начала термодинамики. Так, например, соотношение

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

проверялось на опытах со сжатием жидкостей (опыты Джоуля). Так как изменения температуры при сжатии жидкости малы даже при довольно значительных изменениях давления, уравнение (11.13) можно переписать для конечных изменений в виде

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

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

Заметим, что, исходя из I начала термодинамики, нельзя ответить даже на вопрос о направлении эффекта. Действительно, при адиабатическом сжатии жидкости ее внутренняя энергия увеличивается на величину произведенной работы. Однако не зная, как меняется при этом потенциальная энергия молекул жидкости, мы не можем предсказать также, как будет меняться их кинетическая энергия и, следовательно, температура. Для решения этого вопроса мы должны были бы воспользоваться методами статистической физики. Однако применение II начала термодинамики дает прямой (хотя и формальный) ответ на вопрос — знак $(\partial T/\partial P)_S$ совпадает со знаком коэффициента изобарического расширения $\alpha_P$. Примечательно, что для воды при температурах, меньших 4 °C, коэффициент $\alpha_P$ отрицателен и в соответствии с этим вода в этом интервале температур должна охлаждаться при сжатии, что полностью подтверждается опытом.

Мы рассмотрели вопрос о вычислении термодинамических коэффициентов, т. е. производных вида $(\partial\lambda/\partial\mu)_\nu$, где $\lambda$, $\mu$, $\nu$ представляют собой одну из четырех основных термодинамических величин $P$, $V$, $T$, $S$. В термодинамике приходится также сталкиваться с вычислением производных того же вида, где величины $\lambda$, $\mu$, $\nu$ (или некоторые из них) могут представлять собой термодинамические потенциалы (внутреннюю энергию $U$, свободную энергию $F$, а также потенциалы, которые мы введем в последующих параграфах). В этом случае техника вычислений несколько меняется, и для того, чтобы выразить интересующую нас производную через легко измеримые величины, надо в соответствующих якобианах перейти к «естественным» для данного термодинамического потенциала пере-

менным (в случае $U$ к переменным $S$, $V$, в случае $F$ — к переменным $T$, $V$ и т. д.).

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

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

Переходя к переменным $S$, $V$, можем записать

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

и согласно (11.12)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left[\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - \frac{P}{T}\right]. \tag{11.19}$$

Выражение в правой части (11.19) может быть найдено, если известно уравнение состояния газа.

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

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0, \qquad U = U(T). \tag{11.20}$$

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

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

Поэтому для идеального газа

$$U(T) = \int C_V(T)\, dT, \tag{11.21}$$

а для совершенного газа

$$U(T) = C_V T + \text{const}. \tag{11.22}$$

С точки зрения молекулярных представлений равенство $(\partial U/\partial V)_T = 0$ означает, что между молекулами идеального газа отсутствует взаимодействие на расстоянии (потенциальная энергия взаимодействия равна нулю), и поэтому изменение расстояний между молекулами не влияет на энергию, если постоянна кинетическая энергия ($T = \text{const}$).

Для газа Ван-дер-Ваальса

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

и, следовательно,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -P + \frac{RT}{V-b} = \frac{a}{V^2} > 0, \tag{11.23}$$

т. е. с увеличением объема (при $T = \text{const}$) внутренняя энергия газа возрастает за счет сил притяжения между молекулами (поправка $a/V^2$).

## § 12. Термодинамика газа Ван-дер-Ваальса

Уравнение Ван-дер-Ваальса

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \tag{12.1}$$

представляет собой интерполяционное уравнение состояния, приближенно описывающее как газообразное, так и жидкое состояние вещества. Типичная изотерма газа Ван-дер-Ваальса изображена на рис. 16. Левая круто спадающая ветвь изотермы $T = T_1$ соответствует жидкому состоянию вещества с его малой сжимаемостью, правая пологая ветвь — газообразному состоянию. Переход из жидкого состояния в газообразное (и обратно) при обычных условиях происходит не вдоль изотермы уравнения Ван-дер-Ваальса $ABCD$, а вдоль изобары $AD$ (изображенной пунктирной линией), которая одновременно является и реальной изотермой.

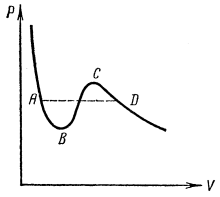


Рис. 16.

Точки изобары — изотермы $AD$ изображают двухфазные состояния вещества. Чем ближе изображающая точка к $A$, тем больше в системе жидкости и наоборот. Ветви $AB$ и $CD$ изотермы Ван-дер-Ваальса изображают метастабильные состояния вещества: переохлажденную жидкость и пересыщенный пар, и могут быть осуществлены при известных условиях (см. подробнее § 24). Участок $BC$, на котором $(\partial P/\partial V)_T > 0$, соответствует абсолютно неустойчивым состояниям вещества и ни при каких условиях осуществлен быть не может (см. § 22). С ростом температуры область горбов и впадин на изотерме Ван-дер-Ваальса уменьшается (рис. 17) и при температуре $T_к$ (критическая температура) превращается в точку перегиба. В этой точке (критическая точка) имеем

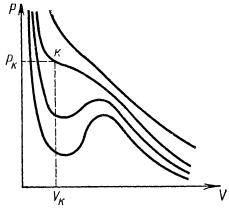


Рис. 17.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_к} = 0, \qquad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_к} = 0. \tag{12.2}$$

Из уравнений (12.1) и (12.2) можно найти все три параметра критической точки — критическую температуру $T_к$, критическое

давление $P_к$ и критический объем $V_к$:

$$T_к = \frac{8a}{27Rb}, \qquad P_к = \frac{a}{27b^2}, \qquad V_к = 3b. \tag{12.3}$$

При температурах более высоких, чем критическая, изотермы Ван-дер-Ваальса изображают состояния однофазной системы, причем чем выше температура, тем ближе эти изотермы к изотермам идеального газа $PV = \text{const}$.

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

Согласно (11.18)

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

откуда с помощью (12.1) находим

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{R}{V-b} dV. \tag{12.4}$$

Как мы видели в предыдущем параграфе, $C_V$ для газа Ван-дер-Ваальса не зависит от объема: $C_V = C_V(T)$. Поэтому в (12.4) оба слагаемых — полные дифференциалы, и, интегрируя, получаем

$$S = \int \frac{C_V(T)\,dT}{T} + R \ln (V-b) + S_0. \tag{12.5}$$

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

$$S - S_0 = C_V \ln \left(\frac{T}{T_0}\right) + R \ln \left(\frac{V-b}{V_0-b}\right). \tag{12.6}$$

Найдем внутреннюю энергию газа Ван-дер-Ваальса. С помощью (12.1) и (12.4) получаем

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

Интегрируя, находим

$$U = \int C_V(T)\,dT - \frac{a}{V} + \text{const} \tag{12.7}$$

и при $C_V = \text{const}$

$$U - U_0 = C_V(T - T_0) - \frac{a}{V} + \frac{a}{V_0}. \tag{12.8}$$

Найдем разность $C_P - C_V$ для газа Ван-дер-Ваальса. Согласно формуле (11.11) имеем

$$C_P - C_V = -T \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2 = T \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}$$

и, находя с помощью (12.1) производные в числителе и знаменателе этого выражения, получим

$$C_P - C_V = R\frac{P+\frac{a}{V^2}}{P-\frac{a}{V^2}+\frac{2ab}{V^3}}. \tag{12.9}$$

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

$$C_P - C_V \approx R\left(1+\frac{2a}{PV^2}\right) \approx R\left(1+\frac{2a}{RTV}\right). \tag{12.10}$$

Найдем, наконец, изменение температуры при адиабатическом расширении газа в зависимости от давления. Имеем согласно (11.13) и (12.1)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \frac{T}{C_P}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{RT}{C_P\left(P-\frac{a}{V^2}+\frac{2ab}{V^3}\right)} \approx \frac{RT}{PC_P}\left(1+\frac{a}{PV^2}\right). \tag{12.11}$$

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

## § 13. Методы охлаждения газов. Процессы Гей-Люссака и Джоуля—Томсона

Как видно из формулы (12.11), обратимое адиабатическое расширение газа может быть использовано как способ его охлаждения. Однако медленное (обратимое) расширение газа в условиях адиабатической изоляции не представляет собой технически удобный прием получения низких температур. Рассмотрим в связи с этим еще два эксперимента.

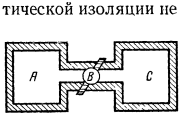


Рис. 18.

Первый из этих экспериментов был поставлен Гей-Люссаком. Газ из сосуда $A$ (рис. 18) в результате открывания крана $B$ вырывается в сосуд $C$ (который первоначально был откачан), причем весь процесс происходит в условиях теплоизоляции. По прошествии некоторого времени (большего, чем время релаксации давления, но меньшего характерного времени теплопроводности сквозь теплоизолирующие стенки) в сосудах установится термодинамическое равновесие и может быть измерено изменение температуры $T_2 - T_1$. В опытах Гей-Люссака в пределах погрешности опыта оказалось, что $T_2 = T_1$. Легко видеть, что отсюда следует независимость внутренней энергии от объема. Действительно, поскольку процесс Гей-Люссака адиабатический и протекает без со-

вершения работы против внешних сил (газ расширяется в пустоту), то внутренняя энергия остается постоянной:

$$U(V_1,\ T_1) = U(V_2,\ T_2). \tag{13.1}$$

Отсюда, благодаря тому, что $T_1 = T_2$, приходим к выводу о независимости внутренней энергии от объема. Посмотрим, каким изменением температуры должен на самом деле сопровождаться процесс Гей-Люссака в реальном газе. Заметим прежде всего, что этот процесс является *необратимым* адиабатическим процессом и, строго говоря, лежит вне рамок развитых до сих пор представлений. В частности, мы не можем утверждать, что в процессе Гей-Люссака энтропия остается постоянной: как мы увидим несколько позже в § 21, при необратимых адиабатических процессах энтропия возрастает. Мы можем, однако, расширить круг решаемых нами задач и включить в него процесс Гей-Люссака с помощью следующего, часто используемого в термодинамике, рассуждения. Поскольку нас интересует только конечное равновесное состояние газа после расширения его до объема $V_2$, *заменим мысленно необратимый процесс Гей-Люссака воображаемым обратимым процессом, ведущим к тому же конечному состоянию.* Мы можем себе мыслить этот процесс, как бесконечно медленное расширение газа до объема $V_2$, протекающее при постоянной внутренней энергии $U$. (Этот воображаемый процесс, конечно, не будет ни адиабатическим, ни изоэнтропическим. Напротив, как мы убедимся в § 21, он должен сопровождаться подводом к газу некоторого количества тепла.)

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

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

Пользуясь формулой (11.12), имеем окончательно

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

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

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

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

Из этой формулы видно, что для реального газа процесс Гей-Люссака должен сопровождаться охлаждением, правда, небольшим, так

как поправка $a/V^2$ в уравнении Ван-дер-Ваальса мала по сравнению с давлением $P$ и понижение температуры $-\frac{a}{V^2C_V}\Delta V$ мало по сравнению с $T$. Поэтому в опытах Гей-Люссака, связанных с большими погрешностями (так как теплоемкость стенок сосуда велика по сравнению с теплоемкостью газа), такие малые изменения температуры не могли быть зафиксированы.

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

$$W = U + PV. \tag{13.3}$$

Ее дифференциал равен

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

или

$$dW = T\,dS + V\,dP, \tag{13.4}$$

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

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

Рассмотрим теперь процесс, называемый процессом Джоуля — Томсона, идеальная схема которого изображена на рис. 19. Газ в теплоизолированной трубе продавливается с помощью поршня сквозь пористую перегородку. Слева и справа от перегородки поддерживается с помощью поршней постоянное давление $P_1$ и $P_2$ ($P_1 > P_2$), так что весь процесс является стационарным. (В реальных производственных условиях процесс Джоуля — Томсона осуществляется несколько иначе — роль поршней выполняет компрессор, создающий перепад давлений и стационарный поток газа, а роль пористой перегородки — вентиль).

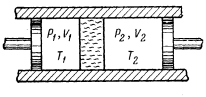


Рис. 19.

Докажем, что процесс Джоуля — Томсона происходит при постоянном теплосодержании (*изоэнтальпический процесс*). Пусть некоторое количество газа, занимавшее слева от перегородки объем $V_1$, занимает после продавливания справа от перегородки объем $V_2$. Изменение внутренней энергии газа $U_2 - U_1$ равно работе, произведенной над газом $P_1V_1 - P_2V_2$, откуда

$$U_2 - U_1 = P_1V_1 - P_2V_2, \qquad W_2 = W_1. \tag{13.6}$$

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

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

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

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

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

Пользуясь формулой (11.13), получим окончательно

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

В случае идеального газа получаем $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_W = 0$, т. е. эффект Джоуля — Томсона отсутствует.

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

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

тогда получаем

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

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

Рассмотрим поведение газа, подчиняющегося уравнению Ван-дер-Ваальса

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

В этом случае

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

и

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

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

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

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

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

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

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

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

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

откуда

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

и температура инверсии равна

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

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

$$T_i = 3T_к\left[1 \pm \frac{1}{2}\sqrt{1 - \frac{P}{9P_к}}\right]^2. \tag{13.14}$$

Мы видим, что при $P < 9P_к$ существует две точки инверсии: верхняя $\overline{T_i}$ и нижняя $\underline{T_i}$, разница между которыми уменьшается с ростом давления; при $P = 9P_к$ обе точки инверсии сливаются в одну $\overline{T_i} = 3T_к$. Наоборот, при $P \to 0$ имеем $\overline{T_i} \to \frac{27}{4}T_к$; $\underline{T_i} \to \frac{3}{4}T_к$. Для большинства газов нижняя точка инверсии находится в области жидкого состояния. На плоскости $(P, T)$ кривая инверсии имеет куполообразную форму, изображенную на рис. 20. Область положительного эффекта лежит внутри кривой. (Это видно хотя бы из того, что согласно формуле (13.9) при $T \to \infty$ и фиксированном $V$, $\lambda$ становится отрицательной.) Для большинства газов (за исключением водорода и гелия) верхние температуры инверсии велики по

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

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

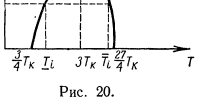


Рис. 20.

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

Мы рассматривали до сих пор дифференциальный эффект Джоуля — Томсона, имеющий место при бесконечно малых перепадах давлений. Представляющий технический интерес интегральный эффект определяется формулой

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

В реальных условиях величина $T_1$ фиксирована выбором метода предварительного охлаждения газа, а величина $P_2$ приблизительно совпадает с атмосферным давлением. Найдем, при каком выборе начального давления $P_1$ эффект будет максимальным. Дифференцируя (13.15) по $P_1$, найдем

$$\left(\frac{\partial T_2}{\partial P}\right)_W = 0 \text{ при } P = P_1, \quad T = T_1,$$

но это есть условие того, что начальное состояние лежит на кривой инверсии для дифференциального эффекта Джоуля — Томсона, и, следовательно, выбрав температуру $T_1$ предварительного охлаждения, мы по кривой инверсии находим оптимальное начальное давление.

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

## § 14. Термодинамика стержней

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

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

$$\delta A = -f\,dl. \tag{14.1}$$

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

$$P \to -f, \quad V \to l. \tag{14.2}$$

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

$$dU(S,\ l) = T\,dS + f\,dl \tag{14.3}$$

или с помощью якобиана

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

В термодинамике стержней уравнение состояния, которое для газов записывалось в виде $P = P(V,\ T)$, будет, очевидно, представлять собой соотношение вида $f = f(l,\ T)$. Явный вид этого соотношения в области больших деформаций и в широких температурных интервалах достаточно сложен и может быть найден только эмпирически. Однако в довольно широких интервалах температур, далеких от точки плавления, и в области небольших (упругих) деформаций мы можем воспользоваться формулами

$$l(T,\ 0) = l(0,\ 0)(1 + \alpha T), \quad f = \text{const} = 0, \tag{14.5}$$

где $\alpha$ — коэффициент линейного температурного расширения стержня, зависящий только от материала стержня, но не от его длины и температуры, и

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

где $E$ — модуль Юнга, зависящий от материала стержня и слабо зависящий от температуры, и $\sigma$ — площадь поперечного сечения стержня (закон Гука).

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

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

где $l_0 = l(0, 0)$.

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

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

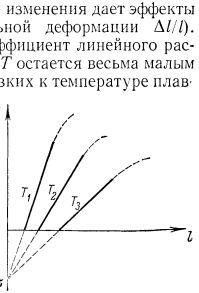


Рис. 21.

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

Таким образом, на плоскости ($f$, $l$) изотермы идеального стержня имеют вид, изображенный на рис. 21. Пунктирные части кривых — изотермы вне области упругих деформаций, где модуль Юнга становится зависящим от деформации и уменьшается по сравнению со своим значением в упругой области.

Найдем теперь важнейшие термодинамические функции идеального стержня и прежде всего его энтропию. Для этого воспользуемся формулой $(\partial S/\partial l)_T = -(\partial f/\partial T)_l$, которая получается из формулы (11.18) стандартной заменой (14.2), тогда

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

На основании уравнения состояния (14.8) находим

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

откуда

$$dS = \frac{C_l\, dT}{T} + \frac{\alpha E \sigma l\, dl}{l_0}. \tag{14.10}$$

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

Доказательство этого утверждения может быть получено путем замены $P \to -f$, $V \to l$ в формуле (11.9):

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

Интегрируя теперь равенство (14.10), найдем

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

Зависимость $C_l$ от температуры, как мы уже упоминали в связи с газами (относительно $C_V$), не может быть найдена в пределах термодинамики и находится в статистической физике. В § 38 мы убедимся, что для целого ряда тел при не слишком низких температурах $C_l$ постоянна и составляет около 6 *кал/град·моль* (закон Дюлонга и Пти). Для таких (совершенных) стержней формула (14.11) приобретает вид

$$S - S^* = C_l \ln \frac{T}{T^*} + \frac{\alpha E \sigma (l^2 - (l^*)^2)}{2l_0}, \tag{14.12}$$

где $l^*$, $T^*$, $S^*$ — параметры некоторого произвольного состояния.

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

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

и

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

или для совершенных стержней

$$U - U^* = C_l (T - T^*) + \frac{[E\sigma (l - l_0)^2 - (l^* - l_0)^2]}{2l_0}. \tag{14.14}$$

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

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

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

Так же, как и в случае газов, только три из этих коэффициентов являются независимыми. В термодинамике стержней удобно в качестве основных трех коэффициентов выбрать $(\partial l/\partial T)_f$, $(\partial f/\partial l)_T$ и $(\partial S/\partial T)_f = C_f/T$. Первые два из этих коэффициентов, с одной стороны, легко могут быть измерены и, с другой стороны, определяются уравнением состояния стержня.

В частности, для идеальных стержней имеем

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

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

Теплоемкость $C_f$ для стержней измеряется легче, чем $C_l$. Найдем разность $C_f - C_l$ для идеальных стержней. Проводя стандартную замену $P \to -f$, $V \to l$ в формуле (11.11), получим

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

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

$$C_f - C_l = \alpha^2 T E\sigma l_0, \tag{14.19}$$

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

Выразим в качестве иллюстрации коэффициент $(\partial T/\partial f)_S$, характеризующий изменение температуры при адиабатическом растяжении стержня, через легко измеримые величины. Пользуясь формулой (11.13) и проводя стандартную замену $P \to -f$, $V \to l$, получим

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

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

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

## § 15. Термодинамика парамагнетиков

Мы будем рассматривать в этом параграфе парамагнетики: вещества, которые намагничиваются только в присутствии внешнего поля и для которых направление намагничения совпадает с направлением внешнего поля. Мы могли бы построить термодинамику парамагнетиков чисто феноменологическим путем, не прибегая к атомно-молекулярным моделям, взяв из статистической физики только вид уравнения состояния. Мы, однако, предпочтем такому чисто феноменологическому описанию качественное рассмотрение молекулярной модели парамагнетика, так как оно позволяет предвидеть важные свойства уравнения состояния (насыщение или предельное намагничение), не пользуясь его явным видом.

С молекулярной точки зрения парамагнетик представляет собой вещество, каждая молекула которого имеет постоянный магнитный момент. В отсутствие внешнего поля ориентация магнитных моментов отдельных молекул хаотична и в среднем сумма магнитных моментов равна нулю. Включение магнитного поля с напряженностью $\boldsymbol{H}$ приводит к преимущественной ориентации магнитных диполей по направлению поля и к возникновению отличного нуля магнитного момента парамагнетика $\boldsymbol{M}$. Эта величина носит название вектора намагничения (или для краткости просто намагничения). Мы будем считать, так же как и в случае газов, что мы имеем дело с одной грамм-молекулой магнетика, и величину $\boldsymbol{M}$ будем считать молярным намагничением. С ростом напряженности поля $\boldsymbol{H}$ и с уменьшением интенсивности теплового движения (с уменьшением $T$) степень ориентации элементарных магнитных диполей увеличивается. Имеется эффект насыщения (предельного намагничения)

$$\lim_{H \to \infty} M = M_0.$$

Каждому фиксированному значению напряженности поля $\boldsymbol{H}$ и заданной температуре $T$ соответствует промежуточное значение намаг-

ничения между $M = 0$ и $M = M_0$. Работа намагничивания при изменении вектора намагничения на $d\boldsymbol{M}$ равна, как известно из электродинамики,

$$\delta A = -\boldsymbol{H}\, d\boldsymbol{M} = -H\, dM. \tag{15.1}$$

(Мы ограничиваемся рассмотрением изотропных парамагнетиков, для которых направление намагничения $\boldsymbol{M}$ совпадает с направлением внешнего поля $\boldsymbol{H}$, и поэтому $\boldsymbol{H}\, d\boldsymbol{M} = H\, dM$.) Знак минус в (15.1) указывает (так же, как в случае стержней), что работа при $dM > 0$ совершается внешним полем. Таким образом, между параметрами термодинамики газов и термодинамики магнетиков существует соответствие

$$P \to -H, \quad V \to M. \tag{15.2}$$

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

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

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

Если $U = U(T)$, то $dU/T$ — полный дифференциал. Тогда и член $(P/T)\, dV$ является полным дифференциалом. Последнее возможно только, если $V$ есть функция $P/T$.

Идеальный газ является частным случаем газов, уравнения состояния которых имеют вид $V = f(P/T)$.

Если отвлечься от механических переменных $P$ и $V$ (считать $V = \text{const}$), то основное термодинамическое тождество для магнетика запишется в виде

$$dU = T\, dS + H\, dM \tag{15.3}$$

или

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(H, M)} = -1. \tag{15.4}$$

По аналогии с идеальным газом предположим, что для парамагнетиков также $U = U(T)$ (идеальный парамагнетик). Отсюда немедленно следует $M = f(H/T)$. Запишем это уравнение состояния идеального парамагнетика в безразмерной форме, вводя в качестве аргумента отношение $M_0 H/RT$ ($M_0$ — предельное намагничение):

$$\frac{M}{M_0} = L\left(\frac{M_0 H}{RT}\right). \tag{15.5}$$

Аналитический вид функции $L(x)$ может быть найден только методами статистической физики. Мы будем называть ее *обобщенной функцией Ланжевена* (или для краткости просто функцией

Ланжевена), и по своему физическому смыслу она представляет собой степень ориентации элементарных магнитных моментов. Мы увидим в дальнейшем (§ 56 гл. VI), что существует несколько различных функций $L(x)$ — классическая функция Ланжевена и ряд квантовых функций Ланжевена. По этой причине мы не будем пользоваться явным видом функции $L(x)$, тем более, что для получения большинства физических результатов существенны только следующие качественные свойства всех функций $L(x)$: при $x = M_0H/RT \gg 1$ (сильные поля и низкие температуры) имеет место эффект насыщения и $L(x) \to 1$ при $x \to \infty$. Наоборот, при $x \ll 1$ (слабые поля и высокие температуры) степень ориентации магнитных моментов мала и $L(x) \ll 1$. Тангенс угла наклона кривой Ланжевена при $x = 0$ отличен от нуля: $L'(0) \neq 0$, и разложение функции $L(x)$ при малых $x$ начинается с члена, пропорционального $x$:

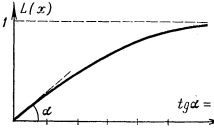


Рис. 22.

$$L(x) \approx L'(0)\,x \quad \text{при} \quad x \ll 1. \tag{15.6}$$

Наконец, и функция Ланжевена и ее производная $L'(x)$ монотонны ($L(x)$ монотонно возрастает, а $L'(x)$ монотонно убывает), так что качественно кривая Ланжевена имеет вид, изображенный на рис. 22.

При достижимых в настоящее время магнитных полях почти всегда (за исключением области температур, очень близких к 0° К) имеет место случай $M_0H/RT \ll 1$ и

$$M = M_0 L\left(\frac{M_0 H}{RT}\right) = \frac{M_0^2 L'(0)}{RT} H = \varkappa H, \tag{15.7}$$

где величина $\varkappa = M_0^2 L'(0)/RT$ называется магнитной восприимчивостью вещества, и формула (15.7) выражает закон Кюри, согласно которому магнитная восприимчивость парамагнетика обратно пропорциональна температуре. Найдем энтропию парамагнетика как функцию $T$ и $M$. Имеем

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

Из уравнения (15.5) находим

$$\frac{dM}{M_0} = L'\left(\frac{M_0 H}{RT}\right) \frac{M_0\,(T\,dH - H\,dT)}{RT^2}, \tag{15.8}$$

откуда следует при $M = \text{const}$

$$\frac{H}{T} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_M \tag{15.9}$$

и, следовательно,

$$dS = \frac{C_M\, dT}{T} - \frac{H}{T}\, dM. \tag{15.10}$$

Мы можем (в принципе) разрешить уравнение (15.5) относительно $H/T$:

$$\frac{H}{T} = \frac{R}{M_0}\tilde{L}\left(\frac{M}{M_0}\right), \tag{15.11}$$

где $\tilde{L}$ есть функция, обратная функции Ланжевена. (Заметим, что функция $\tilde{L}$ не может быть найдена аналитически.) Поэтому уравнение (15.10) может быть записано в виде

$$dS = \frac{C_M dT}{T} - \frac{R}{M_0}\tilde{L}\left(\frac{M}{M_0}\right) dM. \tag{15.12}$$

Из (15.11) видно, что для идеальных парамагнетиков $H$ есть линейная функция температуры, подобно тому, как для идеальных стержней $f$ есть линейная функция температуры и для идеального газа и газа Ван-дер-Ваальса $P$ есть линейная функция температуры. Отсюда немедленно следует, что для идеальных парамагнетиков теплоемкость $C_M$ не зависит от $M$ (так же, как $C_l$ для идеальных стержней не зависит от $l$ и $C_V$ для идеального и реальных газов — от $V$). Доказательство может быть получено читателем путем замены $P \to -H$, $V \to M$ в формуле (11.9).

Таким образом, в уравнении (15.12) оба слагаемых в правой части — полные дифференциалы, и оно в принципе может быть проинтегрировано

$$S = \int \frac{C_M(T)\, dT}{T} - \frac{R}{M_0}\int \tilde{L}\left(\frac{M}{M_0}\right) dM + \text{const}. \tag{15.13}$$

Вдали от насыщения, пользуясь уравнением (15.7), имеем

$$dS = \frac{C_M dT}{T} - \frac{RM\, dM}{M_0^2 L'(0)}$$

и

$$S = \int \frac{C_M(T)\, dT}{T} - \frac{RM^2}{2L'(0)\, M_0^2} + \text{const} \tag{15.14}$$

или для совершенного парамагнетика ($C_M = \text{const}$)

$$S - S^* = C_M \ln\left(\frac{T}{T^*}\right) - \frac{R\,[M^2 - (M^*)^2]}{2L'(0)\, M_0^2}, \tag{15.15}$$

$S^*$, $T^*$, $M^*$ — параметры некоторого произвольного состояния.

Внутренняя энергия идеального парамагнетика зависит только от температуры и в силу формулы $(\partial U/\partial T)_M = C_M$ равна

$$U = \int C_M(T)\, dT \tag{15.16}$$

или для совершенного парамагнетика

$$U - U^* = C_M (T - T^*). \tag{15.17}$$

Мы могли бы так же, как и в случае стержней и газов, выписать таблицу из 12 термодинамических коэффициентов и выразить их через любые три коэффициента. В случае парамагнетиков удобно в качестве двух независимых коэффициентов выбрать величины $(\partial M/\partial T)_H$, $(\partial M/\partial H)_T$, определяемые из уравнения состояния:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H = -\frac{M_0^2 H}{RT^2} L'\left(\frac{M_0 H}{RT}\right), \tag{15.18}$$

$$\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T = \frac{M_0^2}{RT} L'\left(\frac{M_0 H}{RT}\right), \tag{15.19}$$

а в качестве третьего независимого коэффициента — теплоемкость $C_H = T\,(\partial S/\partial T)_H$.

Найдем разность теплоемкостей $C_H - C_M$. С помощью стандартной замены (15.2) в формуле (11.11) получаем

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

и, подставляя значения (15.18) и (15.19), найдем

$$C_H - C_M = R\left(\frac{M_0 H}{RT}\right)^2 L'\left(\frac{M_0 H}{RT}\right). \tag{15.20}$$

Вдали от точки насыщения $M_0 H/RT \ll 1$, и последнее уравнение принимает вид

$$C_H - C_M = RL'(0)\left(\frac{M_0 H}{RT}\right)^2 \ll R. \tag{15.21}$$

Следовательно, разница между $C_H$ и $C_M$ становится весьма малой (так же, как и разница между $C_f$ и $C_l$ в термодинамике стержней).

Найдем в качестве иллюстрации коэффициент $(\partial T/\partial H)_S$, описывающий изменение температуры при адиабатическом размагничивании (намагничивании) образца. С помощью стандартной замены (15.2) $P \to -H$, $V \to M$ в формуле (11.13) получим, учитывая (15.18),

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

При низких температурах, как мы убедимся в § 38, теплоемкость твердых тел пропорциональна $T^3$, т. е. $C_H = \gamma T^3$. Если образец далек от насыщения, то $L'(M_0 H/RT) \approx L'(0)$ и

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S \approx \frac{M_0^2 L'(0)\, H}{R\gamma T^4}. \tag{15.22}$$

Так как $(\partial T/\partial H)_S > 0$, то адиабатическое выключение поля приводит к охлаждению образцов. В силу того, что $(\partial T/\partial H)_S \sim T^{-4}$, этот метод получения низких температур становится особенно эффективным, если исходная температура уже низка. Поэтому вплоть до последних лет метод адиабатического размагничивания является наиболее действенным методом получения сверхнизких температур. Заметим, однако, что замена $L'(M_0H/RT)$ на $L'(0)$ становится незаконной при сверхнизких температурах. Более того, при $T \to 0°$ K производная $L'(M_0H/RT)$ стремится к нулю и, следовательно, метод магнитного охлаждения становится неэффективным (равно как и любые другие методы охлаждения, как это следует из теоремы Нернста (§ 39)).

## § 16. Термодинамика излучения

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

$$\int_0^\infty \rho(\nu, T)\,d\nu = u(T). \tag{16.1}$$

Внутренняя энергия излучения связана с объемной плотностью соотношением

$$U = u(T)\,V. \tag{16.2}$$

Заметим, что малое отверстие в стенке полости с хорошей точностью представляет собой абсолютно черное тело, так как излучение, падающее извне на это отверстие, будет частично поглощаться при каждом падении на внутренние стенки полости и практически нацело поглотится, прежде чем когда-либо выйдет из отверстия. В связи с этим равновесное излучение в полости принято называть *абсолютно черным излучением*.

Легко видеть, что спектральная (и объемная) плотность энергии черного излучения не зависит от свойств стенок полости

и представляет собой универсальную функцию частоты и температуры (объемная плотность — только температуры).

Действительно, если бы две такие полости с разными материалами стенок, но одинаковой температурой имели бы, хотя бы для одной частоты $\nu$, разные спектральные плотности, то, соединив их световодом с фильтром, пропускающим свет только частоты $\nu$, мы получили бы поток энергии от одной полости к другой при равенстве температур, а затем от полости с более низкой температурой к полости с более высокой температурой, что запрещено принципами термодинамики (см. § 10).

Если рассматривать излучение, как газ фотонов, то тот факт, что плотность энергии $u(T)$ зависит только от температуры, но не от объема, делает фотонный газ похожим на насыщенный пар. Действительно, при опускании поршня над паром часть его молекул переходит в жидкую фазу, и при неизменной температуре плотность энергии (или энергия, приходящаяся на 1 молекулу) остается неизменной. Аналогично этому можно ожидать, что при сжатии фотонного газа с помощью поршня часть фотонов поглощается стенками полости и поршнем, и плотность энергии остается неизменной. Из наглядных соображений следует поэтому ожидать, что *фотонный газ так же, как и насыщенный пар, не пружинит, т. е. давление фотонного газа, подобно давлению насыщенного пара, не зависит от объема* (зависит только от температуры).

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

Это уравнение будет нами доказано в § 37 в рамках представления об излучении, как о фотонном газе. Оно может быть также получено, исходя из уравнений классической электродинамики Максвелла, и заключается в том, что давление светового излучения, падающего изотропно (под всевозможными углами) на любую поверхность, равно одной трети объемной плотности энергии (и, следовательно, зависит только от температуры)

$$P = \frac{1}{3} u(T). \tag{16.3}$$

Найдем, пользуясь уравнением состояния, выражение для энтропии излучения, как функции температуры и объема. На основании формул (16.2) и (16.3)

$$dS = \frac{dU + P\,dV}{T} = \frac{V}{T}\frac{du}{dT}\,dT + \frac{4}{3}\frac{u}{T}\,dV. \tag{16.4}$$

Условием того, что правая часть есть полный дифференциал, является равенство

$$\frac{1}{T}\frac{du}{dT} = \frac{4}{3}\frac{d}{dT}\left(\frac{u}{T}\right),$$

или

$$\frac{du}{u} = 4\,\frac{dT}{T}.$$

Интегрируя, получаем отсюда

$$u = aT^4. \tag{16.5}$$

Эта формула выражает известный закон Стефана — Больцмана для объемной плотности энергии излучения. Численное значение величины $a$ в (16.5) не может быть найдено методами термодинамики. Мы убедимся в части II, что статистическая физика позволяет найти численное значение $a$.

Подставляя значение (16.5) в (16.4) и интегрируя, найдем энтропию черного излучения

$$\begin{gathered} dS = 4aT^2V\,dT + \frac{4}{3}aT^3\,dV, \\ S = \frac{4}{3}aT^3V + \text{const}. \end{gathered} \tag{16.6}$$

Таким образом, уравнение адиабаты для равновесного излучения имеет вид

$$T^3V = \text{const}. \tag{16.7}$$

С помощью (16.6) можно найти теплоемкость

$$C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = 4aT^3V. \tag{16.8}$$

Теплоемкость при постоянном давлении, очевидно, не имеет смысла (так как $P = P(T)$) и формально

$$C_P = \left(\frac{\delta Q}{\delta T}\right)_P = \infty.$$

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

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

С точки зрения классической физики в формулу, определяющую спектральную плотность энергии $\rho(\nu, T)$, могут входить величины $\nu$, $T$ и две универсальные постоянные: скорость света в вакууме $c$ и газовая постоянная $R$. Удобно, впрочем, ввести вместо газовой постоянной связанную с ней *постоянную Больцмана* $k = R/N_A$, где $N_A$ — число Авогадро (число молекул в моле). Если принять

в качестве основных величин энергию (размерность $\varepsilon$), длину (размерность $\lambda$), время (размерность $\tau$) и температуру (размерность $\theta$), то величины $\rho(\nu, T)$, $\nu$, $T$, $c$, $k$ имеют размерности

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

Положим, что $\rho(\nu, T)$ с точностью до численного множителя $\Lambda$ есть произведение неких степеней $\nu$, $T$, $c$, $k$:

$$\rho(\nu, T) = \Lambda\nu^m T^n c^p k^q. \tag{16.9}$$

Приравнивая размерности основных величин в левой и правой части последнего равенства, получим

$$m = 2, \quad n = 1, \quad p = -3, \quad q = 1,$$

и, следовательно, искомая зависимость имеет вид

$$\rho(\nu, T) = \Lambda \frac{kT}{c^3}\nu^2. \tag{16.10}$$

В § 37 мы увидим, что к точно такому же результату приводит классическая статистическая физика, причем оставшийся неопределенный множитель $\Lambda$ оказывается равным $8\pi$. Закон, выражаемый формулой (16.10), носит название *закона Релея — Джинса* и хорошо согласуется с опытом при малых частотах излучения; однако при больших частотах формула Релея — Джинса резко расходится с опытными данными, указывающими на то, что $\rho(\nu, T)$ как функция частоты имеет максимум при некоторой частоте и дальше с ростом частоты убывает. Закон Релея — Джинса, содержащий утверждение о неограниченном росте $\rho(\nu, T)$ с ростом частоты $\nu$, приводит к абсурдному выводу о том, что объемная плотность энергии в равновесном состоянии бесконечно велика $\left(\int_0^\infty \rho(\nu, T)\,d\nu\right.$ расходится) — парадокс, который в истории физики получил название *ультрафиолетовой катастрофы*. Чтобы избежать этого парадокса и получить осмысленный результат, приходится выйти за рамки классической физики и допустить, что существует еще одна универсальная постоянная $h$, не фигурирующая в классических законах, и что она входит в определение $\rho(\nu, T)$. Это значит, что безразмерный множитель $\Lambda$ не является постоянной величиной, а зависит на самом деле от некоторой комбинации новой постоянной и величин $\nu$ и $T$. Мы можем, не нарушая общности, считать при этом, что в эту комбинацию частота $\nu$ входит в первой степени (в противном случае мы возвели бы весь аргумент функции в подходящую степень, чтобы сделать показатель степени при $\nu$ равным единице), а температура $T$ в некоторой степени $r$.

Коэффициент при $\nu$ обозначим через $h/k$. Тогда получим

$$\Lambda = \Lambda\left(\frac{h\nu T^r}{k}\right), \quad \rho(\nu, T) = \Lambda\left(\frac{h\nu T^r}{k}\right)\frac{kT}{c^3}\nu^2. \tag{16.11}$$

Определим теперь показатель $r$ требованием, чтобы для $u(T)$ выполнялся закон Стефана — Больцмана. Имеем из (16.1)

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

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

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

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

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

$$\rho(\nu, T) = \frac{kT}{c^3}\nu^2 \Lambda\left(\frac{h\nu}{kT}\right). \tag{16.12}$$

Утверждение, содержащееся в (16.12), называется *законом Вина*.

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

Умножая числитель и знаменатель выражения (16.12) на $\nu$, запишем закон Вина в более распространенной форме

$$\rho(\nu, T) = \nu^3 f\left(\frac{\nu}{T}\right). \tag{16.13}$$

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

Закон Вина позволяет установить важное правило, определяющее положение максимума излучаемой энергии в спектре черного излучения. Определим положение максимума $\rho(\nu, T)$. Дифференцируя (16.12) по $\nu$ и приравнивая производную нулю, получим

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

при $\nu = \nu_m$.

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

$$2\Lambda(z) + z\Lambda'(z) = 0. \tag{16.14}$$

Из эксперимента известно, что на кривой, изображающей зависимость $\rho(\nu, T)$ от частоты при фиксированной температуре, есть лишь один максимум и, следовательно, уравнение (16.14) имеет только один положительный корень $z = b$, т. е.

$$\frac{h\nu_m}{kT} = b \tag{16.15}$$

— мы получили *закон смещения Вина,* который показывает, что с ростом температуры излучающего тела максимум энергии смещается в высокочастотную часть спектра и наоборот.

Подставляя (16.15) в (16.12), получим значение $\rho(\nu, T)$ в максимуме

$$\rho(\nu_m, T) = AT^3, \tag{16.16}$$

где $A = \frac{k^3 b^2}{c^3 h^2} \Lambda(b)$ — постоянная.

Значения $\rho(\nu_m, T)$ пропорциональны кубу абсолютной температуры.

Подчеркнем еще раз, что установление закона Вина представляет собой границу того, что может дать термодинамический метод в теории излучения. Точный вид функции $\Lambda(h\nu/kT)$, а следовательно, и численное значение постоянной $b$ в законе смещения и постоянной $a$ в законе Стефана — Больцмана методами термодинамики найдены быть не могут, и эта задача остается на долю статистического метода.

## § 17. Термодинамика воды

У читателя, прочитавшего предшествующие параграфы, могло сложиться впечатление, что использование $(P, V)$-плоскости (в общем случае, плоскости обобщенная сила — обобщенная координата) и $(T, S)$-плоскости для термодинамического описания однородных систем является универсальным методом, а соотношение $\partial(T, S)/\partial(P, V) = 1$ всегда применимо для решения конкретных термодинамических задач. Мы рассмотрим теперь важный пример термодинамической системы, для которой калибровка абсолютной температуры и абсолютной энтропии $\partial(T, S)/\partial(P, V) = 1$ не может быть использована, а применение $(P, V)$- и $(T, S)$-плоскостей для описания термодинамических свойств весьма неудобно и является явно не адекватным физической сути проблемы.

Следует, однако, подчеркнуть, что речь идет о довольно редких исключениях, таких как вода и еще некоторые жидкости (а также некоторые твердые вещества), причем непригодность калибровки $\partial(T, S)/\partial(P, V) = 1$ относится лишь к небольшой части $(P, V)$-плоскости. Для подавляющего же большинства термодинамических систем упомянутый выше метод действительно всегда пригоден для исследования термодинамических свойств.

Большинство термодинамических формул, полученных в §§ 1—11, справедливы не только для газов, но и для жидкостей. Однако в случае жидкостей значительно труднее извлечь из общих термодинамических формул конкретные результаты, поскольку не существует универсального уравнения состояния, пригодного для всех жидкостей (в противоположность идеальным газам, для которых справедливо уравнение $PV = RT$, и реальным газам, свойства которых приближенно описываются уравнением Ван-дер-Ваальса). Для жидкостей можно лишь качественно указать некоторые общие их свойства (например, то, что их сжимаемость по сравнению с газами очень мала), в то время как остальные свойства жидкостей весьма индивидуальны и описываются чаще всего эмпирическими соотношениями, различными для разных жидкостей.

Мы ограничимся качественным рассмотрением термодинамических свойств воды (и некоторых других жидкостей, например, иодистого серебра), для которых характерной чертой является так называемая тепловая аномалия — изобарический коэффициент теплового расширения при некоторой температуре $T_0$ меняет знак. Так, для воды производная $(\partial V/\partial T)_P$ положительна при $t > 4$ °C, отрицательна при $t < 4$ °C и равна нулю при $t = 4$ °C.

Для веществ с такой аномалией калибровка абсолютной энтропии и абсолютной температуры $\partial\,(T,\ S)/\partial\,(P,\ V) = 1$ становится невозможной в точках аномалии. Действительно, физическим принципом, справедливым для любых (однородных) физических систем, является основное термодинамическое тождество

$$dU = T\,dS - P\,dV,$$

объединяющее принцип температуры, принцип энтропии и принцип энергии. Условие полного дифференциала дает

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \tag{17.1}$$

или

$$\frac{\partial\,(T,\ S)}{\partial\,(V,\ S)} = \frac{\partial\,(P,\ V)}{\partial\,(V,\ S)}. \tag{17.2}$$

Однако для того, чтобы получить калибровку $\partial\,(T,\ S)/\partial\,(P,\ V) = 1$, следовало бы разделить последнее равенство на якобиан

$$\frac{\partial\,(P,\ V)}{\partial\,(V,\ S)} = \frac{\partial\,(P,\ V)}{\partial\,(P,\ T)}\,\frac{\partial\,(P,\ T)}{\partial\,(V,\ T)}\,\frac{\partial\,(V,\ T)}{\partial\,(V,\ S)} = \frac{T}{C_V}\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P,$$

обращающийся в нуль в точках аномалии. В связи с этим в этом параграфе не используется калибровка $\partial\,(T,\ S)/\partial\,(P,\ V) = 1$.

Рассмотрим термодинамические свойства воды на $(T,\ V)$-плоскости. Заметим, что якобиан преобразования от $(P,\ V)$- к $(T,\ V)$-

плоскости равен

$$\frac{\partial(P, V)}{\partial(T, V)} = \frac{\partial(P, V)}{\partial(P, T)} \frac{\partial(P, T)}{\partial(T, V)} = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \qquad (17.3)$$

и обращается в нуль на линии $L$ (рис. 23). Это делает особенно поучительным рассмотрение термодинамических свойств воды, так как в этой ситуации становится несправедливой теорема о взаимной однозначности соответствия между точками малых областей ($T$, $V$)- и ($P$, $V$)-плоскостей.

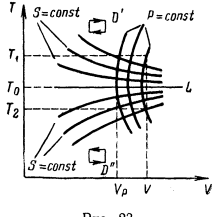


Рис. 23.

Найдем качественно вид изобар и адиабат на ($T$, $V$)-плоскости. Угловой коэффициент изобары на ($T$, $V$)-плоскости равен

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = \frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P};$$

он является положительным выше линии $L$, отрицательным ниже нее и обращается в $\pm\infty$ на самой линии $L$. Следовательно, изобары пересекают линию $L$ под прямым углом и сама линия $L$ является геометрическим местом точек, в которых объем при $P = \text{const}$ имеет минимальное значение $V_P$.

Обратимся теперь к рассмотрению адиабат на ($T$, $V$)-плоскости. Согласно (17.1) имеем для углового коэффициента адиабаты

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

$$= \frac{T}{C_V}\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \qquad (17.4)$$

Так как $(\partial P/\partial V)_T < 0$, то выше линии $L$ адиабаты имеют отрицательный наклон к оси объемов, ниже — положительный и, наконец, сама линия $L$, являясь адиабатой, одновременно является изотермой.

Рассмотрим теперь кажущийся парадокс, указанный Зоммерфельдом.

Умножая обе части (17.2) на якобиан $\partial(V, S)/\partial(T, P)$, получим

$$\frac{1}{T}\left(\frac{\delta Q}{\delta P}\right)_T = \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \qquad (17.5)$$

где $(\delta Q/\delta P)_T$ — тепло, которое нужно подвести или отвести при изменении давления на единицу, чтобы температура оставалась постоянной. Представим себе цикл Карно, в котором вода служит рабочим веществом, причем температура нагревателя выше 4 °C,

а температура холодильника ниже 4 °С. Тогда на участке изотермического расширения давление падает, $\delta P < 0$ и, с другой стороны, $(\partial V/\partial T)_P > 0$. Следовательно, согласно (17.5) $\delta Q > 0$ — тепло подводится к рабочему веществу. На участке изотермического сжатия давление растет, $\delta P > 0$, но $(\partial V/\partial T)_P < 0$. Следовательно, и на этом участке $\delta Q > 0$. Так как остальные процессы в цикле Карно адиабатические, то мы получили машину, которая все подведенное тепло трансформирует в работу, т. е. вечный двигатель второго рода, что запрещено законами термодинамики. Разрешение «парадокса» следует немедленно из рассмотрения рис. 23. Как видно из него, не существует адиабат, соединяющих изотермы, лежащие выше изотермы $L$ и ниже изотермы $L$, и, следовательно, цикл Карно с температурой нагревателя $T_1 > T_0$ и температурой холодильника $T_2 < T_0$ невозможен.

Рассмотрим теперь термодинамическое поведение воды на ($P$, $V$)-плоскости.

Изотерма-адиабата $L$ изображается на ($P$, $V$)-плоскости круто спадающей (благодаря малой сжимаемости) кривой $L'$, делящей ($P$, $V$)-плоскость на две части — $I$ и $II$ (рис. 24). Легко видеть, что область $I$ представляет собой нефизическую область: точкам этой области не соответствуют никакие реально существующие состояния жидкой воды. Это следует из того, что, как видно на рис. 23, при каждом фиксированном давлении $P$ существует минимальный объем $V_P$, соответствующий точке пересечения изобары $P = \text{const}$ с изотермой $L$.



Рис. 24.

Наоборот, каждой точке области $II$ соответствуют два различных физических состояния. Действительно, из рис. 23 видно, что каждая изохора пересекается с изобарой в двух точках, имеющих разные ординаты $T_1$ и $T_2$, и, следовательно, две разные точки ($T$, $V$)-плоскости переходят в одну и ту же точку ($P$, $V$)-плоскости, лежащую в области $II$.

Отметим одно любопытное свойство этого двузначного соответствия. Если рассмотреть на ($P$, $V$)-плоскости в двукратно вырожденной области $II$ не точку, а малый круговой процесс, то ему соответствуют два разных круговых процесса на ($T$, $V$)-плоскости — один, лежащий выше, и другой, лежащий ниже линии $L$. Покажем, что эти два цикла на ($T$, $V$)-плоскости имеют противоположные направления обхода.

Рассмотрим в области $II$ ($P$, $V$)-плоскости малый круговой процесс $D$ (рис. 24), состоящий из двух изотерм и двух изохор с направлением обхода по часовой стрелке ($\delta A > 0$). На ($T$, $V$)-

плоскости ему соответствуют два цикла: один, лежащий выше линии $L$, и другой, лежащий ниже ее ($D'$ и $D''$ на рис. 23). Площади циклов $D'$ и $D''$ определяются формулой

$$\delta T\ \delta V = \delta P\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \delta V = \delta A\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V. \tag{17.6}$$

Мы воспользовались тем, что на каждой изохоре можно приближенно (для малого цикла) заменить $\delta T$ на $\delta P\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V$. Но для цикла $D'$, лежащего выше линии $L$, величина $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V$ положительна, и так как $\delta A > 0$, то положительна и его площадь. Следовательно, цикл $D'$ обходится по часовой стрелке. Для цикла $D''$, лежащего ниже линии $L$, все обстоит противоположным образом, и он обходится против часовой стрелки.

Итак круговой процесс, работающий на схеме тепловой машины (дающий выигрыш в работе, $A > 0$), изображается на ($T$, $V$)-плоскости замкнутой кривой с направлением обхода по часовой стрелке, если он лежит выше линии $L$, и с направлением обхода против часовой стрелки, если он лежит ниже линии $L$. Для кругового процесса, работающего по схеме холодильной машины ($A < 0$), все направления обхода меняются на противоположные.

Цикл Карно с изотермой нагревателя (и холодильника) $T_0$ вырождается в отрезок изотермы-адиабаты $L$.

Итак, пользование ($P$, $V$)-плоскостью для изображения термодинамических свойств воды мало удобно ввиду отсутствия взаимно однозначного соотношения между физическими состояниями воды и точками этой плоскости. Еще хуже обстоит дело с использованием ($T$, $S$)-плоскости. Изотерма-адиабата $L$ на этой плоскости, вообще, не может быть изображена, как двумерный континуум (она вырождается в точку). Поэтому наиболее адекватной физике явлений является в этом случае ($T$, $V$)-плоскость. Заметим, однако, что состояния жидкой воды, далекие от точек аномалии, вполне могут рассматриваться на ($P$, $V$)- и ($T$, $S$)-плоскостях, и пользование калибровкой $\partial\,(T, S)/\partial\,(P, V) = 1$ для таких состояний допустимо.

## § 18. Термодинамический потенциал. Метод термодинамических функций

В §§ 6 и 13 мы ввели три термодинамических потенциала:

1) Внутренняя энергия (адиабатический потенциал), для которой естественными переменными являются $S$ и $V$:

$$U = U(S, V), \quad dU = T\,dS - P\,dV,$$
$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V, \quad P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S. \tag{18.1}$$

2) Свободная энергия (изотермический потенциал), для которой естественными переменными являются $T$ и $V$:

$$F = F(T, V) = U - TS, \quad dF = -S\,dT - P\,dV,$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V, \quad P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T. \tag{18.2}$$

3) Теплосодержание (энтальпия), для которого естественными переменными являются $S$ и $P$:

$$W = W(S, P) = U + PV, \quad dW = T\,dS + V\,dP, \tag{18.3}$$

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

Имеется еще одна пара переменных $T$ и $P$, которую можно составить из двух пар $(T, S)$ и $(P, V)$, беря по одной переменной из каждой пары. Для того чтобы получить характеристическую термодинамическую функцию для этих переменных, прибавим к левой и правой части равенства (18.1) величину $d(PV - TS)$. Тогда получим:

4) *Термодинамический потенциал Гиббса* (или просто термодинамический потенциал), для которого естественными переменными являются $T$ и $P$:

$$\Phi(P, T) = U - TS + PV, \quad d\Phi = -S\,dT + V\,dP. \tag{18.4}$$

Все введенные нами термодинамические функции обладают тем свойством, что их производные по «своим» переменным дают сопряженные переменные.

В частности, для введенного в этом параграфе термодинамического потенциала $\Phi$ имеем

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_P = -S, \quad \left(\frac{\partial \Phi}{\partial P}\right)_T = V. \tag{18.5}$$

Зная любую из термодинамических функций, мы можем в принципе найти все термодинамические свойства системы, включая и ее теплоемкости, и уравнение состояния.

Так, например, зная $\Phi(T, P)$, находим по формуле $(\partial\Phi/\partial T)_P = -S$ энтропию и, следовательно, теплоемкость $C_P = T\,(\partial S/\partial T)_P$, а из формулы $(\partial\Phi/\partial P)_T = V$ находим связь между $P$, $V$, $T$, т. е. уравнение состояния.

Следует, однако, подчеркнуть, с другой стороны, что термодинамика дает нам только соотношения между термодинамическими функциями и их производными, позволяющие решать ряд конкретных термодинамических задач, если хотя бы одна термодинамическая функция известна. *Нахождение же явного вида любой термодинамической функции требует помимо термодинамических соотношений*

*знания уравнения состояния и зависимости теплоемкости от температуры.* (Напоминаем, что производные типа $(\partial C_V/\partial V)_T$, $(\partial C_l/\partial l)_T$ и т. д. могут быть найдены термодинамическим методом.) Действительно, уже для нахождения внутренней энергии $U$ требуется знание производных

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

Таким образом, соотношение между информацией, которую содержат термодинамические потенциалы ($U$, $F$, $W$, Φ), с одной стороны, и информацией, содержащейся в уравнении состояния и в зависимости теплоемкости от температуры, с другой стороны, имеет двойственный характер.

*Зная термодинамические функции, мы можем с помощью термодинамических соотношений найти и вид уравнения состояния и теплоемкость (любую).* Мы увидим, что в статистической физике используется именно такой путь — вычисляются независимым образом по формулам статистической физики термодинамические функции, после чего с помощью термодинамических соотношений (18.1), (18.2), (18.3), (18.5) находится уравнение состояния и теплоемкость.

С другой стороны, *для нахождения термодинамических функций в рамках термодинамики, необходимо знать уравнение состояния и зависимость теплоемкости от температуры. Вид этих зависимостей должен быть почерпнут из статистической физики или из опыта.*

Заметим, что многие соотношения между термодинамическими коэффициентами, полученные нами в § 11 методом якобианов, могут быть получены еще быстрее, как условия того, что пфаффовы формы для $dU$, $dF$, $dW$, $d\Phi$ представляют собой полные дифференциалы. Так, формула (11.17) представляет собой условие того, что $d\Phi$ $(T, P)$ есть полный дифференциал, а формула (11.18) — условие того, что $dF$ $(T, V)$ есть полный дифференциал.

Заметим, однако, что уравнение состояния, энтропия и теплоемкости находятся путем простого дифференцирования только в случае, если термодинамические потенциалы заданы, как функции «своих» аргументов. Если же термодинамический потенциал задан в «чужих» переменных, то задача сводится к дифференциальному уравнению в частных производных, для решения которого требуется указать некоторое граничное условие.

Например, если внутренняя энергия задана как функция $T$ и $V$, то переходим к свободной энергии

$$F(T,V) = U(T,V) - TS(T,V) = U(T,V) + T\frac{\partial F(T,V)}{\partial T}. \quad (18.6)$$

Это уравнение называется уравнением Гиббса—Гельмгольца

Для его интегрирования поделим обе части на $T^2$ и запишем (18.6) в виде

$$\frac{T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V - F}{T^2} = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F}{T}\right)_V = -\frac{U}{T^2},$$

откуда

$$F(T,V) = -T\int \frac{U(T,V)dT}{T^2} + \varphi(V), \tag{18.7}$$

где $\varphi(V)$ — произвольная функция объема, для нахождения которой необходимо задание граничных условий. С аналогичными затруднениями мы сталкиваемся и при задании других термодинамических потенциалов в «чужих» переменных.

Подчеркнем в заключение этого параграфа, что метод исследования термодинамических систем с помощью термодинамических функций является наиболее удобным и в настоящее время практически единственным применяемым методом решения конкретных термодинамических задач. Этот метод был создан Д. Виллардом Гиббсом. Некоторые дополнительные аспекты этого метода будут нами рассмотрены в §§ 20 и 21.

## § 19. Поливариантные системы. Магнитострикция и пьезомагнитный эффект

Подведем некоторые итоги изложенному в предыдущих параграфах, в которых мы рассматривали термодинамику различных моновариантных (имеющих одну механическую степень свободы) систем. В общем случае произвольной моновариантной системы основное термодинамическое тождество записывается в виде

$$dU = T\,dS - X\,dx \tag{19.1}$$

или через якобиан в виде

$$\frac{\partial(T,\ S)}{\partial(X,\ x)} = 1, \tag{19.2}$$

где величина $X$ носит название обобщенной силы, а $x$ — обобщенной координаты (в случае стержня $X = -f$, $x = l$, в случае магнетика $X = -H$, $x = M$ и т. д.).

Как мы уже отмечали, для моновариантных систем второе начало термодинамики, утверждающее, что выражение $\delta Q/T$ есть полный дифференциал, строго говоря, не является в полном объеме постулатом, а есть частично следствие известной математической теоремы о том, что линейное дифференциальное выражение для двух переменных $dU + X\,dx$ всегда имеет интегрирующий делитель.

Постулат, который мы вводим в термодинамике заключается в том, что этот интегрирующий делитель мы отождествляем с температурой.

Мы можем для произвольной моновариантной системы записать также таблицу термодинамических коэффициентов

$$\begin{vmatrix} \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_T & \left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_X & \left(\frac{\partial T}{\partial X}\right)_x \\ \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_x & \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_S & \left(\frac{\partial x}{\partial S}\right)_T \\ \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_X & \left(\frac{\partial T}{\partial X}\right)_S & \left(\frac{\partial X}{\partial S}\right)_T \\ \left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_x & \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_S & \left(\frac{\partial x}{\partial S}\right)_X \end{vmatrix} \tag{19.3}$$

и выразить 9 коэффициентов через 3 коэффициента (наиболее легко измеримые или легко находимые в статистической физике), выбранных в качестве независимых. Определение свободной энергии $F = U - TS$ остается в силе и для произвольных моновариантных систем, а определения теплосодержания обобщается очевидным образом:

$$W = U + Xx, \quad \Phi = U - TS + Xx.$$

Перейдем теперь к рассмотрению систем, имеющих несколько механических (нетепловых) степеней свободы (поливариантные системы). Выражение для элементарной работы имеет для таких систем вид

$$\delta A = \sum_{i=1}^{n} X_i \, dx_i, \tag{19.4}$$

где $X_i$ — обобщенная сила, сопряженная с $i$-й обобщенной координатой $x_i$, и $n$ — число механических степеней свободы. Принцип энергии по-прежнему выражается уравнением

$$dU = \delta Q - \delta A = \delta Q - \sum_{i=1}^{n} X_i \, dx_i. \tag{19.5}$$

Мы могли бы, подобно тому, как это было сделано для моновариантных систем, сформулировать принцип температуры и принцип энтропии и для поливариантных систем. При этом условная температура $\tau$ и условная энтропия $\sigma$ оказались бы функциями всех обобщенных координат $x_i$ и обобщенных сил $X_i$. Однако симметрия между $(P, V)$-описанием состояний системы и $(\tau, \sigma)$-описанием для поливариантных систем исчезает, так как вместо пары $(P, V)$ имеется $n$ пар механических величин $(X_i, x_i)$ ($n$ механических степеней

свободы), в то время как тепловая степень свободы остается единственной (одна пара сопряженных тепловых величин τ, σ) и в случае поливариантной системы. Поэтому в случае поливариантной системы целесообразно непосредственно перенести в теорию как постулат соотношение

$$\delta Q = T\,dS. \tag{19.6}$$

Следует особенно обратить внимание на то, что для поливариантных систем утверждение о том, что выражение $dU + \sum_{i=1}^{n} X_i\,dx_i$ имеет интегрирующий делитель, уже не есть тривиальное следствие математических теорем, а представляет собой истинный постулат, согласно которому для обратимых процессов выражение

$$\frac{\delta Q}{T} = \frac{dU + \sum_{i=1}^{n} X_i\,dx_i}{T}$$

есть полный дифференциал.

Основное термодинамическое тождество запишется в виде

$$dU = T\,dS - \sum_{i=1}^{n} X_i\,dx_i. \tag{19.7}$$

Условием того, что правая часть этого равенства есть полный дифференциал функции $U(S, x_1, x_2, \ldots, x_n)$, является справедливость соотношений

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(X_i, x_i)} = 1 \qquad (i = 1, 2, \ldots, n), \tag{19.8}$$

$$\frac{\partial(X_j, x_j)}{\partial(X_i, x_i)} = 1 \qquad (i \neq j = 1, 2, \ldots, n). \tag{19.9}$$

Таким образом, вместо одного равенства

$$\partial(T, S)/\partial(X, x) = 1$$

в случае моновариантной системы основное термодинамическое тождество дает нам в случае $n$-вариантной системы

$$n + \frac{n(n-1)}{2} = \frac{n(n+1)}{2}$$

равенств (19.8) и (19.9).

Для поливариантных систем определение свободной энергии $F = U - TS$ остается прежним. Теплосодержание $W$ и термодинамический потенциал $\Phi$ определим формулами

$$W = U + \sum_{i=1}^{i=n} X_i x_i \quad \text{и} \quad \Phi = U - TS + \sum_{i=1}^{n} X_i x_i = F + \sum_{i=1}^{n} X_i x_i.$$

Заметим, однако, что мы можем проделать преобразование Лежандра над $U$ или $F$ не по всем обобщенным координатам, а только по части их, добавив к $U$ или $F$ слагаемое $\sum_{i=1}^{m} X_i x_i$ $(m < n)$.

Тогда мы получим ряд новых термодинамических функций, для которых естественными переменными будут частично обобщенные силы $X_i$ $(i = 1, \ldots, m)$, а частично обобщенные координаты $x_i$ $(i = m + 1, m + 2, \ldots, n)$. Эти функции не имеют специальных названий, но пользование ими иногда может быть удобным.

Рассмотрим в качестве простого примера бивариантную систему — стержень в магнитном поле. Выражение для работы имеет вид

$$\delta A = -f\, dl - H\, dM, \tag{19.10}$$

т. е. мы имеем

$$X_1 = -f,\ x_1 = l,\ X_2 = -H,\ x_2 = M. \tag{19.11}$$

Равенства

$$\frac{\partial (T, S)}{\partial (X_1, x_1)} = 1, \qquad \frac{\partial (T, S)}{\partial (X_2, x_2)} = 1$$

вновь дадут нам ранее полученные результаты — выражения для изменения температуры при адиабатическом растяжении стержня (с дополнительным условием постоянства намагничения) или при размагничивании стержня (при постоянной его длине). Для рассмотрения интересующих нас физических эффектов удобно перейти от переменных $l$, $M$ к переменным $f$ и $H$. Для этой цели введем теплосодержание

$$W = U - fl - HM, \qquad dW = T\, dS - l\, df - M\, dH. \tag{19.12}$$

Условием того, что правая часть есть полный дифференциал (при $S$ = const), является равенство

$$\left(\frac{\partial l}{\partial H}\right)_{S, f} = \left(\frac{\partial M}{\partial f}\right)_{S, H}. \tag{19.13}$$

Производная, стоящая в левой части (19.13), характеризует явление магнитострикции: деформацию стержня (удлинение или сокращение его) при изменении магнитного поля. Производная, стоящая в правой части, связана с пьезомагнитным эффектом — эффектом намагничивания (размагничивания) стержня при действии растягивающей (сжимающей) силы. Соотношение (19.13) без всякого анализа внутреннего (молекулярного) механизма явлений указывает на глубокую физическую связь этих эффектов. Магнитострикция и пьезомагнитный эффект могут существовать только одновременно, т. е. если для некоторого стержня $(\partial M/\partial f)_{S,H} = 0$, то и $(\partial l/\partial H)_{S,f} = 0$.

Далее, соотношение (19.13) указывает на связь между направлениями обоих эффектов. Если при увеличении растягивающей силы намагничение стержня возрастает $(\partial M/\partial f)_{S,H} > 0$, то стержень удлиняется при увеличении напряженности поля $(\partial l/\partial H)_{S,f} > 0$ и наоборот. В природе существуют тела и того, и другого типа.

Два других условия

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_{S,f} = -\left(\frac{\partial M}{\partial S}\right)_{H,f}$$

и

$$\left(\frac{\partial T}{\partial f}\right)_{S,H} = -\left(\frac{\partial l}{\partial S}\right)_{H,f}$$

описывают уже известные нам эффекты: охлаждение при адиабатическом размагничивании (§ 15) и изменение температуры стержня при адиабатическом растяжении (§ 14).

ГЛАВА II

# СИСТЕМЫ С ПЕРЕМЕННЫМ КОЛИЧЕСТВОМ ВЕЩЕСТВА. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

## § 20. Системы с переменным числом частиц. Химический потенциал

До сих пор мы рассматривали системы с постоянным количеством вещества. Перейдем теперь к рассмотрению таких термодинамических систем, в которых количество вещества может изменяться. Примерами подобных систем могут служить тела, в которых происходят те или иные химические превращения (тогда количество данного химического соединения является переменным), или системы, в которых происходят фазовые превращения (плавление, кристаллизация, испарение, переход из одной кристаллической модификации в другую и т. д.), — в этом случае переменным является количество вещества в определенной фазе.

Внутренняя энергия такой системы с переменной массой, очевидно, зависит не только от $S$ и $V$ (ее характеристические переменные), но и от количества вещества, которое мы будем характеризовать числом молей $N$. Следовательно,

$$dU(S,\ V,\ N) = T\,dS - P\,dV + \mu\,dN, \tag{20.1}$$

где величина $\mu$ имеет размерность энергии на моль и называется *химическим потенциалом вещества*. Химический потенциал, очевидно, определяется формулой

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,\ V}. \tag{20.2}$$

Разделим все термодинамические величины на экстенсивные (аддитивные) и интенсивные. К первому классу величин отнесем те, которые с ростом количества вещества в системе (при неизменных прочих условиях) возрастают пропорционально $N$. К числу таких величин, очевидно, относятся объем вещества $V$, внутренняя энергия $U$, для которых имеем

$$V = N\tilde{V}, \quad U = N\tilde{U}, \tag{20.3}$$

где $\tilde{V}$ и $\tilde{U}$ — объем и внутренняя энергия одного моля. В противоположность этому такие величины, как температура $T$ и давление $P$, не меняются при увеличении размеров системы и относятся к классу интенсивных величин. В силу формулы $dS = \delta Q/T$ энтропия является также аддитивной величиной — энтропия равновесной системы равна сумме энтропий ее частей, и мы можем ввести молярную энтропию $\tilde{S}$, связанную с полной энтропией соотношением

$$S = N\tilde{S}. \tag{20.4}$$

Наконец, в силу формул

$$F = U - TS, \quad W = U + PV, \quad \Phi = U - TS + PV$$

все термодинамические потенциалы являются величинами экстенсивными, и мы можем ввести молярные величины $\tilde{F}$, $\tilde{W}$, $\tilde{\Phi}$. (Очевидно, все молярные величины — молярный объем $\tilde{V}$, молярная энтропия $\tilde{S}$, молярные внутренняя и свободная энергии $\tilde{U}$, $\tilde{F}$, молярная энтальпия $\tilde{W}$ и т. д. являются интенсивными величинами).

Заметим, что молярные термодинамические функции зависят от $P$, $T$ и от молярных аргументов $\tilde{V} = V/N$, $\tilde{S} = S/N$, т. е. мы имеем

$$\begin{aligned} U(S, V, N) &= N\tilde{U}\left(\frac{S}{N}, \frac{V}{N}\right), \\ F(T, V, N) &= N\tilde{F}\left(T, \frac{V}{N}\right), \\ W(S, p, N) &= N\tilde{W}\left(\frac{S}{N}, P\right), \\ \Phi(T, p, N) &= N\tilde{\Phi}(T, P). \end{aligned} \tag{20.5}$$

Вернемся теперь к химическому потенциалу и заметим, что в силу определений функций $F$, $W$, $\Phi$ слагаемое $\mu\, dN$ войдет в дифференциалы всех термодинамических функций

$$\begin{aligned} dU &= T\, dS - P\, dV + \mu\, dN, \\ dF &= -S\, dT - P\, dV + \mu\, dN, \\ dW &= T\, dS + V\, dP + \mu\, dN, \\ d\Phi &= -S\, dT + V\, dP + \mu\, dN, \end{aligned} \tag{20.6}$$

откуда

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S, V} = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T, V} = \left(\frac{\partial W}{\partial N}\right)_{S, P} = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N}\right)_{T, P}. \tag{20.7}$$

Из соотношений (20.5) мы видим, что химический потенциал наиболее просто связан с термодинамическим потенциалом, аргументами

которого, кроме $N$, являются только интенсивные величины $T$ и $P$, именно

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial N}\right)_{T,\,P} = \tilde{\Phi}(T,\,P) = \mu(T,\,P), \tag{20.8}$$

т. е. химический потенциал есть термодинамический потенциал, отнесенный к одному молю вещества. Вследствие этого имеем для дифференциала $\mu$ выражение

$$d\mu = -\tilde{S}\,dT + \tilde{V}\,dP. \tag{20.9}$$

Заметим, что система с переменным количеством вещества представляет собой особый случай бивариантной системы, имеющей помимо механической координаты $V$ еще одну своеобразную «координату» — число молей $N$, для которой сопряженной «обобщенной силой» является химический потенциал $\mu$.

Рассмотрим выражение для дифференциала внутренней энергии

$$dU = T\,dS - P\,dV + \mu\,dN.$$

Условия того, что правая часть представляет собой полный дифференциал, могут быть записаны в виде

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,\,N} = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V,\,N}, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{S,\,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{V,\,N}, \quad -\left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{S,\,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{S,\,N}.$$

Переходя к якобианам, имеем

$$\frac{\partial(T,\,S)}{\partial(V,\,S)} = \frac{\partial(P,\,V)}{\partial(V,\,S)} \quad \text{при } N = \text{const},$$

$$\frac{\partial(T,\,S)}{\partial(N,\,S)} = -\frac{\partial(\mu,\,N)}{\partial(N,\,S)} \quad \text{при } V = \text{const},$$

$$\frac{\partial(P,\,V)}{\partial(N,\,V)} = \frac{\partial(\mu,\,N)}{\partial(N,\,V)} \quad \text{при } S = \text{const},$$

или

$$\frac{\partial(T,\,S)}{\partial(P,\,V)} = 1 \quad \text{при } N = \text{const}, \tag{20.10}$$

$$\frac{\partial(T,\,S)}{\partial(\mu,\,N)} = -1 \quad \text{при } V = \text{const}, \tag{20.11}$$

$$\frac{\partial(P,\,V)}{\partial(\mu,\,N)} = 1 \quad \text{при } S = \text{const}. \tag{20.12}$$

При аналогичном рассмотрении дифференциалов свободной энергии, теплосодержания и термодинамического потенциала получим дополнительно к (20.10), (20.11), (20.12)

$$\frac{\partial(P,\,V)}{\partial(\mu,\,N)} = 1 \quad \text{при } T = \text{const}, \tag{20.13}$$

$$\frac{\partial(T,\,S)}{\partial(\mu,\,N)} = -1 \quad \text{при } P = \text{const}. \tag{20.14}$$

В качестве иллюстрирующего примера выразим производную $(\partial N/\partial\mu)_{T,V}$ через легко измеримые величины. С помощью формулы (20.13) получаем

$$\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,\,V} = \left[\frac{\partial (N,\,V)}{\partial (\mu,\,V)}\right]_T = \left[\frac{\partial (N,\,V)}{\partial (N,\,P)}\,\frac{\partial (N,\,P)}{\partial (P,\,V)}\,\frac{\partial (P,\,V)}{\partial (\mu,\,V)}\right]_T =$$

$$= \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{N,\,T}\left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_{V,\,T}\left(\frac{\partial (N,\,P)}{\partial (\mu,\,N)}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{N,\,T}\left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_{V,\,T}\left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_{N,\,T}.$$

Химический потенциал, как интенсивная величина, не зависит ни от числа молей, ни от объема, и в силу формулы

$$d\mu = -\tilde{S}\,dT + \tilde{V}\,dP$$

имеем

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_{V,\,T} = \left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_{N,\,T} = \frac{1}{\tilde{V}} = \frac{N}{V}.$$

Отсюда

$$\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,\,V} = -\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{N,\,T}\frac{N^2}{V^2}.$$

## § 21. Рост энтропии в процессах выравнивания. Экстремальные свойства термодинамических функций

До сих пор мы занимались изучением равновесных термодинамических систем и равновесных процессов. Однако *термодинамика позволяет сделать важные выводы и о направлении протекания неравновесных процессов, для которых и начальное и промежуточные состояния не являются равновесными*. В частности, к таким процессам относятся все процессы выравнивания, т. е. процессы, в ходе которых замкнутая система, состоящая из двух (или нескольких) частей, каждая из которых находится в равновесном состоянии, но между частями которой равновесие отсутствует, переходит в полностью равновесное состояние. Рассмотрим несколько примеров подобных процессов и покажем, что если процесс выравнивания происходит в теплоизолированной системе, $\delta Q = 0$, то энтропия этой системы не остается постоянной (как было бы для равновесного адиабатического процесса), а возрастает.

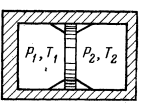


Рис. 25.

**1.** В теплоизолированном цилиндре имеется закрепленный поршень с теплоизолирующей прокладкой (рис. 25). Температура и давление газа в левом и правом отсеке различны и равны $T_1$, $P_1$ и $T_2$, $P_2$ соответственно. Затем теплоизолирующая прокладка убирается и поршень освобождается, в результате чего протекает необратимый процесс выравнивания температуры и давления. Выясним,

что происходит с энтропией системы в процессе выравнивания. Так как процесс является необратимым, мы не можем пользоваться для вычисления изменения энтропии формулой $dS = \delta Q/T$. Однако поскольку и начальное состояние газа (в каждом отсеке) и конечное состояние всего газа являются равновесными, а энтропия является функцией состояния газа, мы можем вычислить энтропию газа в начальном и конечном состояниях и составить разность конечной и начальной энтропии, не интересуясь тем, что происходило с энтропией на промежуточных этапах процесса. Будем считать газ совершенным и обозначим через $N_1$ и $N_2$ число молей газа в левом и правом отсеках соответственно. Воспользуемся формулой (4.5), которую в нашем примере удобно записать в виде

$$S = \frac{NR}{\gamma - 1} \ln (TV^{\gamma-1}) + A.$$

Имеем для начального состояния

$$\begin{aligned} S_1 &= \frac{N_1 R}{\gamma - 1} \ln (T_1 V_1^{\gamma-1}) + A_1, \\ S_2 &= \frac{N_2 R}{\gamma - 1} \ln (T_2 V_2^{\gamma-1}) + A_2, \end{aligned} \tag{21.1}$$

а для конечного состояния

$$S_{\text{кон}} = \frac{(N_1 + N_2) R}{\gamma - 1} \ln (T (V_1 + V_2)^{\gamma-1}) + A_1 + A_2 \tag{21.2}$$

(в силу экстенсивности энтропии постоянная $A$ для всего газа равна сумме $A_1$ и $A_2$).

Так как процесс выравнивания идет без изменения внутренней энергии (работа внешних сил и подвод тепла отсутствуют), то

$$U_1 + U_2 = U, \quad N_1 C_V T_1 + N_2 C_V T_2 = (N_1 + N_2) C_V T$$

и конечная температура

$$T = \frac{N_1 T_1 + N_2 T_2}{N_1 + N_2}.$$

Подставляя это значение в (21.2) и составляя разность

$$\Delta S = S_{\text{кон}} - S_1 - S_2,$$

получим

$$\Delta S = N_1 R \ln \left(1 + \frac{V_2}{V_1}\right) + N_2 R \ln \left(1 + \frac{V_1}{V_2}\right) + \\ + \frac{R}{\gamma - 1} \left[ (N_1 + N_2) \ln \frac{N_1 T_1 + N_2 T_2}{N_1 + N_2} - N_1 \ln T_1 - N_2 \ln T_2 \right].$$

Все три слагаемых выражения, стоящего в правой части, положительны. Для первых двух это очевидно. Докажем, что третье слагаемое также положительно.

Введем последовательность положительных чисел $a(1)$, $a(2)$, ..., $a(2^m)$. Запишем неравенства

$$a(1)\,a(2)=\left(\frac{a(1)+a(2)}{2}\right)^2-\left(\frac{a(1)-a(2)}{2}\right)^2\leqslant\left(\frac{a(1)+a(2)}{2}\right)^2,$$

$$a(1)\,a(2)\,a(3)\,a(4)\leqslant\left(\frac{a(1)+a(2)}{2}\right)^2\left(\frac{a(3)+a(4)}{2}\right)^2\leqslant$$

$$\leqslant\left(\frac{a(1)+a(2)+a(3)+a(4)}{4}\right)^4.$$

Путем индукции находим

$$a(1)\,a(2)\ldots a(2^m)\leqslant\left(\frac{a(1)+a(2)+\ldots+a(2^m)}{2^m}\right)^{2^m}.$$

Пусть среди чисел $a(i)$ имеется $N_1$ множителей, равных $T_1$, и $N_2$ множителей, равных $T_2$. Имеем

$$N_1+N_2=2^m,\quad T_1^{N_1}T_2^{N_2}\leqslant\left(\frac{N_1T_1+N_2T_2}{N_1+N_2}\right)^{N_1+N_2}.$$

Логарифмируя, получаем

$$(N_1+N_2)\ln\left(\frac{N_1T_1+N_2T_2}{N_1+N_2}\right)-N_1\ln T_1-N_2\ln T_2\geqslant 0.$$

Таким образом в рассмотренном процессе выравнивания температур и давлений энтропии возрастает.

Подчеркнем при этом тот фундаментальной важности факт, что, поскольку цилиндр теплоизолирован, энтропия в этом процессе не подводится извне, а «вырабатывается» внутри системы. Это значит, что, *когда в газе идет необратимый процесс выравнивания давления и температуры, в нем работают внутренние источники, которые «продуцируют» энтропию. По мере приближения к состоянию равновесия эти источники «иссякают» и перестают «производить» энтропию, как только газ приходит в равновесное состояние.*

Изучим с этой точки зрения еще два неравновесных процесса, рассматривавшихся нами ранее.

**2.** Процесс Гей-Люссака. Эквивалентный обратимый процесс должен протекать при постоянной внутренней энергии:

$$dU=T\,dS-P\,dV=0,$$

откуда

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U=\frac{P}{T}>0, \tag{21.3}$$

т. е. энтропия в процессе необратимого расширения газа в вакуум увеличивается.

Полезно сопоставить в заключение реальный процесс Гей-Люссака и воображаемый процесс, которым мы его заменили мысленно, с помощью следующей таблицы:

| Реальный процесс Г-Л | Воображаемый процесс |
|---|---|
| 1. Неравновесный<br>2. Адиабатический, $\delta Q = 0$<br>3. Неизоэнтропический, $dS \neq \delta Q/T$<br>4. Изоэнергетический, $dU = 0$ | 1. Равновесный<br>2. Неадиабатический, $\delta Q \neq 0$<br>3. Неизоэнтропический, $dS = \delta Q/T$<br>4. Изоэнергетический, $dU = 0$ |

**3.** Процесс Джоуля — Томсона. Эквивалентный обратимый процесс протекает при постоянном теплосодержании:

$$dW = T\,dS + V\,dP = 0,$$

откуда

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_W = -\frac{V}{T} < 0, \tag{21.4}$$

и так как в процессе Джоуля — Томсона газ просачивается сквозь пористую пробку в область с пониженным давлением, то энтропия в этом процессе также возрастает.

Сопоставим реальный процесс Джоуля—Томсона и воображаемый процесс, которым мы его заменили, с помощью таблицы:

| Реальный процесс Д—Т | Воображаемый процесс |
|---|---|
| 1. Неравновесный<br>2. Адиабатический, $\delta Q = 0$<br>3. Неизоэнтропический, $dS \neq \delta Q/T$<br>4. Изоэнтальпический, | 1. Равновесный<br>2. Неадиабатический, $\delta Q \neq 0$<br>3. Неизоэнтропический, $dS = \delta Q/T$<br>4. Изоэнтальпический, $dW = 0$ |

Рассмотренные примеры показывают, что в процессах выравнивания в замкнутой системе энтропия возрастает. В полном объеме этот закон может быть доказан только с использованием атомно-молекулярных представлений, и это доказательство мы рассмотрим в разделе, посвященном кинетике (§ 69).

Мы принимаем таким образом, *пока в качестве постулата, положение о том, что в процессах выравнивания энтропия изолированной системы возрастает*, $dS > 0$. Конечным результатом процесса выравнивания является полностью равновесное состояние. При малых отклонениях от состояния равновесия градиенты всех параметров системы также малы и все процессы вблизи от состояния равновесия становятся медленными, приближенно равновесными процессами. Следовательно, в состоянии равновесия $dS = 0$. Отсюда

вытекает важный вывод о том, что *по мере приближения к состоянию равновесия энтропия изолированной системы возрастает и в состоянии равновесия достигает своего максимального значения.*

Закон возрастания энтропии в изолированной системе играет чрезвычайно важную роль. Можно сказать, что в известном смысле он физически содержательнее, чем закон сохранения энергии. В самом деле, закон сохранения энергии для изолированной системы утверждает, что переход из состояния I в состояние II возможен лишь при условии, что $U_{\mathrm{I}} = U_{\mathrm{II}}$ — энергия системы в начальном состоянии равна энергии системы в конечном состоянии. Но если это условие выполнено, то с точки зрения энергетической столь же возможным является и обратный процесс перехода системы из состояния II в состояние I.

Например, с точки зрения закона сохранения энергии одинаково возможны:

1) Процессы перехода тепла от более нагретого тела к более холодному и обратный процесс (если соблюдается баланс энергии).

2) Процесс постепенного замедления и остановки благодаря трению тела, движущегося по шероховатой поверхности (при этом кинетическая энергия тела переходит в энергию беспорядочного движения молекул) и обратный процесс (энергия беспорядочного движения молекул переходит в энергию упорядоченного движения тела), в ходе которого покоящееся тело несколько остывает, но зато приходит в движение.

Количество подобных примеров, естественно, можно было бы умножить.

Закон возрастания энтропии разрешает прямые процессы 1) и 2), связанные с возрастанием (продуцированием) энтропии, но запрещает обратные, связанные с ее убыванием. По образному выражению Зоммерфельда, «в гигантской фабрике естественных процессов принцип энтропии занимает место директора, который предписывает вид и течение всех сделок. Закон сохранения энергии играет лишь роль бухгалтера, который приводит в равновесие дебет и кредит» [1].

Таким образом, глубокий смысл закона возрастания энтропии заключается в констатации существования необратимых процессов, в частности всех процессов выравнивания. Все эти процессы становятся обратимыми, когда система приближается к состоянию равновесия, а энтропия достигает максимальной величины.

Убедимся теперь, что аналогичными экстремальными свойствами обладают и другие термодинамические функции.

Рассмотрим прежде всего необратимый процесс в системе, которая не является теплоизолированной, а получает (или отдает) количество тепла $\delta Q$. Мы можем мысленно представить себе такой процесс, как последовательность двух процессов — процесс пере-

хода системы в равновесное состояние без подвода тепла, при котором энтропия возрастает: $dS_1 > 0$, и последующий обратимый подвод (отвод) тепла, при котором энтропия изменится на величину $dS_2 = \delta Q/T$ ($dS_2 > 0$, если тепло подводится, и $dS_2 < 0$, если тепло отводится от системы).

Объединяя эти два соотношения, получаем неравенство

$$dS_1 + dS_2 = dS \geqslant \frac{\delta Q}{T}, \quad \delta Q \leqslant T\,dS, \tag{21.5}$$

причем знак $=$ имеет место только для равновесных, обратимых процессов. Используя теперь принцип энергии

$$dU = \delta Q - P\,dV,$$

получим неравенство, заменяющее в случае необратимых процессов основное термодинамическое тождество:

$$dU \leqslant T\,dS - P\,dV. \tag{21.6}$$

Используя определения свободной энергии $F = U - TS$, теплосодержания $W = U + PV$ и термодинамического потенциала $\Phi = U - TS + PV$, получаем из (21.6) также неравенства

$$dF \leqslant -S\,dT - P\,dV, \tag{21.7}$$

$$d\Phi \leqslant -S\,dT + V\,dP, \tag{21.8}$$

$$dW \leqslant T\,dS + V\,dP. \tag{21.9}$$

Обратимся вначале к следствиям, вытекающим из неравенств (21.7), (21.8).

Рассмотрим процессы, протекающие в термостате ($T = \text{const}$) при двух разных дополнительных условиях: $V = \text{const}$ или $P = \text{const}$. Имеем согласно (21.7), (21.8)

$$dF \leqslant 0 \quad \text{при} \quad V = \text{const}, \quad T = \text{const},$$

$$d\Phi \leqslant 0 \quad \text{при} \quad P = \text{const}, \quad T = \text{const}.$$

Таким образом, при протекании необратимого процесса приближения к равновесию при $V = \text{const}$ и $T = \text{const}$ убывает свободная энергия, а при $P = \text{const}$ и $T = \text{const}$ — убывает термодинамический потенциал. Вблизи от равновесного состояния все процессы становятся равновесными, и мы имеем

$$dF = 0 \quad \text{при} \quad V = \text{const}, \quad T = \text{const},$$

$$d\Phi = 0 \quad \text{при} \quad P = \text{const}, \quad T = \text{const}.$$

Отсюда следует, что в равновесном состоянии системы с $V = \text{const}$, $T = \text{const}$ принимает минимальное значение свободная энергия

$F = F_{\min}$, а в системе с $P = \text{const}$, $T = \text{const}$ — термодинамический потенциал $\Phi = \Phi_{\min}$.

Сделаем теперь следующее весьма важное замечание:

Неравенства (21.4) — (21.7) имеют смысл только в предположении, что параметры $P$, $V$, $T$, $S$ имеют определенные значения и для неравновесных состояний системы. Тот факт, что энтропия имеет определенное значение и в неравновесных состояниях, подразумевается и в самой формулировке закона возрастания энтропии. Впоследствии в §§ 33 и 47 мы увидим, что формулы статистической физики действительно определяют энтропию любого, как равновесного, так и неравновесного состояния системы. Что же касается параметров $P$, $V$, $T$, то мы ограничимся рассмотрением таких неравновесных состояний, в которых и эти величины имеют определенные значения (в частности, в этих состояниях отсутствуют градиенты давления и температуры). Отсюда следует, что имеются в виду такие термодинамические системы, состояния которых характеризуются, кроме величин $P$, $V$, $T$, $S$, еще одним или несколькими переменными параметрами $\xi_i$, и термодинамические потенциалы $U$, $F$, $W$, $\Phi$ зависят помимо своих естественных аргументов от параметров $\xi_i$. *В состоянии термодинамического равновесия эти параметры принимают значения* $\xi_i^{(0)}$, *которые и должны быть найдены из условий минимальности свободной энергии* $F$ (*при* $T = \text{const}$, $V = \text{const}$) *или термодинамического потенциала* $\Phi$ ($T = \text{const}$, $P = \text{const}$).

Примерами подобных систем могут служить, например, системы, состоящие из нескольких химических веществ, реагирующих друг с другом, или системы, состоящие из нескольких фаз, в которых могут происходить процессы плавления, кипения и т. д. В этих случаях роль параметров $\xi_i$ выполняют числа, определяющие состав системы, например, числа молей всех химических компонент или всех фаз системы. Другой пример дают нам тела, которые могут поляризоваться или намагничиваться во внешних полях. Состояние таких тел определяется, помимо переменных $T$, $V$ или $T$, $P$ и напряженностей внешних полей, еще величиной поляризации или намагничения, которые и играют роль параметров $\xi_i$.

Перейдем теперь к рассмотрению неравновесных процессов, протекающих при $S = \text{const}$ и двух дополнительных условиях: либо $V = \text{const}$, либо $P = \text{const}$. Подчеркнем, что в отличие от процессов с $T = \text{const}$ легко реализуемых в термостате, необратимые процессы с $S = \text{const}$ могут быть реализованы только в весьма искусственных условиях. В самом деле, при необратимых процессах в системе продуцируется энтропия и для того, чтобы поддержать ее постоянной, необходимо кибернетическое устройство с обратной связью, которое бы отводило энтропию (тепло) как раз в нужном количестве. Поэтому условия

$$U = U_{\min} \quad (\text{при } S = \text{const}, V = \text{const})$$

и

$$W = W_{\min} \quad (\text{при } S = \text{const},\ P = \text{const}),$$

которые могут быть получены из неравенств (21.4) и (21.7), не имеют практического значения и приводятся только с методической целью.

Замеченное нами здесь различие между потенциалами $U$ и $W$, с одной стороны, и потенциалами $F$ и $\Phi$, с другой стороны, имеет в своей основе следующий фундаментальный факт.

Потенциалы $U$ и $W$ не имеют ни источников, ни стоков внутри системы и могут только «подводиться» к системе извне или «отводиться» из системы наружу. Для внутренней энергии этот факт непосредственно очевиден — внутренняя энергия может меняться только за счет подвода (отвода) тепла и совершения (положительной или отрицательной) работы.

Для теплосодержания это следует из того, что эта функция может рассматриваться, как энергия некоторой «расширенной» системы. Например, для газа в цилиндре, закрытом поршнем с площадью $\sigma$ и грузом $\mathscr{P}$ на поршне, имеем для полной энергии

$$U_{\text{полн}} = U + \mathscr{P}h = U + P\sigma h = U + PV = W$$

($h$ — высота столба газа под поршнем).

Поэтому функции $U$ и $W$ однозначно определены *и в равновесных и в неравновесных состояниях системы*, и при неравновесных процессах выравнивания они не меняются (при $\delta Q = 0$ и $V = \text{const}$ для внутренней энергии, при $\delta Q = 0$ и $P = \text{const}$ для теплосодержания). Конечно, в неравновесных состояниях внутренняя энергия $U$, являясь однозначной функцией состояния, уже не может рассматриваться как однозначная функция параметров $S$ и $V$, а теплосодержание, являясь однозначной функцией состояния, не может рассматриваться как однозначная функция параметров $S$ и $P$ (эти параметры, в общем случае, не имеют определенных значений в неравновесных состояниях).

Отсутствие внутренних источников для функций состояния $U$ и $W$ проявляется в том, что помимо неравенств

$$dU \leqslant T\,dS - P\,dV,$$
$$dW \leqslant T\,dS + V\,dP$$

для них справедливы равенства

$$dU = \delta Q - P\,dV,$$
$$dW = \delta Q + V\,dP = \delta Q + d\,(PV) - P\,dV,$$

показывающие, что величины $U$ и $W$ могут меняться только за счет подвода (отвода) тепла и совершения работы (для $W$ это работа над «расширенной» системой, включающая работу поднятия груза,

лежащего на поршне

$$d(PV) = d(\mathscr{F}h).$$

В противоположность этому, для функций $F$ и $\Phi$, поскольку в их определения входит энтропия

$$F = U - TS,$$
$$\Phi = W - TS,$$

существуют отрицательные источники (стоки), функционирующие внутри системы при необратимых процессах. Их существование есть следствие того, что при этих процессах энтропия имеет положительные источники внутри системы. Вследствие этого функции $F$ и $\Phi$ (в противоположность функциям $U$ и $W$) в неравновесных состояниях, вообще, не имеют определенных значений. Именно поэтому они обладают отмеченными выше экстремальными свойствами, которых не имеют функции $U$ и $W$.

## § 22. Термодинамические неравенства

Условием термодинамического равновесия при постоянных температуре и давлении является минимальность термодинамического потенциала. Это значит, что если в равновесном состоянии параметры $S$ и $V$ ($P = \text{const}$, $T = \text{const}$) получат малые приращения $\delta S$ и $\delta V$, то приращение термодинамического потенциала $\delta\Phi$ должно быть неотрицательным при любых $\delta S$ и $\delta V$. Необходимым условием этого является обращение в нуль коэффициентов при $\delta S$ и $\delta V$ (так как члены, содержащие $\delta S$ и $\delta V$ линейно, меняют знак при перемене знака $\delta S$ и $\delta V$), а в качестве достаточного (для малых отклонений от равновесия) условия минимальности $\Phi$ остается требование положительности дифференциала второго порядка. Рассмотрим это условие для однородной системы.

При небольшом отклонении от равновесного состояния при $T = \text{const}$, $P = \text{const}$ имеем

$$\delta\Phi = \delta(U - TS + PV) = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \delta S + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \delta V +$$
$$+ \frac{1}{2}\left[\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V (\delta S)^2 + 2\frac{\partial^2 U}{\partial S\,\partial V}\delta S\delta V + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S (\delta V)^2\right] - T\delta S + P\delta V \geqslant 0, \tag{22.1}$$

где все производные внутренней энергии $U$ берутся в равновесном состоянии. В равновесном состоянии

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T, \qquad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P, \tag{22.2}$$

и в выражении (22.1) остаются лишь члены второго порядка.

Далее из (22.2) находим

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V}, \qquad \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S, \qquad \frac{\partial^2 U}{\partial S\,\partial V} = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V. \tag{22.3}$$

Запишем неравенство (22.1) в виде

$$\infty < \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V (\delta S)^2 + 2\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \delta S\,\delta V - \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S (\delta V)^2 > 0. \tag{22.4}$$

Условиями выполнения (22.4) при произвольных $\delta S$ и $\delta V$ являются, как известно, неравенства

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V} > 0, \tag{22.5}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S^2 + \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V + \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S < 0. \tag{22.6}$$

Первое неравенство дает

$$C_V > 0. \tag{22.7}$$

Второе неравенство может быть записано в виде

$$\frac{\partial (T, P)}{\partial (S, V)} = \frac{\partial (T, P)}{\partial (T, V)} \frac{\partial (T, V)}{\partial (S, V)} = \frac{T}{C_V}\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0$$

и вследствие (22.7) дает

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0. \tag{22.8}$$

В устойчивых состояниях однородной системы изотермическое сжатие приводит к росту давления и наоборот.

Наглядный смысл неравенства (22.8) совершенно ясен: в устойчивом состоянии газ должен «пружинить» — уменьшение объема некоторой массы газа должно сопровождаться увеличением давления внутри этой массы и наоборот. При этом небольшие флуктуации плотности газа будут рассасываться. Наоборот, при $(\partial P/\partial V)_T > 0$ они имели бы тенденцию катастрофически нарастать, и такие состояния были бы абсолютно неустойчивыми.

## § 23. Равновесие фаз. Фазовые переходы первого рода

До сих пор мы рассматривали термодинамическое поведение систем, однородных по своим физическим свойствам. Перейдем теперь к рассмотрению системы, состоящей из нескольких фаз, находящихся в равновесии друг с другом.

*Фазой* мы называем физически однородную часть системы, отличающуюся своими физическими свойствами от других ее частей и отделенную от них четко выраженной границей. Примерами двухфазных систем могут служить жидкость и насыщенный пар, жидкость и кристалл, две кристаллические модификации одного и того же вещества, находящиеся в соприкосновении друг с другом, и т. д. Заметим, что в системе, в которой фазы находятся в равновесии, незначительное изменение внешних условий (например, подвод или отвод некоторого количества тепла) приводит к тому, что некое количество вещества переходит из одной фазы в другую (плавление, кипение и т. д.). Поэтому, изучая условия равновесия фаз, мы одновременно изучаем протекание так называемых фазовых переходов.

Мы будем рассматривать протекание фазового перехода при постоянных давлении и температуре. Термодинамический потенциал для двухфазной системы зависит, кроме $P$ и $T$, от числа молей в каждой фазе $N_1$ и $N_2$:

$$\begin{gathered}\Phi = \Phi(T,\ P,\ N_1,\ N_2),\\ d\Phi = -S\,dT + V\,dP + \mu_1\,dN_1 + \mu_2\,dN_2,\end{gathered} \tag{23.1}$$

где

$$\mu_1 = (\partial\Phi/\partial N_1)_{T,P,N_2},$$
$$\mu_2 = (\partial\Phi/\partial N_2)_{T,P,N_1}$$

— химические потенциалы первой и второй фазы соответственно, или

$$d\Phi_{P,T} = \mu_1\,dN_1 + \mu_2\,dN_2.$$

Записывая соотношение (23.1), мы предполагаем, что в системе отсутствуют градиенты давления и температуры, так что состояние «равновесно» по этим параметрам. Неравновесные значения могут иметь лишь числа молей $N_1$ и $N_2$, и нас интересует, как будут меняться эти числа в процессе выравнивания.

Если в системе происходит процесс выравнивания, то, как было выяснено в § 21, термодинамический потенциал уменьшается: $d\Phi < 0$. Но

$$N_1 + N_2 = N = \text{const}$$

и, следовательно,

$$(\mu_1 - \mu_2)\,dN_1 < 0, \tag{23.2}$$

откуда следует, что $dN_1 < 0$ при $\mu_1 > \mu_2$ и, наоборот, $dN_1 > 0$ при $\mu_1 < \mu_2$, т. е. поток вещества направлен от фазы с бо́льшим химическим потенциалом к фазе с меньшим химическим потенциалом.

В состоянии термодинамического равновесия термодинамический потенциал системы $\Phi$ имеет минимум, $d\Phi = 0$, откуда следует, что равновесие двух фаз достигается при $\mu_1 = \mu_2$.

Таким образом, для потока вещества из одной фазы в другую химический потенциал играет такую же роль, какую температура играет для потока тепла или же давление для потока газа в соответствующих процессах выравнивания. Поток тепла направлен от точек с бо́льшей температурой к точкам с меньшей температурой и прекращается, когда температуры выравниваются. Поток газа направлен от точек с бо́льшим давлением к точкам с меньшим давлением и прекращается, когда давления выравниваются. *Поток вещества направлен от фазы с бо́льшим химическим потенциалом к фазе с меньшим химическим потенциалом и прекращается, когда химические потенциалы выравниваются.* Заметим, что в случаях, когда в веществе возникает (вследствие существования градиента температуры) поток тепла или (вследствие существования градиента давления) поток массы газа, непосредственно очевидно, что эти потоки ведут к выравниванию температуры и давления соответственно. Неравенство (23.2) имеет своим непосредственным следствием изменение чисел молей $N_1$ и $N_2$, и возникает вопрос, каким образом переход частиц из одной фазы в другую может вести к выравниванию химических потенциалов фаз $\mu_1$ и $\mu_2$. Ответ на этот вопрос будет дан в конце этого параграфа, когда мы изучим (качественно) зависимость химического потенциала от температуры и давления.

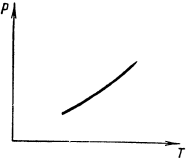


Рис. 26.

Итак, равновесие двух фаз вещества требует, помимо равенства давлений $P_1 = P_2$ и равенства температур $T_1 = T_2$, еще равенства химических потенциалов обеих фаз:

$$\mu_1(T,\ P) = \mu_2(T,\ P). \tag{23.3}$$

Это уравнение в принципе позволяет выразить один из аргументов химического потенциала через другой, т. е. найти зависимость $P = P(T)$ или $T = T(P)$ (например, найти давление насыщенного пара как функцию температуры или температуру плавления как функцию давления и т. д.), и, следовательно, определяет на плоскости $(P, T)$ кривую равновесия фаз (рис. 26). Однако для того, чтобы найти уравнение кривой $P = P(T)$, в конкретном случае надо иметь аналитическое выражение для химических потенциалов обеих фаз. Мы можем, однако, и не зная конкретного выражения химических потенциалов $\mu_1(T, P)$, $\mu_2(T, P)$, найти дифференциальное уравнение кривой фазового перехода. Уравнение (23.3) показывает, что при фазовом превращении химический потенциал изменяется непрерывно (без скачка). В общем случае, однако, производные химического потенциала $(\partial\mu/\partial T)_P = -\tilde{S}$

и $(\partial\mu/\partial P)_T = \tilde{V}$ при фазовом превращении меняются скачком, т. е. молярный объем и молярная энтропия первой фазы не равны молярному объему и молярной энтропии второй фазы: $\tilde{V}_1 \neq \tilde{V}_2$, $\tilde{S}_1 \neq \tilde{S}_2$. Такие фазовые переходы называются *фазовыми переходами первого рода*. Так как фазовый переход происходит при неизменной температуре $T$, то из формулы $dS = \delta Q/T$ находим, что скачок энтропии $\tilde{S}_2 - \tilde{S}_1$ связан с молярной теплотой перехода $\lambda$ формулой

$$\lambda = T(\tilde{S}_2 - \tilde{S}_1), \tag{23.4}$$

и утверждение о том, что при фазовом переходе первого рода $\tilde{S}_2 \neq \tilde{S}_1$, эквивалентно $\lambda \neq 0$. Таким образом, *фазовые переходы первого рода сопровождаются скачкообразным изменением объема и поглощением или выделением теплоты перехода*. К таким переходам принадлежат все изменения агрегатного состояния (кипение, плавление и т. д.) и многие взаимные превращения кристаллических модификаций одного и того же вещества друг в друга.

Переместимся вдоль кривой фазового перехода первого рода из одной точки в другую, весьма близкую к первой. В силу уравнения (23.3) при этом

$$d\mu_1(T, P) = d\mu_2(T, P),$$

и, воспользовавшись формулой

$$d\mu = -\tilde{S}\,dT + \tilde{V}\,dP,$$

получим дифференциальное уравнение кривой перехода

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\tilde{S}_2 - \tilde{S}_1}{\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1}, \tag{23.5}$$

которое может быть с помощью (23.4) записано в виде

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda}{T(\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1)}. \tag{23.6}$$

Это уравнение носит название *уравнения Клапейрона—Клаузиуса*.

Уравнение (23.6) показывает, что при $\lambda > 0$ (переход с поглощением тепла) $dP/dT > 0$ при $\tilde{V}_2 > \tilde{V}_1$, и, наоборот, т. е. при переходе, сопровождающемся увеличением объема, температура перехода возрастает с увеличением давления (например, кипение жидкости), а при переходе, сопровождающемся уменьшением объема, наоборот (например, плавление льда).

Мы рассмотрели кривую фазового перехода первого рода на $(P, T)$-плоскости, на которой интенсивные величины $P$ и $T$ не имеют скачков.

Рассмотрим (качественно) картину фазового перехода *I* рода на плоскости экстенсивных переменных $(S, V)$. Начертим на $(S, V)$-

плоскости изобары и изотермы для *I* фазы (рис. 27). В точках, образующих кривую *I*, происходит фазовый переход. Энтропия и объем меняются скачками (пунктирные линии), и на кривой *II* начинаются изобары и изотермы *II* фазы. Между кривыми *I* и *II* лежит область запрещенных значений $S$ и $V$.

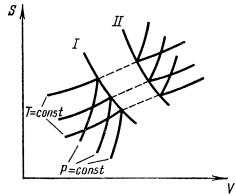



Рис. 27.

Рассмотрим фазовый переход первого рода также на $(P, V)$- и $(T, S)$-диаграммах на конкретном примере перехода из жидкого состояния в газообразное, воспользовавшись в качестве конкретной модели газом Ван-дер-Ваальса. Как уже упоминалось в § 12, уравнение Ван-дер-Ваальса

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

описывает (весьма приближенно) единым образом и жидкое и газообразное состояния вещества. Изотермы этого уравнения имеют вид, изображенный на рис. 28. Часть кривой (между точками *1* и *2*) должна описывать переход из жидкой фазы в газообразную. Однако реальный фазовый переход при обычных условиях не идет по кривой *1rq2*, а соответствует изобаре *1—2* (как и должно быть, поскольку при фазовом переходе давление не испытывает скачка).

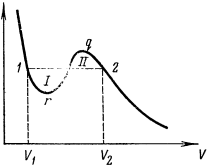



Рис. 28.

Докажем, что уравнение фазового равновесия

$$\mu_1(T, P)=\mu_2(T, P)$$

эквивалентно условию равенства площадей *I* и *II* на рис. 28 (правило Максвелла). Действительно, как мы видели в § 6, работа при изотермическом процессе равна убыли свободной энергии. Для работы на изотерме *1rq2* имеем

$$A_T=\int\limits_{1rq2} P\,d\tilde{V}=\tilde{F}_1-\tilde{F}_2.$$

С другой стороны, условие равенства химических потенциалов жидкости и газа $\mu_1=\mu_2$ дает

$$\tilde{F}_1+P\tilde{V}_1=\tilde{F}_2+P\tilde{V}_2,$$

откуда находим

$$\int\limits_{1rq2} P\,d\tilde{V}=P(\tilde{V}_2-\tilde{V}_1), \qquad (23.7)$$

т. е. интеграл по кривой Ван-дер-Ваальса равен площади прямоугольника, лежащего под изобарой *1—2*, и, следовательно, площади *I* и *II* равны. На (*P*, *V*)-диаграмме мы имеем, таким образом, скачок объема ($\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1$), величина которого определяется правилом Максвелла.

Рассмотрим переход из жидкого состояния в газообразное также на (*T*, *S*)-плоскости, где отчетливо проявляется скачок энтропии. Изобары на (*T*, *S*)-плоскости для газа Ван-дер-Ваальса изображены на рис. 29 (вид этих кривых может быть найден только качественно, так как выразить в конечном виде энтропию газа Ван-дер-Ваальса как функцию *T* и *P* не удается). Для нахождения температуры фазового перехода и скачка энтропии мы должны провести изотерму *1—2*. Докажем, что положение этой изотермы определяется тем же правилом Максвелла — площади *I* и *II* должны быть равны.

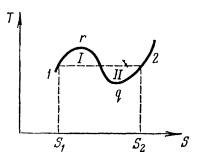


Рис. 29.

Из формулы для дифференциала теплосодержания $dW = T\,dS + V\,dP$ видно, что при изобарическом процессе подведенное тепло равно изменению теплосодержания. Поэтому вдоль изобары *1rq2* для одного моля газа имеем

$$Q = \int\limits_{1rq2} T\,d\tilde{S} = \tilde{W}_2 - \tilde{W}_1.$$

С другой стороны, условие равенства химических потенциалов жидкости и газа $\mu_1 = \mu_2$ дает

$$\tilde{W}_1 - T\tilde{S}_1 = \tilde{W}_2 - T\tilde{S}_2,$$

и, сравнивая эти два равенства, находим

$$\int\limits_{1rq2} T\,d\tilde{S} = T(\tilde{S}_2 - \tilde{S}_1), \tag{23.8}$$

т. е. площадь, лежащая под изобарой *1rq2*, равна площади, лежащей под изотермой *1—2*.

Рассмотрим качественно характер пересечения кривых $\mu_1(T, P)$ и $\mu_2(T, P)$ при $T = \text{const}$ либо $P = \text{const}$. Так как

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = \tilde{V} > 0, \qquad \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial P^2}\right)_T = \left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial P}\right)_T < 0,$$

то кривые $\mu_1(P)$ и $\mu_2(P)$ при $T = \text{const}$ имеют вид, изображенный на рис. 30. Абсцисса точки пересечения $P_t$ определяет, очевидно, давление в точке фазового перехода при заданной температуре *T*. Так как равновесное состояние соответствует минимуму термодинамического потенциала, то при $P > P_t$ устойчивой является

вторая фаза (с меньшим молярным объемом) и при $P < P_t$ — первая фаза (с большим молярным объемом). Вертикальные стрелки на рис. 30 указывают направление фазового перехода при $P < P_t$ и $P > P_t$.

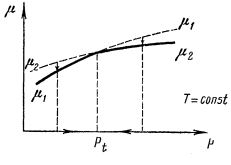


Рис. 30.

Таким образом, на увеличение давления система реагирует превращением фазы с большим молярным объемом в фазу с меньшим молярным объемом, что приводит к уменьшению давления. Это свойство фазового перехода является частным проявлением принципа Ле-Шателье — *внешнее воздействие на систему вызывает в ней такую реакцию, которая уменьшает результат внешнего воздействия.*

Рассмотрим график зависимости $\mu(T)$ при $P = \text{const}$. Имеем

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P = -\tilde{S} < 0, \qquad \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2}\right)_P = -\frac{\tilde{C}_P}{T} < 0.$$

(Заметим, что в термодинамике энтропия определена только с точностью до постоянного слагаемого, и говорить о ее знаке бессмысленно. Однако, как мы убедимся в § 39, в статистической физике доказывается, что энтропия достигает значения $S = 0$ при температуре абсолютного нуля, а при всех $T > 0$ °K она положительна.)

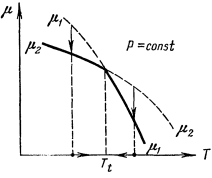


Рис. 31.

В связи с этим график зависимости $\mu_1(T)$ и $\mu_2(T)$ при $P = \text{const}$ имеет вид, изображенный на рис. 31.

На нашем рисунке кривая $\mu_1(T)$ идет круче, чем кривая $\mu_2(T)$, и, следовательно, молярная энтропия первой фазы больше молярной энтропии второй фазы. Абсцисса точки пересечения определяет температуру фазового перехода при данном давлении. Справа от точки перехода устойчива первая фаза, слева — вторая. (Смысл вертикальных стрелок на рис. 31 тот же, что и на рис. 30.) Заметим, что увеличение температуры приводит к превращению второй фазы в первую. При этом скрытая теплота перехода

$$\lambda = T(\tilde{S}_1 - \tilde{S}_2) > 0,$$

т. е. процесс идет с поглощением тепла, что влечет понижение температуры. Это дает еще один пример проявления принципа Ле-Шателье.

Мы можем теперь ответить на вопрос, поставленный в начале этого параграфа, о механизме выравнивания химических потенциалов при переходе частиц из одной фазы в другую. Мы убедились, что при отклонении давления или температуры двухфазной системы от равновесных значений $P_t$ и $T_t$ (в ту или в другую сторону) переход частиц из одной фазы в другую приводит к уменьшению этого отклонения (стрелки на оси абсцисс на рис. 30 и 31). Это значит, что равновесие фаз является устойчивым. Мы видим, что в ходе процесса приближения к равновесному состоянию ($P_t$ или $T_t$) разность химических потенциалов $\mu_1$ и $\mu_2$ уменьшается и в точке равновесия обращается в нуль.

## § 24. Равновесие трех фаз. Явления перегрева и переохлаждения

Кривая равновесия первой и второй фазы на ($P$, $T$)-плоскости задается уравнением

$$\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T),$$

а кривая равновесия второй и третьей фазы — уравнением

$$\mu_2(P, T) = \mu_3(P, T).$$

Если две эти кривые пересекаются в точке $P_0$, $T_0$, то в этой точке выполняются соотношения

$$\mu_1(P_0, T_0) = \mu_2(P_0, T_0) = \mu_3(P_0, T_0), \qquad (24.1)$$

и, следовательно, в этой точке находятся в равновесии одновременно три фазы вещества. Уравнения (24.1) дают в принципе возможность найти параметры $P_0$, $T_0$ такого состояния. Соответствующая точка на ($P$, $T$)-диаграмме называется *тройной точкой*. В тройной точке сходятся три кривые, изображающие равновесие первой и второй, второй и третьей, первой и третьей фазы. Так, например, для воды эта диаграмма состояний имеет вид, изображенный на рис. 32. Параметры тройной точки для воды $T_0 = 0{,}0078$ °C, $P_0 = 0{,}006$ *атм*. При таких температуре и давлении жидкая вода, лед и водяной пар находятся в равновесии. Из диаграммы состояния видно, что при давлении, меньшем чем $P_0$, лед при нагревании превращается непосредственно в пар, минуя жидкое состояние — сублимация. При температуре, меньшей $T_0$, лед при увеличении давления тает, а при уменьшении давления сублимирует.

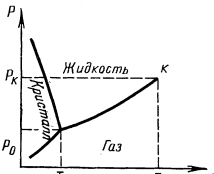


Рис. 32.

Тройная точка не обязательно описывает равновесие твердой, жидкой и газообразной фазы. Большинство тел природы имеет не одну, а несколько кристаллических модификаций. Поэтому область существования твердой фазы фактически разбивается на ряд подобластей. В связи с этим и тройная точка может изображать равновесие двух кристаллических и одной жидкой фазы, или двух кристаллических и газообразной фазы или, наконец, трех кристаллических фаз. Более того, у гелия одновременное равновесие твердой, жидкой и газообразной фазы, вообще, невозможно. Диаграмма состояний гелия изображена на рис. 33. Кривая $AB$, разделяющая области существования жидких модификаций гелия — HeI и HeII, есть линия фазового перехода второго рода (см. § 23).

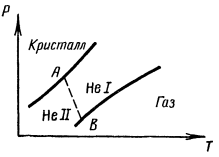


Рис. 33.

Отметим еще некоторые особенности диаграммы состояний. Кривая равновесия жидкой и газообразной фазы оканчивается в критической точке $P_к$, $T_к$, в которой исчезает разница между жидким и газообразным состоянием вещества. Кривая равновесия между твердой и газообразной фазой для всех веществ (кроме гелия) подходит к началу координат. Кривая равновесия между твердой и жидкой фазой, по-видимому, нигде не обрывается, а уходит в бесконечность, так как различие между твердой (симметричной) фазой и жидкой (несимметричной) фазой не может исчезнуть.

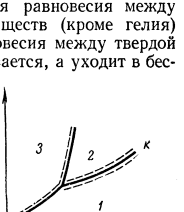


Рис. 34.

К кривым равновесия двух фаз вещества примыкают области существования метастабильных состояний (пунктирные линии на рис. 34). Это значит, например, что в области *1*, в которой строго термодинамически устойчивым является газообразное состояние вещества, может при некоторых условиях существовать в полуустойчивом, метастабильном состоянии жидкость (перегретая жидкость). Наоборот, в области *2*, где устойчива жидкость, может при некоторых условиях существовать в метастабильном состоянии пар (пересыщенный пар).

В области *3*, где устойчивой является кристаллическая фаза, может при некоторых условиях существовать в метастабильном состоянии жидкость (переохлажденная жидкость).

Возможность существования таких метастабильных состояний тесно связана с поведением молекул, находящихся в тонком поверхностном слое (с размерами порядка радиуса молекулярного взаимодействия), разделяющем две фазы.

Детальное изучение поверхностного слоя требовало бы знания сил взаимодействия между молекулами и представляет собой весьма сложную задачу. Мы можем, однако, в рамках термодинамики подойти к проблеме чисто феноменологически, заменив мысленно поверхностный слой бесконечно тонкой граничной поверхностью, разделяющей фазы. Опыт показывает, что поверхность раздела обладает дополнительной свободной энергией; для того чтобы при неизменной температуре увеличить площадь поверхности на $d\sigma$, надо совершить работу $\alpha\, d\sigma$, где величина $\alpha$ не зависит от площади, но зависит только от сорта вещества обеих фаз и от температуры. Величина $\alpha$ имеет размерность энергии, деленной на площадь, и называется *коэффициентом поверхностного натяжения*. Таким образом, при учете граничных эффектов свободная энергия двухфазной системы перестает быть аддитивной и выражается формулой

$$F = N_1\tilde{F}_1 + N_2\tilde{F}_2 + \alpha\sigma, \tag{24.2}$$

где $\tilde{F}_1$ и $\tilde{F}_2$ — молярные свободные энергии каждой фазы, $N_1$ и $N_2$ — числа молей первой и второй фазы, а $\sigma$ — площадь граничной поверхности.

В силу формулы $\Phi = F + PV$ мы можем написать аналогичное выражение и для полного термодинамического потенциала двух фаз

$$\Phi = N_1\mu_1 + N_2\mu_2 + \alpha\sigma. \tag{24.3}$$

Если, однако, количества вещества в обеих соприкасающихся фазах велики, то роль последнего члена в равенствах (24.2) и (24.3) ничтожно мала и им можно пренебречь (что мы и делали в предшествующих рассуждениях), так как число молей вещества, находящегося в поверхностном слое, пропорционально площади поверхности, т. е. квадрату линейных размеров, а число молей вещества, находящегося внутри каждой фазы, пропорционально объему фаз, т. е. кубу линейных размеров. Доля вещества, находящегося в поверхностном слое, обратно пропорциональна линейным размерам и крайне мала при больших размерах фаз.

Однако при фазовом переходе в веществе, хорошо очищенном от всяких посторонних включений (частицы пыли, пузырьки газа в жидкости или капли жидкости в паре и т. д.), новая фаза возникает в мелкодисперсном виде: в форме мелких кристалликов, мелких капель жидкости, пузырьков пара. В таких мелких зародышах новой фазы значительная доля частиц находится в тонком поверхностном слое, и слагаемое $\alpha\sigma$ в (24.3) начинает играть существенную роль. Поэтому рост достаточно мелкого зародыша новой фазы оказывается термодинамически невыгодным, так как уменьшение объемной части термодинамического потенциала вследствие перехода вещества из первой фазы во вторую (мы считаем $\mu_1 > \mu_2$) с избытком компенсировалось бы увеличением поверхностной части

$\alpha\sigma$ и полный термодинамический потенциал возрастал бы при таком переходе. В этом случае первая фаза оказывается в метастабильном состоянии за точкой фазового перехода, так как, несмотря на то, что полный переход всего вещества из первой фазы во вторую привел бы к уменьшению термодинамического потенциала, начальная стадия этого процесса требует его увеличения. Такая ситуация, естественно, не возникает, если в веществе имеются достаточно крупные «центры» возникновения новой фазы (пылинки, пузырьки газа и т. п. вкрапления). В этом случае относительная роль поверхностного члена с самого начала мала и «задержки» фазового перехода не происходит. Заметим, что по этой причине, как правило, не происходит «затяжки» процесса плавления или сублимации твердого тела и не существует области существования «перегретого» кристалла. Это связано с тем, что на поверхности кристалла всегда существуют дефекты кристаллической решетки, играющие роль «центров» плавления или сублимации. По-видимому, однако, метастабильное состояние перегретого кристалла можно осуществить с хорошими монокристаллами, если нагревание ведется изнутри (с помощью, например, высокочастотного поля).

## § 25. Фазовые переходы второго рода

Наряду с рассмотренными выше фазовыми переходами первого рода, при которых в точке перехода химический потенциал изменяется непрерывно $\mu_1 = \mu_2$, а его производные $(\partial\mu/\partial T)_P = -\tilde{S}$ и $(\partial\mu/\partial P)_S = \tilde{V}$ меняются скачком, существуют фазовые переходы второго рода, при которых первые производные химического потенциала не имеют скачков (в точке перехода $\tilde{S}_1 = \tilde{S}_2$, $\tilde{V}_1 = \tilde{V}_2$), но скачком меняются вторые производные:

$$\left(\frac{\partial^2\mu}{\partial P^2}\right)_T = \left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial P}\right)_T, \quad \left(\frac{\partial^2\mu}{\partial T^2}\right)_P = -\frac{\tilde{C}_P}{T}, \quad \frac{\partial^2\mu}{\partial p\,\partial T} = \left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial T}\right)_P. \qquad (25.1)$$

Таким образом, *при фазовых переходах второго рода не происходит скачкообразного изменения объема и поглощения или выделения теплоты перехода, но скачком меняются сжимаемость, коэффициент объемного расширения и теплоемкость.*

Фазовые переходы второго рода чаще всего связаны со скачкообразным изменением каких-либо свойств симметрии тела. Например, если в центрированной кубической решетке узлы, находящиеся в центрах ячеек, испытывают даже сколь угодно малое смещение, симметрия решетки скачкообразно изменяется. Другой пример дает нам решетка, в которой атомы определенного сорта могут занимать места двух типов — «свои» (для которых вероятность встретить здесь атом больше 1/2) и «чужие» (для которых вероятность встретить атом меньше 1/2).

С изменением температуры обе вероятности меняются и при некоторой температуре становятся равными. В этот момент постоянная решетки скачкообразно уменьшается и, следовательно, скачком меняется симметрия. При переходе магнетика из ферромагнитного состояния в парамагнитное (см. § 26) скачком изменяется симметрия в расположении элементарных магнитных моментов.

Все эти примеры показывают, *что скачкообразное изменение симметрии в точке фазового перехода второго рода связано с перемещением весьма малого числа атомов или с их перемещением на весьма малые расстояния, и поэтому это перемещение не приводит ни к затрате энергии, ни к скачкообразному изменению объема.*

Нетрудно получить для фазовых переходов второго рода формулы (Эренфест), заменяющие формулу Клапейрона — Клаузиуса $dP/dT = \lambda/T(\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1)$, выведенную в § 23 для фазовых переходов первого рода. Эта формула, очевидно, не имеет смысла для фазовых переходов второго рода, так как ее правая часть представляет собой неопределенность типа 0/0.

Запишем выражение для $[\mu]$ (символом $[A]$ мы обозначили $A_2 - A_1$ — скачок величины $A$ при переходе из первой фазы во вторую) вдоль кривой фазового перехода с точностью до членов второго порядка по $dP$ и $dT$:

$$[\mu] = \left[\left(\frac{\partial\mu}{\partial P}\right)_T\right] dP + \left[\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_P\right] dT + \frac{1}{2}\left[\left(\frac{\partial^2\mu}{\partial P^2}\right)_T\right](dP)^2 + \left[\frac{\partial^2\mu}{\partial P\,\partial T}\right] dP\,dT + \frac{1}{2}\left[\left(\frac{\partial^2\mu}{\partial T^2}\right)_P\right] dT^2,$$

или

$$[\mu] = [\tilde{V}]\,dP - [\tilde{S}]\,dT + \frac{1}{2}\left[\left(\frac{\partial\tilde{V}}{\partial P}\right)_T\right](dP)^2 + \left[\left(\frac{\partial\tilde{V}}{\partial T}\right)_P\right] dT\,dP - \frac{1}{2}\frac{[C_P]}{T}(dT)^2.$$

Так как при фазовом переходе второго рода $[\tilde{V}] = 0$ и $[\tilde{S}] = 0$, то

$$[\mu] = \frac{1}{2}\left[\left(\frac{\partial\tilde{V}}{\partial P}\right)_T\right](dP)^2 + \left[\left(\frac{\partial\tilde{V}}{\partial T}\right)_P\right] dP\,dT - \frac{1}{2}\frac{[C_P]}{T}(dT)^2. \quad (25.2)$$

Вдоль кривой фазового равновесия $[\mu] = 0$, и тогда

$$\frac{1}{2}\left[\left(\frac{\partial\tilde{V}}{\partial P}\right)_T\right](dP)^2 + \left[\left(\frac{\partial\tilde{V}}{\partial T}\right)_P\right] dP\,dT - \frac{1}{2}\frac{[C_P]}{T}(dT)^2 = 0. \quad (25.3)$$

Последнее равенство и должно давать дифференциальное уравнение кривой равновесия. Для того чтобы значение $dP/dT$ было единственным, дискриминант квадратного уравнения (25.3) должен равняться нулю:

$$[C_P]\left[\left(\frac{\partial\tilde{V}}{\partial P}\right)_T\right] + T\left[\left(\frac{\partial\tilde{V}}{\partial T}\right)_P\right]^2 = 0. \quad (25.4)$$

Для производной $dP/dT$ вдоль кривой фазового равновесия из (25.3) получаем два эквивалентных выражения

$$\frac{dP}{dT} = -\frac{\left[\left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial T}\right)_P\right]}{\left[\left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial P}\right)_T\right]} = \frac{[C_P]}{T\left[\left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial T}\right)_P\right]}. \tag{25.5}$$

Совокупность уравнений (25.4), (25.5) носит название *уравнений Эренфеста*.

Более детальная теория фазовых переходов второго рода была создана Л. Д. Ландау (см. [4]). Мы рассмотрим приложение этой теории к конкретной задаче о переходе магнетика из ферромагнитного в парамагнитное состояние.

## § 26. Ферромагнетизм. Точка Кюри

В § 15, рассматривая термодинамику парамагнетиков, мы сделали предположение о том, что внутренняя энергия магнетика зависит только от температуры и, следовательно, намагничение зависит только от отношения $H/T$. В статистической физике этому соответствует гипотеза о том, что взаимодействие магнитных моментов молекул отсутствует и ориентация магнитных моментов происходит только под действием внешнего поля (см. вывод функции Ланжевена в § 56). Это допущение является несостоятельным для ферромагнитных тел. Опыт показывает, что у ферромагнетиков: 1) существует спонтанное (самопроизвольное) намагничение в отсутствии внешнего поля и 2) уже в относительно слабых полях намагничение достигает насыщения. Эти свойства указывают на то, что в ферромагнетиках *ориентация магнитных моментов вызывается не столько внешним полем, сколько некоторым внутренним ориентирующим полем, как правило, более сильным, чем внешнее поле $H$, и связанным с взаимодействием магнитных моментов атомов.* Такая гипотеза была введена Вейссом, который допустил, что внутреннее поле пропорционально уже имеющемуся намагничению

$$H_{\text{int}} = \gamma M, \tag{26.1}$$

где $\gamma$ — безразмерный коэффициент *(коэффициент Вейсса)*, зависящий от вещества и имеющий очень большие численные значения ($\gamma \sim 10^4$). Это предположение имеет следующее наглядное физическое обоснование: внутреннее (или молекулярное) поле возникает только в ранее намагниченной среде (в которой уже имеется преимущественное направление магнитных моментов частиц). Естественно, в первом приближении считать зависимость $H_{\text{int}}$ от $M$ линейной. Более точное обоснование эта гипотеза получает в квантовомеханической теории ферромагнетизма, в которой внутреннее поле

появляется как результат действия так называемых обменных сил (см., например, [19]).

Принимая гипотезу Вейсса, мы должны заменить в правой части уравнения (15.5) $M = M_0 L\,(M_0 H/RT)$ внешнее поле $H$ эффективным полем $H_{\text{ef}}$, равным сумме внешнего поля $H$ и внутреннего поля $H_{\text{int}}$:

$$H_{\text{ef}} = H + H_{\text{int}} = H + \gamma M. \tag{26.2}$$

Тогда получим уравнение

$$M = M_0 L\left(\frac{M_0\,(H+\gamma M)}{RT}\right). \tag{26.3}$$

Точное решение этого уравнения, естественно, невозможно, и мы обратимся к его графическому исследованию, записав его предварительно в параметрическом виде. Обозначим аргумент функции Ланжевена через

$$\frac{M_0\,(H+\gamma M)}{RT} = x. \tag{26.4}$$

Тогда уравнение (26.3) может быть записано в виде системы двух уравнений, содержащих параметр $x$:

$$\frac{M}{M_0} = L(x), \tag{26.5}$$

$$\frac{M}{M_0} = \frac{RT}{\gamma M_0^2}\,x - \frac{H}{\gamma M_0}. \tag{26.6}$$

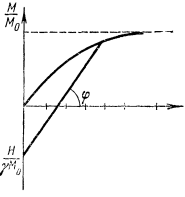


Рис. 35.

На плоскости $(M/M_0, x)$ (рис. 35) первое из этих равенств изображается кривой Ланжевена, а второе — прямой линией, отсекающей на оси ординат отрезок $-H/\gamma M_0$, наклон которой к оси абсцисс определяется формулой

$$\operatorname{tg}\varphi = \frac{RT}{\gamma M_0^2}. \tag{26.7}$$

Из рис. 35 видно, что при наличии внешнего поля, т. е. при $H \neq 0$, кривая Ланжевена (26.5) и прямая (26.6) всегда пересекаются не в начале координат, и, следовательно, существует отличное от нуля намагничение $M$. Поведение точки пересечения при $H \to 0$ (выключение внешнего поля) существенно зависит от угла наклона $\varphi$ прямой (26.6) и, следовательно, от температуры.

Следует раздельно рассмотреть случаи, когда $\varphi$ больше и меньше угла, между касательной к кривой Ланжевена в начале координат и осью абсцисс. Эти два случая характеризуются неравенствами

$$\frac{RT}{\gamma M_0^2} > L'(0) \quad \text{и} \quad \frac{RT}{\gamma M_0^2} < L'(0)$$

соответственно.

Введем величину $T_C$, имеющую размерность температуры (*температура Кюри*), определенную формулой

$$T_C = \frac{\gamma M_0^2 L'(0)}{R}. \tag{26.8}$$

В случае $T < T_C$ прямая (26.6) в пределе $H \to 0$ пересекается с кривой Ланжевена в точке с ординатой $M/M_0 \neq 0$ (рис. 36), и, следовательно, образец имеет спонтанное намагничение, тем более близкое к насыщению $M_0$, чем ниже температура.

Так как спонтанным намагничением обладают только ферромагнетики, то это значит, что при $T < T_C$ вещество находится в ферромагнитном состоянии.

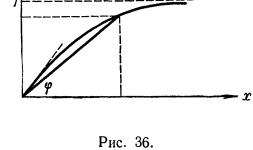



Рис. 36.

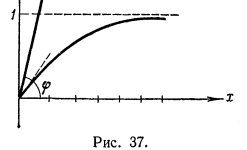



Рис. 37.

При $T > T_C$ прямая (26.6) при $H \to 0$ пересекается с кривой Ланжевена только в начале координат (рис. 37), и, следовательно, спонтанное намагничение отсутствует, $M = 0$. Так как это свойство характерно для парамагнитных тел, то при $T > T_C$ вещество находится в парамагнитном состоянии.

Таким образом, температура Кюри представляет собой температуру перехода из ферромагнитного состояния в парамагнитное или наоборот. Физически это следует трактовать следующим образом: *при температуре Кюри тепловое движение атомов становится настолько интенсивным, что компенсирует ориентирующее действие внутреннего поля Вейсса. При более высоких температурах нескомпенсированным ориентирующим фактором становится только внешнее поле, что является характерным свойством парамагнетика.*

Таким образом, при понижении температуры в точке Кюри (при $H = 0$) возникает скачком новый элемент симметрии — преимущественное направление магнитных моментов (спонтанное намагничение). Следует поэтому ожидать, что точка Кюри является точкой фазового перехода второго рода.

Изучим термодинамические свойства вещества в окрестности точки Кюри, используя идеи, развитые Л. Д. Ландау, в общей теории фазовых переходов второго рода [5].

Рассматривая ферромагнетик как систему с двумя «механическими» степенями свободы («координаты» — молярный объем $\tilde{V}$ и молярное намагничение $M$ и «силы» — давление $P$ и взятая с обратным знаком напряженность магнитного поля $-H$), запишем выражение для химического потенциала $\mu$ и его дифференциала

$$\begin{aligned} \mu &= \tilde{U} - T\tilde{S} + P\tilde{V} - HM, \\ d\mu &= -\tilde{S}\,dT + \tilde{V}\,dP - M\,dH, \end{aligned} \tag{26.9}$$

где $\mu$, $\tilde{S}$, $\tilde{V}$, $M$ должны рассматриваться как функции переменных $T$, $P$ и $H$.

Перейдем с помощью преобразования Лежандра по переменным $M$ и $H$ к функции от переменных $T$, $P$, $M$, введя потенциал $\tilde{\mu} = \mu + MH$:

$$\begin{aligned} \mu &= \tilde{\mu} - MH, \\ d\tilde{\mu}\,(T,\ P,\ M) &= -\tilde{S}\,dT + \tilde{V}\,dP + H\,dM. \end{aligned} \tag{26.10}$$

Введем теперь основное допущение теории Ландау, заключающееся в том, что вблизи точек фазового перехода потенциал $\tilde{\mu}\,(T,\ P,\ M)$ может быть разложен в ряд по степеням $M$. Мы будем рассматривать изотропную модель магнетика, так что противоположные направления намагничения $-M$ и $M$ физически эквивалентны, и разложение ведется по четным степеням $M$. Ограничиваясь тремя членами, имеем

$$\mu = \tilde{\mu}\,(T,\ P,\ 0) + \frac{\alpha\,(T,\ P)}{2} M^2 + \frac{\beta\,(T,\ P)}{4} M^4 - MH. \tag{26.11}$$

В состоянии термодинамического равновесия химический потенциал должен иметь минимальное значение и, следовательно, при фиксированных $T$ и $P$

$$\frac{\partial \mu}{\partial M} = 0, \qquad \frac{\partial^2 \mu}{\partial M^2} > 0.$$

Отсюда получим

$$M\,[\alpha\,(T,\ P) + \beta\,(T,\ P)\,M^2] - H = 0, \tag{26.12}$$

$$\alpha\,(T,\ P) + 3\beta\,(T,\ P)\,M^2 > 0. \tag{26.13}$$

Отметим, что соотношения (26.12), (26.13) определяют намагничение $M$ как функцию $T$, $P$ и $H$, т. е. $M = M\,(T,\ P,\ H)$, а подставляя эту функцию в разложение (26.11), мы найдем химический потенциал как функцию тех же переменных.

Рассмотрим теперь магнетик при выключенном внешнем поле, $H = 0$. Соотношения (26.12) и (26.13) принимают вид

$$M\,[\alpha\,(T,\ P) + \beta\,(T,\ P)\,M^2] = 0, \tag{26.14}$$

$$\alpha\,(T,\ P) + 3\beta\,(T,\ P)\,M^2 > 0. \tag{26.15}$$

Уравнение (26.14) имеет два корня

$$M=0 \quad \text{и} \quad M=\sqrt{-\frac{\alpha(T,\ P)}{\beta(T,\ P)}}.$$

При этом неравенство (26.15) дает $\alpha\ (T,\ P) > 0$ для первого корня и $\alpha\ (T,\ P) < 0$, $\beta\ (T,\ P) > 0$ для второго корня.

Корень $M = 0$ соответствует парамагнитному состоянию магнетика (в отсутствие внешнего поля намагничение равно нулю), которое, как показывает опыт, существует при температурах более высоких, чем температура перехода $T_C$ (температура Кюри). Корень $M_S = \sqrt{-\alpha(T,\ P)/\beta(T,\ P)}$ соответствует ферромагнитному состоянию ($M_S$ — спонтанное намагничение в отсутствие внешнего поля), которое существует при $T < T_C$. Полученные результаты удобно записать в виде таблицы:

| $T < T_C$ — ферромагнитное состояние | $T > T_C$ — парамагнитное состояние |
|---|---|
| $M = M_s = \sqrt{-\frac{\alpha(T,\ P)}{\beta(T,\ P)}}$ | $M = 0$ |
| $\alpha(T,\ P) < 0$ | $\alpha(T,\ P) > 0$ |
| $\beta(T,\ P) > 0$ | |

(26.16)

В точках Кюри коэффициент $\alpha\ (T,\ P)$ меняет знак, и поэтому

$$\alpha(T_C,\ P_C) = 0. \tag{26.17}$$

Мы получили уравнение, которое определяет кривую фазового перехода на $(P,\ T)$-плоскости. Заметим, что парамагнитное состояние неустойчиво при $\alpha\ (T,\ P) < 0$, $T < T_C$, а ферромагнитное состояние неустойчиво при $\alpha\ (T,\ P) > 0$, $T > T_C$, так как этим значениям $\alpha$ соответствуют не минимальные, а максимальные значения химического потенциала ($\partial^2\mu/\partial M^2 < 0$).

Вблизи от точек фазового перехода ($\alpha\ (T_C,\ P_C) = 0$) функция $\alpha\ (T,\ P)$ может быть разложена в ряд по степеням $(T - T_C)$ с сохранением одного лишь первого (линейного) члена

$$\alpha(T,\ P) = \left(\frac{\partial\alpha}{\partial T}\right)_C (T - T_C), \tag{26.18}$$

где

$$\left(\frac{\partial\alpha}{\partial T}\right)_C = \left.\frac{\partial\alpha(T,\ P_C)}{\partial T}\right|_{T=T_C}.$$

Подставляя это выражение в формулу для $M_S$ (26.16), находим

$$M_S = \sqrt{\frac{\left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_c}{\beta_c}} \sqrt{T_c - T}, \tag{26.19}$$

откуда видно, что по мере приближения к точке Кюри спонтанное намагничение убывает пропорционально $\sqrt{T_c - T}$.

Вычислим, пользуясь разложением (26.11), химический потенциал, энтропию и объем магнетика. Подставляя в (26.11) значения намагничения (26.16) и полагая $H = 0$, получим:

в парамагнитной области ($\alpha\ (T,\ P) > 0$)

$$\mu_п = \tilde{\mu}\ (T,\ P,\ 0), \tag{26.20}$$

в ферромагнитной области ($\alpha(T,\ P) < 0$)

$$\mu_ф = \tilde{\mu}\ (T,\ P,\ 0) - \frac{\alpha^2\ (T,\ P)}{4\beta\ (T,\ P)}. \tag{26.21}$$

Дифференцируя (26.20) и (26.21) по температуре, получим выражения для энтропии:

в парамагнитной области

$$\tilde{S}_п = -\frac{\partial \tilde{\mu}\ (T,\ P,\ 0)}{\partial T} = \tilde{S}_0, \tag{26.22}$$

в ферромагнитной области

$$\tilde{S}_ф = \tilde{S}_0 + \frac{1}{4}\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\alpha^2\ (T,\ P)}{\beta\ (T,\ P)}\right) = \tilde{S}_0 + \frac{\alpha\ (2\alpha'_T\beta - \alpha\beta'_T)}{4\beta^2}. \tag{26.23}$$

Дифференцируя (26.20) и (26.21) по давлению, найдем выражения для объема:

в парамагнитной области

$$\tilde{V}_п = \frac{\partial \tilde{\mu}\ (T,\ P,\ 0)}{\partial P} = \tilde{V}_0, \tag{26.24}$$

в ферромагнитной области

$$\tilde{V}_ф = \tilde{V}_0 - \frac{1}{4}\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\alpha^2\ (T,\ P)}{\beta\ (T,\ P)}\right) = \tilde{V}_0 - \frac{\alpha\ (2\alpha'_P\beta - \alpha\beta'_P)}{4\beta^2}. \tag{26.25}$$

Так как в точке Кюри $\alpha\ (T,\ P)$ обращается в нуль, то из формул (26.22) — (26.25) видно, что скачки энтропии и объема в точке Кюри равны нулю.

Вычислим скачки теплоемкости и сжимаемости в точке Кюри и покажем, что они отличны от нуля, и, следовательно, переход из парамагнитного состояния в ферромагнитное при $H = 0$

представляет собой фазовый переход второго рода. Получаем

$$[C_P] = T_C \frac{\partial}{\partial T} (\tilde{S}_\Phi - \tilde{S}_n)_{T_C} = \frac{\left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_C^2 T_C}{2\beta_C}, \tag{26.26}$$

и, так как $\beta_C > 0$, теплоемкость в ферромагнитном состоянии больше, чем в парамагнитном. Далее, находим

$$\left[-\left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial P}\right)_T\right] = \frac{\left(\frac{\partial \alpha}{\partial P}\right)_C^2}{2\beta_C}, \tag{26.27}$$

и, следовательно, сжимаемость в ферромагнитном состоянии больше, чем в парамагнитном.

Наконец, пользуясь формулой Эренфеста (25.5), получаем для скачка объемного расширения $(\partial \tilde{V}/\partial T)_P$ при $H = 0$

$$\left[\left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial T}\right)_P\right]^2 = \frac{\left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_C^2 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial P}\right)_C^2}{4\beta_C^2}. \tag{26.28}$$

Что касается знака скачка $(\partial \tilde{V}/\partial T)_P$, то уравнением (26.28) он не определяется. Из уравнений Эренфеста (25.4) — (25.5) видно, что знак $(\partial \tilde{V}/\partial T)_P$ совпадает со знаком производной $dP/dT$ вдоль кривой равновесия фаз. Опыт показывает, что существуют магнетики с обоими знаками $dP/dT$ и, следовательно, с обоими знаками $[(\partial \tilde{V}/\partial T)_P]$.

Перейдем к рассмотрению процессов в магнетике при $H \neq 0$. Мы должны исследовать систему, состоящую из кубического уравнения

$$M^3 + \frac{\alpha(T, P)}{\beta(T, P)} M - \frac{H}{\beta(T, P)} = 0 \tag{26.29}$$

и неравенства

$$\alpha(T, P) + 3\beta(T, P) M^2 > 0. \tag{26.30}$$

Как известно (см., например, [22а]), уравнение (26.29) имеет один вещественный корень при условии

$$\frac{27}{4} H^2 > -\frac{\alpha^3}{\beta} \tag{26.31}$$

и три вещественных корня в случае выполнения противоположного неравенства

$$\frac{27}{4} H^2 \leqslant -\frac{\alpha^3}{\beta}. \tag{26.32}$$

В первом случае, очевидно, возможно существование лишь одной фазы вещества, причем из уравнения (26.29) видно, что намагничение в области слабых полей (совместимых, однако, с (26.31)) про-

порционально $H$ («парадобный корень»). Действительно, при слабых полях в (26.29) можно пренебречь слагаемым $M^3$, откуда $M \approx H/\alpha$. При более сильных полях намагничение пропорционально $H^{1/3}$ (в (26.29) можно отбросить слагаемое $(\alpha/\beta)\,M$ и $M \approx \approx (H/\beta)^{1/3}$).

В случае выполнения неравенства (26.32) $\alpha$ заведомо отрицательно ($\beta\,(T,\ P) > 0$), и удобно ввести величину

$$\gamma(T,\ P) = -\alpha(T,\ P).$$

Перепишем в новых обозначениях разложение (26.11) и соотношения (26.29), (26.30)

$$\mu = \tilde{\mu}(T,\ P,\ 0) - \frac{\gamma(T,\ P)}{2} M^2 + \frac{\beta(T,\ P)}{4} M^4 - MH, \qquad (26.33)$$

$$M^3 - \frac{\gamma(T,\ P)}{\beta(T,\ P)} M - \frac{H}{\beta} = 0, \qquad (26.34)$$

$$3M^2 - \frac{\gamma(T,\ P)}{\beta(T,\ P)} > 0. \qquad (26.35)$$

Уравнение (26.34) имеет в этом случае три вещественных корня, которые даются формулами (см. [22а])

$$M = 2\left(\frac{\gamma}{3\beta}\right)^{1/2} \cos\left(\varphi + \frac{2k\pi}{3}\right), \qquad k = 0,\ 1,\ 2, \qquad (26.36)$$

где

$$\cos 3\varphi = \frac{3\sqrt{3}}{2} \frac{H\beta^{1/2}}{\gamma^{3/2}}, \quad 0 \leqslant \varphi \leqslant \frac{\pi}{6}. \qquad (26.37)$$

Подставляя (26.36) в достаточное условие минимальности $\mu$ (26.35), получаем неравенство

$$\left|\cos\left(\varphi + \frac{2k\pi}{3}\right)\right| > \frac{1}{2}, \qquad (26.38)$$

которое выполняется при $k = 0$, 1, но не выполняется при $k = 2$. Таким образом, решения с $k = 0$ и $k = 1$ соответствуют минимумам $\mu$, а решение с $k = 2$ соответствует максимуму $\mu$ и должно быть отброшено.

Нам остается исследовать, какое из двух решений ($k = 0$, $k = 1$) соответствует абсолютному минимуму, и выяснить, возможны ли переходы между фазами, соответствующими этим двум решениям. Подставляя выражение (26.36) с $k = 0$ и $k = 1$ в (26.33) и учитывая (26.37), получим после некоторых преобразований

$$\mu_{k=0} = \tilde{\mu}(T,\ P,\ 0) + \frac{\gamma^2}{6\beta}(1 + \cos 2\varphi)(1 - 3\cos 2\varphi), \qquad (26.39)$$

$$\mu_{k=1} = \tilde{\mu}(T,\ P,\ 0) + \frac{\gamma^2}{6\beta}\left[1 + \cos 2\left(\varphi + \frac{2\pi}{3}\right)\right]\left[1 - 3\cos 2\left(\varphi + \frac{2\pi}{3}\right)\right]. \qquad (26.40)$$

Читатель легко убедится в том, что уравнение $\mu_{k-0} = \mu_{k-1}$ не имеет корней, удовлетворяющих условию $0 \leqslant \varphi < \pi/6$, и что имеет место неравенство $\mu_{k-0} \leqslant \mu_{k-1}$ (знак равенства наступает при $\varphi = \pi/6$ или (27/4) $H^2 = \gamma^3/\beta$).

Таким образом, и при выполнении неравенства (26.32) возможно устойчивое состояние лишь одной фазы ($k = 0$), состояния же с $k = 1$ возможны лишь как метастабильные (отметим, что при $k = 1$ намагничение противоположно по направлению внешнему полю, $M < 0$).

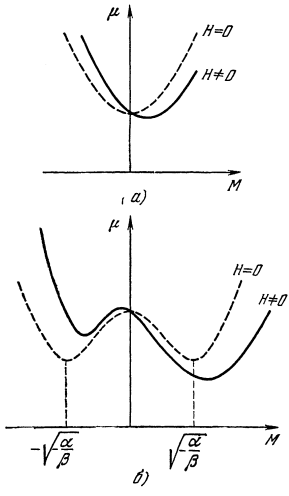


Рис. 38.

Результаты изложенного выше исследования состояний магнетика при $H \neq 0$ можно понять из следующих качественных соображений. Зависимость химического потенциала от намагничения при $H = 0$ изображается в случае парамагнитного состояния кривой с одним минимумом при $M = 0$ (пунктирная кривая на рис. 38), а в случае ферромагнитного состояния кривой с двумя минимумами при $M = \pm\sqrt{-\alpha/\beta}$. При включении магнитного поля к химическому потенциалу добавляется слагаемое $-MH$, в результате чего зависимость химического потенциала от намагничения изменяется (см. сплошные кривые на рис. 38, *а*, *б*). Из рис. 38, *б* видно, что правый минимум всегда глубже, чем левый. Заметим, что решение с $k = 0$, $M = 2(\gamma/3\beta)^{1/2}\cos\varphi$ имеет «ферроподобный» характер (слабая зависимость намагничения от $H$): при изменении $\varphi$ от 0 до $\pi/6$ (этому соответствует, как следует из (26.37), уменьшение напряженности от значения $2\gamma^{3/2}/3/\sqrt{3}\,\beta^{1/2}$ до нуля) намагничение уменьшается всего в $2/\sqrt{3}$ раз.

Таким образом, при $H \neq 0$ фазовый переход исчезает и заменяется непрерывным переходом от «ферроподобного» поведения магнетика к «параподобному» (при увеличении параметра $H^2\beta/\gamma^3$ от значений, меньших 4/27, до значений, больших 4/27). Следовательно,

в плоскости $H$, $T$ ($P = \text{const}$) имеется изолированная точка фазового перехода второго рода, лежащая на оси абсцисс. (В плоскости переменных $P$, $T$ ($H = 0$) мы имеем, конечно, кривую фазового перехода второго рода.)

Найдем, далее, магнитную восприимчивость магнетика $\varkappa = (\partial M/\partial H)_{T,P}$. Дифференцируя (26.12) по $H$, получим

$$\varkappa = \frac{1}{\alpha(T, P) + 3\beta(T, P) M^2}. \tag{26.41}$$

Отсюда для «начальной» восприимчивости $\varkappa_0 = \varkappa_{H=0}$ находим:

в случае парамагнитного состояния ($M = 0$, $\alpha(T, P) > 0$)

$$\varkappa_0 = \frac{1}{\alpha(T, P)}, \tag{26.42}$$

в случае ферромагнитного состояния ($M = \sqrt{-\alpha/\beta}$, $\alpha(T, P) < 0$)

$$\varkappa_0 = -\frac{1}{2\alpha(T, P)}. \tag{26.43}$$

Вблизи от точки Кюри, где справедливо разложение (26.18), эти формулы принимают вид

$$\varkappa_0 = \frac{1}{\left(\frac{\partial\alpha}{\partial T}\right)_C (T - T_C)} \quad \text{при } T > T_C, \tag{26.44}$$

$$\varkappa_0 = \frac{1}{2\left(\frac{\partial\alpha}{\partial T}\right)_C (T_C - T)} \quad \text{при } T < T_C. \tag{26.45}$$

При слабых магнитных полях $H \ll M_S/\varkappa_0 \sim |\alpha|^{3/2}/\beta^{1/2}$ последние уравнения могут быть проинтегрированы по $H$, что дает:

в парамагнитной области ($T < T_C$)

$$M = \varkappa_0 H = \frac{H}{\left(\frac{\partial\alpha}{\partial T}\right)_C (T - T_C)}, \tag{26.46}$$

в ферромагнитной области ($T > T_C$)

$$M = M_S + \varkappa H = \sqrt{-\frac{\alpha(T, P)}{\beta(T, P)}} + \frac{H}{2\left(\frac{\partial\alpha}{\partial T}\right)_C (T_C - T)}. \tag{26.47}$$

Заметим, что область применимости последних двух формул ограничена с двух сторон: возможность использовать разложение (26.18) требует, чтобы температура была достаточно близкой к температуре Кюри, но, с другой стороны, при любом фиксированном $H$ неравенство

$$H \ll \frac{|\alpha|^{3/2}}{\beta^{1/2}} \sim \frac{(\partial\alpha/\partial T)_C^{3/2} (T - T_C)^{3/2}}{\beta_C^{1/2}}$$

нарушается при $|T - T_C| \to 0$. Следовательно, мы получим в качестве условия применимости формул (26.46) и (26.47)

$$\frac{H^{2/3}\beta_C^{1/3}}{\left|\left(\frac{\partial\alpha}{\partial T}\right)_C\right|} \ll \left|\frac{T-T_C}{T_C}\right| \ll \left|\frac{\left(\frac{\partial\alpha}{\partial T}\right)_C}{\left(\frac{\partial^2\alpha}{\partial T^2}\right)T_C}\right|.$$

Соотношения (26.44) — (26.47) дают формулировку закона Кюри — Вейсса, согласно которому начальная восприимчивость и индуцированное намагничение обратно пропорциональны величине $|T - T_C|$. При этом восприимчивость и индуцированное намагничение в ферромагнитной области вдвое меньше, чем в парамагнитной (при одинаковых значениях $|T - T_C|$).

Отметим теперь глубокое отличие фазовых переходов второго рода от фазовых переходов первого рода.

При фазовых переходах первого рода каждая фаза сама по себе устойчива по обе стороны от точки перехода. Это следует из того, что как химический потенциал первой фазы $\mu_1$ $(T, P)$, так и химический потенциал второй фазы $\mu_2$ $(T, P)$ определены по обе стороны от точки перехода, и при фиксированной температуре мы можем найти давление, соответствующее наименьшему значению $\mu_i$, и, наоборот, при фиксированном давлении найти температуру, соответствующую минимуму $\mu_i$ для каждой фазы. Такие давления и температуры соответствуют равновесному состоянию каждой фазы по обе стороны от точек перехода. На диаграммах $(\mu, P)$ и $(\mu, T)$ (рис. 30, 31) это следует из того факта, что кривые $\mu_1$ и $\mu_2$ существуют по обе стороны от точки пересечения, но одна из них соответствует абсолютному минимуму $\mu$, т. е. абсолютно равновесному состоянию (кривая с меньшим значением $\mu$), а другая (кривая с большим значением $\mu$) соответствует минимуму для данной фазы, т. е. метастабильному состоянию вещества. В связи с этим при фазовых переходах первого рода возможны явления перегрева и переохлаждения.

При переходе между парамагнитным и ферромагнитным состояниями при $H = 0$, т. е. при фазовом переходе второго рода, как следует из формул (26.14), (26.15), парамагнитное состояние $(M = 0)$ абсолютно неустойчиво при $\alpha < 0$, $T < T_C$, а ферромагнитное состояние $(M = M_S = (-\alpha/\beta)^{1/2})$ абсолютно неустойчиво при $\alpha > 0$, $T > T_C$ (термодинамический потенциал имеет в этих случаях максимум $\partial^2\mu/\partial M^2 < 0$). Это значит, что химический потенциал парамагнитной фазы вообще не определен при $T < T_C$ так же, как химический потенциал ферромагнитной фазы при $T > T_C$. Поэтому *при фазовых переходах второго рода невозможно метастабильное состояние перегретой или переохлажденной фазы.*

Эту особенность фазовых переходов второго рода можно понять, исходя и из других более наглядных физических соображений. Так как в точке фазового перехода химический потенциал меняется непрерывно, то возможно либо возникновение весьма малого количества новой фазы, свойства которой сильно отличаются от свойств старой фазы, либо возникновение новой фазы во всем объеме вещества, но со свойствами, крайне мало отличающимися от свойств старой фазы. Первый случай имеет место при фазовых переходах первого рода, когда новая фаза возникает в малых «зародышах», но имеет молярный объем и молярную энтропию, отличные от соответствующих величин для старой фазы. В этом случае, как мы видели в § 24, благодаря существованию поверхностной энергии может происходить «затяжка» фазового перехода и возникают метастабильные состояния.

Второй случай имеет место при фазовых переходах второго рода, когда новая фаза (в большинстве случаев фаза с симметрией, отличной от симметрии исходной фазы) возникает сразу во всем объеме, а не в малых «зародышах». Поэтому границ раздела между фазами в этом случае не возникает и «затяжка» фазового перехода невозможна.

Зависимость химического потенциала от температуры и давления при фазовом переходе второго рода изображается одной плавной кривой, а не пересечением двух кривых, как при фазовых переходах первого рода. Ясно, однако, что линия перехода $\alpha$ $(T_c, P_c) = 0$ является линией, на которой термодинамические функции имеют какую-то особенность; это ясно уже из того, что вторые производные химического потенциала меняются на этой линии скачком. Характер особенности химического потенциала на линии фазовых переходов второго рода до сих пор неизвестен. В связи с этим возможность разложения химического потенциала в ряд по степеням $M^2$ (формула (26.11)) является, собственно говоря, проблематичной. Поэтому все рассуждения этого параграфа основаны на непроверенной до сих пор гипотезе о том, что особенности термодинамического потенциала в точках фазового перехода не сказываются на тех членах разложения (26.11), которые используются в наших выкладках. Это обстоятельство настоятельно подчеркивалось и самим автором общей теории фазовых переходов второго рода Л. Д. Ландау.

В последние годы фазовые переходы второго рода, в частности, переход между парамагнитным и ферромагнитным состояниями, изучаются весьма интенсивно как теоретически, так и экспериментально. В результате этих исследований (хотя они не привели до сих пор к созданию последовательной микроскопической теории фазовых переходов второго рода) можно считать установленным, что теория Ландау перестает быть справедливой в непосредственной близости точки Кюри. В частности, теплоемкость в точке Кюри

имеет, по-видимому, не конечный скачок, а обращается в бесконечность по логарифмическому закону

$$C_P \sim \ln \frac{|T - T_C|}{T_C}.$$

Конечный скачок $[C_P]$ обнаруживается только в том случае, если измерение теплоемкости каждой фазы проводится на некотором конечном, хотя и малом расстоянии от точки Кюри (на шкале температур). Далее в непосредственной близости от точки Кюри спонтанное намагничение $M_S$ изменяется как $(T_C - T)^\beta$, где $\beta \approx 0{,}33$, а не 0,5, как в теории Ландау, а магнитная восприимчивость при $T > T_C$ пропорциональна $(T - T_C)^{-\gamma}$, где $\gamma \approx 1{,}33$, а не 1, как в теории Ландау, и т. д.

В связи с этим следует настоятельно подчеркнуть, что все результаты, полученные в этом параграфе, справедливы лишь в некоторой области вблизи кривой фазового перехода. Эта область, с одной стороны, не уходит чересчур далеко от точек Кюри (так, чтобы можно было пользоваться разложением $\alpha = (\partial\alpha'/\partial T)_C (T - T_C)$), но, с другой стороны, не подходит чересчур близко к точкам Кюри, так как там, по-видимому, становится непригодным разложение химического потенциала по степеням $M^2$.

Заметим в заключение этого параграфа, что спонтанное намагничение ферромагнетика при $T < T_C$ в макроскопических образцах обнаруживается далеко не всегда (только в специально намагниченных образцах). Это объясняется тем, что ферромагнетик состоит из ряда микроскопических областей (доменов), в каждом из которых спонтанное намагничение существует. В соседних доменах в отсутствие поля, как правило, направления вектора намагничения противоположны и среднее (макроскопическое) намагничение всего образца равно нулю. При включении внешнего поля направления намагничения в доменах поворачиваются и границы между доменами смещаются, так что суммарное намагничение становится направленным по полю. При уменьшении внешнего поля картина становится необратимой — кривая размагничивания отстает от кривой намагничивания и при $H = 0$ образец остается намагниченным (остаточный магнетизм).

## § 27. Термодинамика сверхпроводников

Многие металлы и сплавы при низких температурах, близких к 0 °K, испытывают фазовое превращение, переходя в так называемое *сверхпроводящее состояние*. Наиболее бросающимся в глаза свойством вещества в этом состоянии является полное отсутствие сопротивления прохождению электрического тока, что и было обнаружено уже в первых экспериментах (1911 г., Камерлинг-Оннес). Следует отдавать себе отчет в том, что ток, протекающий по

проводнику, представляет собой неравновесный процесс, связанный с существованием потока заряженных частиц, и поэтому эффект исчезновения сопротивления не есть предмет термодинамики равновесных процессов и должен изучаться кинетикой. Оказывается, однако, что сверхпроводящее и нормальное состояния металла отличаются друг от друга не только проводимостями, но имеют также различные значения ряда чисто термодинамических величин. Это значит, что эти состояния представляют собой разные термодинамические фазы вещества, а переход из одного состояния в другое представляет собой фазовый переход (первого рода, если он происходит при наличии магнитного поля, и второго рода при выключенном магнитном поле). Отметим, что с аналогичной ситуацией мы сталкиваемся при изучении жидкого гелия. Вязкость как неравновесный процесс выравнивания скорости направленного движения не входит в компетенцию термодинамики. Однако сверхтекучая и нормальная модификации гелия (HeI и HeII) представляют собой две термодинамические фазы, а превращение одной в другую — фазовый переход второго рода. Поэтому переход металла из нормального состояния в сверхпроводящее (в отсутствие тока) и превращение HeI в HeII (при отсутствии потока жидкости) могут изучаться термодинамическими методами. Переход металла из нормального в сверхпроводящее состояние сопровождается изменением его магнитных свойств. Это изменение заключается в том, что магнитное поле не проникает внутрь массивного сверхпроводника (точнее говоря, магнитное поле существует только в тонком поверхностном слое толщиной $\sim 10^{-5}$ *см*). Следовательно, в толще массивного сверхпроводника

$$\boldsymbol{B}=0. \tag{27.1}$$

Так как нормальная проекция индукции $B_n$ непрерывна на границе, то линии внешнего магнитного поля касательны к его поверхности.

Переход из нормального в сверхпроводящее состояние происходит (в отсутствие внешнего поля) при определенной характерной для данного сверхпроводника температуре, называемой критической температурой $T_к$. При наличии внешнего поля переход из нормального в сверхпроводящее состояние (или обратный переход) существенно зависит от формы сверхпроводника и может происходить неодновременно в разных точках сверхпроводника (если поле неоднородно вдоль поверхности образца). Ограничимся поэтому рассмотрением цилиндрического сверхпроводника, ось которого параллельна направлению внешнего магнитного поля $\boldsymbol{H}$, так что поле на боковой поверхности этого цилиндра (не обязательно кругового) одинаково во всех его точках. В таком цилиндрическом образце сверхпроводимость исчезает, если напряженность внешнего поля достигает некоторого значения $H_к$ (критическое поле).

Величина критического поля зависит от температуры $H_к = H_к(T)$ и обращается в нуль при $T = T_к$:

$$H_к(T_к) = 0. \tag{27.2}$$

На плоскости ($H$, $T$) зависимость $H_к$ от $T$ изображается кривой (рис. 39), разделяющей области нормального $n$- и сверхпроводящего $s$-состояний. Если образец находится в поле с напряженностью $H < H_к(0)$, то сверхпроводимость исчезает (наступает) при температуре $T_к(H) < T_к(0)$. Введенная выше критическая температура исчезновения сверхпроводимости в отсутствие поля есть $T_к(0)$. Кривая на рис. 39 есть кривая точек фазового перехода из $n$-состояния в $s$-состояние и обратно.

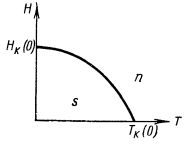


Рис. 39.

Если образец находится в поле с напряженностью $\boldsymbol{H}$, параллельном оси цилиндра, то из-за непрерывности тангенциальной составляющей напряженности поля напряженность поля внутри цилиндра также равна $\boldsymbol{H}$.

В силу формулы (27.1) (напоминаем, что истинной усредненной напряженностью поля внутри магнетика является индукция $\boldsymbol{B}$, а не напряженность $\boldsymbol{H}$) имеем

$$B = H + 4\pi M = 0, \qquad M = -\frac{H}{4\pi}. \tag{27.3}$$

(В этом параграфе мы обозначаем через $M$ удельное намагничение — магнитный момент единицы объема.)

Отсюда для сверхпроводника восприимчивость $\varkappa = \partial M/\partial H$ равна

$$\varkappa = -\frac{1}{4\pi}. \tag{27.4}$$

Таким образом, формально мы можем описывать сверхпроводник как «абсолютный» диамагнетик с магнитной восприимчивостью $\varkappa = -1/4\pi$.

Будем рассматривать сверхпроводник как систему с двумя степенями свободы (обобщенные координаты: объем $V$ и полное намагничение $VM$, обобщенные силы: давление $P$ и магнитное поле — $H$). Тогда термодинамический потенциал $\Phi$ и его дифференциал запишутся в виде

$$\Phi = U - TS + PV - HVM, \qquad d\Phi = -S\,dT + V\,dP - VM\,dH,$$

а дифференциал химического потенциала сверхпроводника в поле определяется формулой

$$d\mu_s = -\tilde{S}\,dT + \tilde{V}_s\,dP - \tilde{V}_s M\,dH,$$

где $\tilde{V}_s$ — молярный объем сверхпроводника, $\tilde{S}$ — молярная энтропия.

Подставим значение намагничения $M$ из формулы (27.3) и пренебрежем слабыми эффектами магнитострикции (зависимость $\tilde{V}_s$ от $H$) и зависимостью объема сверхпроводника от внешнего давления. Тогда $\tilde{V}_s = \text{const}$, и мы получим

$$d\mu_s = -\tilde{S}\,dT + \tilde{V}_s\,dP + d\left(\frac{\tilde{V}_s H^2}{8\pi}\right). \tag{27.5}$$

Интегрируя это выражение, находим для сверхпроводящего состояния

$$\mu_s(T, P, H) = \mu_s(T, P, 0) + \frac{\tilde{V}_s H^2}{8\pi}. \tag{27.6}$$

Таким образом, химический потенциал сверхпроводника в магнитном поле больше, чем в отсутствие поля на величину $\tilde{V}_s H^2/8\pi$.

Химический же потенциал нормального проводника можно считать не зависящим от магнитного поля, так как слабым пара- или диамагнетизмом можно в первом приближении пренебречь и считать, что

$$\mu_n = \mu_n(T, P). \tag{27.7}$$

*Таким образом, при достаточно сильном магнитном поле сверхпроводящее состояние становится термодинамически невыгодным,* $\mu_s(T, P, H) > \mu_n(T, P)$, *и сверхпроводимость разрушается.*

В точках фазового перехода

$$\mu_s(T, P, 0) + \frac{\tilde{V}_s H_к^2}{8\pi} = \mu_n(T, P). \tag{27.8}$$

Продифференцируем это равенство по $T$ вдоль кривой фазового перехода $H_к = H_к(T)$ (пренебрегая опять слабой зависимостью $\tilde{V}_s$ от $T$). Получим

$$\tilde{S}_s - \tilde{S}_n = \frac{\tilde{V}_s H_к}{4\pi}\left(\frac{\partial H_к}{\partial T}\right)_P. \tag{27.9}$$

Аналогично, дифференцируя соотношение (27.8) по давлению, найдем

$$\tilde{V}_s - \tilde{V}_n = -\frac{\tilde{V}_s H_к}{4\pi}\left(\frac{\partial H_к}{\partial P}\right)_T. \tag{27.10}$$

Формулы (27.9) и (27.10) показывают, что если переход из нормального в сверхпроводящее состояние происходит в магнитном поле (при $T < T_к(0)$), то он сопровождается скачкообразным

изменением энтропии и объема, т. е. является фазовым переходом первого рода. Умножая обе части формулы (27.9) на $T$, находим в этом случае выражение для молярной теплоты перехода

$$\lambda = T(\tilde{S}_s - \tilde{S}_n) = \frac{\tilde{V}_s H_к T}{4\pi}\left(\frac{\partial H_к}{\partial T}\right)_P. \qquad (27.11)$$

Так как $H_к(T)$ есть монотонно убывающая функция, то $\lambda < 0$. Следовательно, тепло поглощается при переходе из сверхпроводящего состояния в нормальное и выделяется при обратном переходе.

Что касается знака разности объемов, то он, как видно из формулы (27.10), определяется знаком $(\partial H_к/\partial P)_T$, который у разных сверхпроводников может быть, как показывает опыт, и положительным и отрицательным.

Разделив почленно (27.9) на (27.10), получим

$$\frac{\tilde{S}_s - \tilde{S}_n}{\tilde{V}_s - \tilde{V}_n} = \frac{\partial(H_к, P)}{\partial(T, P)}\frac{\partial(T, P)}{\partial(H_к, T)} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{H_к},$$

т. е. уравнение Клапейрона — Клаузиуса для перехода из $s$-состояния в $n$-состояние (при $H \neq 0$, $T < T_к$ (0))

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{H_к} = \frac{\lambda}{T(\tilde{V}_s - \tilde{V}_n)}. \qquad (27.12)$$

Если переход из $s$-состояния в $n$-состояние (или наоборот) совершается при $H = 0$, то $T = T_к$ (0) и $H_к = 0$. В этом случае скачки энтропии и объема равны нулю, и правая часть уравнения (27.12) оказывается неопределенностью типа 0/0. Переход в этом случае является фазовым переходом второго рода.

Найдем скачки теплоемкости и сжимаемости в этом случае. Дифференцируя соотношение (27.9) по $T$ и умножая на $T$ полученное равенство, найдем (пренебрегая зависимостью $\tilde{V}_s$ от $T$)

$$C_s - C_n = T\left[\left(\frac{\partial \tilde{S}_s}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial \tilde{S}_n}{\partial T}\right)_P\right] = \frac{\tilde{V}_s T}{4\pi}\left[H_к\left(\frac{\partial^2 H_к}{\partial T^2}\right)_P + \left(\frac{\partial H_к}{\partial T}\right)_P^2\right]. \qquad (27.13)$$

При $H = 0$, $T = T_к$ (0) и $H_к = 0$ имеем отсюда формулу Рутгерса

$$C_s - C_n = \frac{\tilde{V}_s T_к}{4\pi}\left(\frac{\partial H_к}{\partial T}\right)_P^2, \qquad (27.14)$$

откуда видно, что теплоемкость в сверхпроводящем состоянии больше, чем теплоемкость в нормальном состоянии.

Дифференцируя соотношение (27.10) по давлению, найдем

$$\left(\frac{\partial \tilde{V}_s}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial \tilde{V}_n}{\partial P}\right)_T = -\frac{\tilde{V}_s}{4\pi}\left[H_к\left(\frac{\partial^2 H_к}{\partial P^2}\right)_T + \left(\frac{\partial H_к}{\partial P}\right)_T^2\right] \qquad (27.15)$$

(мы не дифференцируем $V_s$ в правой части (27.10), так как это дает лишь малые поправки к (27.15)). В частности, при $H_к = 0$

$$\left(\frac{\partial \tilde{V}_s}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial \tilde{V}_n}{\partial P}\right)_T = -\frac{\tilde{V}_s}{4\pi}\left(\frac{\partial H_к}{\partial P}\right)^2_T, \tag{27.16}$$

откуда видно, что сжимаемость в нормальном состоянии меньше, чем в сверхпроводящем.

## § 28. Многокомпонентные системы. Правило фаз

До сих пор мы рассматривали термодинамическое равновесие в системах физически неоднородных (состоящих из нескольких фаз), но однородных в химическом отношении. Будем теперь рассматривать системы сложного химического состава, состоящие из нескольких компонентов. *Будем называть компонентами химически различные части системы при условии, что количество каждого компонента не зависит от содержания других компонентов.* Примером двухкомпонентной (бинарной) системы может служить раствор соли в воде. Эта система является двухкомпонентной и однофазной (гомогенной). Если же раствор является насыщенным и из него выпали кристаллики соли, то система будет физически неоднородной, состоящей из двух фаз, но в химическом отношении она останется двухкомпонентной. Вода (безразлично жидкая, твердая или газообразная) есть однокомпонентная система, так как, несмотря на то, что она состоит из водорода и кислорода, но количества этих составных частей находятся в строго определенной зависимости друг от друга. Если вода подвергается электролизу, то такая система будет уже бинарной, так как кроме количества воды можно независимо задать количество водорода (или кислорода).

Обобщая выводы § 23, нетрудно получить уравнения равновесия в системе, состоящей из $n$ компонентов и $r$ фаз. (Мы будем игнорировать в этом параграфе поверхностные эффекты, связанные с существованием поверхностной энергии $\alpha\sigma$.)

Условие механического равновесия (неподвижность границ между фазами) требует равенства давлений во всех фазах, так что мы можем описывать состояние системы одним давлением $P$. Условие термического равновесия (отсутствие потоков тепла) требует равенства температур во всех фазах, так что система характеризуется одной температурой $T$.

Установим теперь условия химического равновесия (отсутствие переходов частиц из одной фазы в другую). В § 23, рассматривая однокомпонентную систему, мы нашли в качестве условия химического равновесия уравнение

$$\mu_1 = \mu_2, \tag{28.1}$$

где $\mu_i = \partial\Phi/\partial N_i$ — химический потенциал $i$-й фазы. В случае многокомпонентной системы термодинамический потенциал $\Phi$

зависит кроме давления и температуры от числа молей каждого компонента в каждой фазе и мы можем ввести $nr$ химических потенциалов $\mu_i^{(k)} = \partial\Phi/\partial N_i^{(k)}$, где $N_i^{(k)}$ — число молей $i$-го компонента в $k$-й фазе.

Обобщая уравнение (28.1), мы получим в качестве уравнений химического равновесия соотношения

$$\begin{aligned} &\mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)} = \ldots = \mu_1^{(r)}, \\ &\mu_2^{(1)} = \mu_2^{(2)} = \ldots = \mu_2^{(r)}, \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots, \\ &\mu_n^{(1)} = \mu_n^{(2)} = \ldots = \mu_n^{(r)}, \end{aligned} \tag{28.2}$$

всего $n$ $(r - 1)$ уравнений. Соотношения (28.2) могут быть использованы для решения конкретных задач только в том случае, если известны химические потенциалы всех компонентов во всех фазах системы. Однако, даже не зная конкретного вида всех $\mu_i^{(k)}$, мы можем установить важную закономерность фазовых равновесий, носящую название правила фаз Гиббса.

Состояние рассматриваемой системы при заданных массах всех фаз характеризуется значениями интенсивных параметров $T$, $P$ и концентраций

$$x_i^{(k)} = \frac{N_i^{(k)}}{\sum_{i=1}^{n} N_i^{(k)}}$$

$i$-го компонента в $k$-й фазе. Заметим, что $x_i^{(k)}$ не независимы, так как для каждой фазы имеет место соотношение

$$\sum_{i=1}^{n} x_i^{(k)} = 1. \tag{28.3}$$

Таким образом, число независимых концентраций в каждой фазе равно $(n - 1)$. Полное число параметров, характеризующих состояние системы (включая $T$ и $P$), равно $2 + (n - 1)\,r$. Так как в состоянии термодинамического равновесия эти параметры подчинены $n\,(r - 1)$ уравнениям (28.2), то число свободных параметров $N$, которые можно изменять, не нарушая равновесия (число термодинамических степеней свободы), равно $2 + (n - 1)r - n\,(r - 1)$, т. е.

$$N = 2 + n - r. \tag{28.4}$$

Так как по самому своему смыслу $N$ неотрицательно $(N \geqslant 0)$, то

$$r \leqslant n + 2. \tag{28.5}$$

Равенства (28.4), (28.5) и дают формулировку *правила фаз Гиббса.*

В случае однокомпонентной системы $n = 1$ получаем

$$N = 3 - r, \qquad r \leqslant 3.$$

В случае $r = 1$ получим $N = 2$ и свободно меняющимися параметрами являются $T$, $P$ (рис. 40). В случае $r = 2$ мы находимся на кривой равновесия двух фаз и $N = 1$ — это значит, что из переменных $T$ и $P$ только одна может быть задана произвольно. Действительно, на кривой фазового перехода температура перехода есть функция давления и наоборот. Например, если речь идет о равновесии газа и жидкости, то температура насыщенного пара есть функция давления: $P_{\text{нас}} = f_1(T)$, если речь идет о равновесии жидкой и твердой фаз, то температура плавления есть функция давления: $T_{\text{пл}} = f_2(P)$.

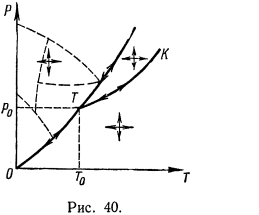


Рис. 40.

Наконец, если $r = 3$, то $N = 0$, и мы находимся в тройной точке с определенными значениями обоих параметров $P_0$, $T_0$, которые определяются уравнениями

$$P_0 = f_1(T_0), \qquad T_0 = f_2(P_0). \tag{28.6}$$

Очевидно, значения $r = 4$ возможны в принципе (например, равновесие жидкой, газообразной и двух твердых фаз), но запрещены правилом фаз Гиббса.

Проиллюстрируем правило фаз Гиббса еще на примере бинарной системы — раствор соли в воде. Имеем при $n = 2$

$$N = 4 - r, \qquad r \leqslant 4. \tag{28.7}$$

Пусть $r = 1$ (например, жидкий раствор), тогда $N = 3$, и мы можем независимо менять (не пересекая кривых равновесия двух фаз) все три параметра $T$, $P$ и $x$ (концентрация раствора).

Пусть $r = 2$, например, в равновесии находятся: а) пар и раствор, б) раствор и кристаллы льда, в) раствор и кристаллы соли и т. д. В этом случае $N = 2$ и в случае а), например, мы можем задать независимо температуру $T$ и концентрацию $x$, давление же насыщенного пара есть функция от $T$ и $x$ (закон Рауля), $P_{\text{нас}} = f_1(T, x)$. В случае б) мы можем задать независимо давление и концентрацию, температура же плавления есть функция от давления и концентрации $T_{\text{пл}} = f_2(P, x)$. В случае в) можно задать независимо давление и температуру, концентрация же насыщенного раствора есть функция температуры и давления $x_{\text{нас}} = f_3(P, T)$.

Пусть $r = 3$, например, в равновесии находятся а) пар, раствор и кристаллы соли, или б) раствор, кристаллы льда и кристаллы соли, или в) пар, раствор и кристаллы льда и т. д. Тогда имеем

$N = 1$. Например, в случае а) мы можем задать произвольно температуру, а давление насыщенного пара и концентрация насыщенного раствора определяются из уравнений

$$P_{\text{нас}} = f_1(T,\ x_{\text{нас}}), \qquad x_{\text{нас}} = f_3(P_{\text{нас}},\ T).$$

В примере б) мы можем задать давление, а температура плавления и концентрация насыщенного раствора определятся уравнениями

$$T_{\text{пл}} = f_2(P,\ x_{\text{нас}}),$$
$$x_{\text{нас}} = f_3(P,\ T_{\text{пл}}).$$

В примере в) можно задать произвольно концентрацию, а давление насыщенного пара и температура плавления определятся уравнениями

$$P_{\text{нас}} = f_1(T_{\text{пл}},\ x), \qquad T_{\text{пл}} = f_2(P_{\text{нас}},\ x).$$

Пусть, наконец, $r = 4$ (например, в равновесии находятся пар, раствор, кристаллы соли и льда). Тогда $N = 0$, и такое равновесие возможно только при фиксированных значениях всех параметров $P_0$, $T_0$, $x_0$, которые определяются уравнениями

$$P_0 = f_1(T_0,\ x_0), \qquad T_0 = f_2(P_0,\ x_0), \qquad x_0 = f_3(P_0,\ T_0).$$

Очевидно, состояние равновесия пяти фаз, возможное в принципе (например, равновесия пара, раствора, кристаллов соли и двух кристаллических модификаций льда), запрещено правилом фаз.

## § 29. Химическое равновесие в однородной системе. Закон действующих масс

Пусть в однородной термодинамической системе протекает химическая реакция, которую мы запишем в виде

$$\sum_i \nu_i A_i = 0, \tag{29.1}$$

где $A_i$ — химические символы веществ, участвующих в реакции, а $\nu_i$ — стехиометрические коэффициенты, указывающие, сколько молекул $i$-го вещества возникает ($\nu_i > 0$) или исчезает ($\nu_i < 0$) в результате одного акта реакции. Например, для реакции образования аммиака

$$2NH_3 - 3H_2 - N_2 = 0$$

имеем

$$\nu_1 = \nu_{NH_3} = 2, \quad \nu_2 = \nu_{H_2} = -3, \quad \nu_3 = \nu_{N_2} = -1.$$

Наряду с «прямой» химической реакцией в системе всегда протекает и обратная реакция. Пока не достигнуто состояние равновесия, одна из этих реакций преобладает над другой. В состоянии тер-

модинамического равновесия прямая и обратная реакции уравновешивают друг друга и концентрации исходных и конечных продуктов реакции становятся постоянными.

Пусть реакция протекает при постоянных давлении и температуре. Тогда равновесие наступает при минимуме термодинамического потенциала:

$$d\Phi = -S\,dT + V\,dP + \sum_i \mu_i\,dn_i = 0,$$

и в силу условия $T = \text{const}$, $P = \text{const}$ получим

$$\sum_i \mu_i\,dn_i = 0. \tag{29.2}$$

Но $dn_i = \nu_i z/N_A$, где $z$ — число актов реакции, а $N_A$ — число Авогадро. Отсюда находим условие химического равновесия

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0, \tag{29.3}$$

которое получается из уравнения реакции (29.1) заменой химических символов $A_i$ соответствующими химическими потенциалами $\mu_i$. Если в системе протекает несколько химических реакций, то равновесие определяется рядом уравнений вида (29.3). Для решения конкретных задач с помощью уравнения (29.3) надо знать выражение для химических потенциалов всех веществ, входящих в систему.

Рассмотрим условия химического равновесия в смеси совершенных газов. Химические потенциалы для смеси совершенных газов могут быть легко найдены при помощи соотношений

$$\begin{aligned} \Phi &= U - TS + PV, \\ U &= \sum_i n_i (C_{Vi}T + q_i), \\ S &= \sum_i n_i [C_{Pi} \ln T - R \ln P_i + S_{0i}], \\ PV &= \sum_i n_i RT, \end{aligned} \tag{29.4}$$

где $P_i$ — парциальное давление $i$-го газа: $P_i = Pn_i/\sum_i n_i = Px_i$; $x_i$ — концентрация $i$-го газа, $q_i$ — внутренняя энергия моля газа при $T = 0$ (химическая энергия, включающая энергию связи молекул и атомов газа), $S_{0i}$ — постоянная энтропии. Отсюда находим

$$\mu_i = \frac{\partial \Phi}{\partial n_i} = C_{Vi}T + q_i - C_{Pi}T \ln T + RT \ln P_i + S_{0i}T + RT = \\ = RT \ln P_i + \chi_i(T), \tag{29.5}$$

где величину

$$\chi_i(T) = q_i + C_{Pi}T(1 - \ln T) + S_{0i}T \tag{29.6}$$

мы будем называть *химической константой i-го газа*. Подставляя (29.5) в уравнение (29.3), получим

$$\sum_i \nu_i [RT \ln (x_i P) + \chi_i(T)] = 0,$$

откуда

$$\sum_i \nu_i \ln x_i = -\sum_i \nu_i \ln P - \frac{\sum_i \nu_i \chi_i(T)}{RT}$$

и

$$\prod_i x_i^{\nu_i} = K(P, T), \tag{29.7}$$

где величина $K(P, T)$ — *постоянная реакции*, определяется формулой

$$K(P, T) = P^{-\sum_i \nu_i} e^{-\frac{\sum_i \nu_i \chi_i(T)}{RT}} \tag{29.8}$$

и зависит от давления, температуры и реакции. Формула (29.7) выражает закон действующих масс. Левая часть этой формулы фактически представляет собой дробь, в числителе которой стоят концентрации возникающих, а в знаменателе — исчезающих веществ. Поэтому *чем больше постоянная реакция* $K(P, T)$, *тем больше равновесие смещено в сторону конечных продуктов реакции и наоборот*. В связи с этим существенно знать, как зависит $K(P, T)$ от давления и температуры. Что касается зависимости от давления, то она определяется множителем $P^{-\sum_i \nu_i}$, и в зависимости от величины $\sum_i \nu_i$ можно выделить три случая:

1) $\sum_i \nu_i > 0$. В результате реакции число молекул (а следовательно, и объем газа) возрастает. В этом случае увеличение давления приводит к уменьшению постоянной реакции и, следовательно, к уменьшению выхода конечных продуктов реакции.

2) $\sum_i \nu_i < 0$. Число молекул (и объем газа) уменьшается в ходе реакции. В этом случае с увеличением давления постоянная реакция и выход конечных продуктов возрастают.

3) $\sum_i \nu_i = 0$. Число молекул (и объем газа) не меняются в ходе реакции. В этом случае постоянная реакции и выход конечных продуктов не зависят от давления.

Для того чтобы выяснить характер зависимости $K(P, T)$ от температуры, продифференцируем по $T$ логарифм постоянной реакции:

$$\frac{\partial}{\partial T}[\ln K(P, T)] = \frac{\sum_i \nu_i [\chi_i(T) - T\chi_i'(T)]}{RT^2}.$$

Подставляя значение $\chi_i(T)$ из формулы (29.6) и пользуясь формулой $pV = RT$, находим

$$\frac{\partial}{\partial T}[\ln K(P, T)] = \frac{\sum_i \nu_i (C_{Vi}T + q_i) + \sum_i \nu_i RT}{RT^2} = \frac{\sum_i \nu_i (C_{Vi}T + q_i) + P\sum_i \nu_i V}{RT^2}, \qquad (29.9)$$

где $V$ — объем одного моля газа. Нетрудно видеть, что первое слагаемое в числителе правой части есть изменение внутренней энергии смеси газов, а второе слагаемое — работа, совершаемая при реакции, рассчитанные на один моль каждого из реагирующих веществ. Поэтому

$$\frac{\partial}{\partial T}[\ln K(P, T)] = \frac{Q}{RT^2},$$

где $Q$ — тепло, выделяющееся или поглощаемое в ходе реакции, в расчете на один моль каждого из реагирующих газов.

Отсюда имеем при $Q > 0$ (эндотермическая реакция)

$$\frac{\partial}{\partial T}[\ln K(P, T)] > 0.$$

С ростом температуры постоянная реакции и, следовательно, выход конечных продуктов реакции возрастают.

Наоборот, при $Q < 0$ (экзотермическая реакция) имеем

$$\frac{\partial}{\partial T}[\ln K(P, T)] < 0.$$

Постоянная реакции и выход конечных продуктов уменьшаются с ростом температуры.

ЧАСТЬ II

# СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И ЭЛЕМЕНТЫ КИНЕТИКИ

ГЛАВА III

## СТАТИСТИЧЕСКИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ДЛЯ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

### § 30. Статистические закономерности. Распределения, наиболее вероятное распределение

Как уже упоминалось во «Введении», основная задача статистической физики может быть сформулирована следующим образом: *зная законы, управляющие движением отдельных частиц системы, установить законы поведения макроскопических масс вещества.* Поэтому статистическая физика представляет собой теоретическое обоснование законов термодинамики с точки зрения атомно-молекулярных представлений. Однако содержание статистической физики не исчерпывается этим. Термодинамические методы не позволяют установить вид уравнения состояния термодинамической системы, хотя знание уравнения состояния необходимо для того, чтобы наполнить уравнения термодинамики конкретным физическим содержанием (для нахождения любой термодинамической функции: внутренняя энергия, энтропия, термодинамический потенциал и т. д., надо знать уравнение состояния). В противоположность термодинамике статистический метод позволяет в принципе найти уравнение состояния любой термодинамической системы (хотя из-за трудностей, главным образом математического характера, эта задача для ряда реальных систем: жидкости, реальные газы и т. д., до сих пор не разрешена).

Наконец, статистическая физика предсказывает нарушения законов термодинамики (флуктуации), с необходимостью существующие в макроскопических системах, и тем самым устанавливает границы применимости термодинамики.

Для того чтобы понять существо статистических методов, рассмотрим в качестве простейшего примера газ, состоящий из весьма большого числа $N$ молекул. Мы сознательно будем в этом и следующем параграфе пользоваться для описания состояния газа классической механикой Ньютона и только в дальнейшем перейдем к элементам квантовомеханического описания. Цель, которую мы

этим преследуем, станет более ясной в дальнейшем (см. § 41): мы хотим показать, что многие идеи волновой механики имеют глубокие корни еще в классической статистической физике и, в частности, квантовомеханическая постоянная $h$ (постоянная Планка) могла появиться в физике еще до работ Планка и Эйнштейна в результате разработки аппарата статистического описания идеальных газов.

Если пренебречь внутренней структурой молекул, то газ представляет собой систему $N$ частиц, движущихся по законам механики Ньютона. Не представляет труда записать уравнение движения для каждой из $N$ молекул

$$m_i \frac{d\boldsymbol{v}_i}{dt} = \sum_{i \neq k} \boldsymbol{F}_{ik} \tag{30.1}$$

(здесь $\boldsymbol{v}_i$ — скорость $i$-й молекулы, а $\boldsymbol{F}_{ik}$ — сила взаимодействия $i$-й и $k$-й молекул).

Для того чтобы проинтегрировать эту систему, надо, во-первых, знать силу взаимодействия между молекулами или потенциал взаимодействия как функцию расстояния между ними (задача, далеко не полностью решенная в атомной физике) и, во-вторых, иметь $6N$ начальных условий (начальные координаты $x_i$, $y_i$, $z_i$ и проекции начальной скорости $v_{xi}$, $v_{yi}$, $v_{zi}$ для каждой молекулы). Однако даже в том (заведомо нереальном) случае, если бы мы обладали этой исходной информацией, интегрирование системы (30.1) и отыскание траектории и закона движения для каждой молекулы оказалось бы практически невыполнимым делом ввиду огромного числа уравнений (напомним, что при нормальных условиях в 1 $см^3$ газа находится $2{,}7 \cdot 10^{19}$ молекул). Заметим, однако, что процедура интегрирования системы (30.1), даже если бы она и была возможной, оказалась бы напрасной тратой времени, так как знание траекторий и закона движения отдельных молекул не дает нам никакой информации относительно свойств газа в целом. Здесь, однако, выступает на сцену новое обстоятельство: в системе, состоящей из большого числа частиц, возникают новые, чисто статистические, вероятностные закономерности, которых не было в системе с малым числом частиц.

Для того чтобы понять сущность этих закономерностей, рассмотрим следующую идеализированную ситуацию: допустим, что мы можем очень быстро и очень точно измерить энергию каждой из $N$ молекул газа. Результаты такого измерения мы будем изображать с помощью графика, изображенного на рис. 41 (гистограмма энергии), который строится следующим образом. Ось абсцисс (на которой откладывается энергия) разбивается на равновеликие отрезки длиной $\varepsilon_0$. Выбор величины $\varepsilon_0$ в широких пределах произволен и диктуется лишь соображениями удобства (мы увидим в дальнейшем, что удобно выбрать $\varepsilon_0$ достаточно малым, так чтобы все

энергии в интервале $(l\varepsilon_0,\ (l+1)\,\varepsilon_0)$ можно было считать почти одинаковыми и равными $\varepsilon_l \approx l\varepsilon_0$).

Далее, мы находим относительное число молекул, имеющих энергии в интервале $(l\varepsilon_0,\ (l+1)\,\varepsilon_0)$. Обозначая его $n\,(l)$, введем определение

$$n\,(l) = \frac{N\,(l,\ l+1)}{N}, \tag{30.2}$$

где $N\,(l,\ l+1)$ — число молекул с энергиями в интересующем нас интервале, а $N$ — полное число молекул.

Функцию $n\,(l)$ мы будем называть *функцией распределения молекул по энергиям* или для краткости *распределением по энергиям*.

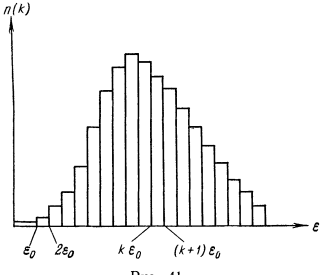


Рис. 41.

Откладывая значения $n\,(l)$ на оси ординат, получим систему прямоугольников, изображенную на рис. 41. При фактическом построении гистограммы оказывается удобным, наряду с разбиением оси абсцисс на равновеликие отрезки $\varepsilon_0$ (по причинам, которые выяснятся в § 32, мы будем называть их ячейками), вводить также разбиение на более крупные неравновеликие отрезки, которые мы будем называть ящиками (см. также § 32). Это объясняется тем, что число молекул с очень малыми энергиями и с очень большими энергиями очень мало и сильно меняется от одного эксперимента к другому. Поэтому удобно объединить в этих областях несколько ячеек (например, $m$) в более крупную единицу — ящик. Относительное число молекул с энергиями в интервале от $l\varepsilon_0$ до $(l+m)\,\varepsilon_0$ ($m\varepsilon_0$ — длина ящика) оказывается более устойчивым и мало меняется от одного эксперимента к другому. (Для того чтобы гистограмма не искажала картину распределения, надо, конечно, относительное число молекул с энергиями от $l\varepsilon_0$ до $(l+m)\,\varepsilon_0$ разделить на $m$, т. е. отнести к одной ячейке и результат откладывать на оси ординат.)

Повторяя такой эксперимент многократно (с одним и тем же газом в равновесном состоянии и с теми же давлением и температурой), мы будем получать гистограммы, лишь немного отличающиеся друг от друга. Все они будут близки к некоторой усредненной гистограмме, и большие отклонения от нее будут встречаться крайне редко. Причина этого заключается в следующем. С точки

зрения классической механики задать состояние газа в некоторый момент времени — значит указать координаты ($x_i$, $y_i$, $z_i$) и проекции скорости ($v_{xi}$, $v_{yi}$, $v_{zi}$) всех его молекул. Такое весьма детальное описание мы будем называть заданием микросостояния газа. Каждому распределению частиц газа по энергиям соответствует большое количество микросостояний, так как при фиксированной энергии частица может иметь различные координаты и различные проекции скорости, удовлетворяющие условию

$$\frac{m_i\,(v_{xi}^2+v_{yi}^2+v_{zi}^2)}{2}+\mathcal{U}\,(x_i,\ y_i,\ z_i)=\varepsilon$$

($\mathcal{U}\,(x_i,\ y_i,\ z_i)$ — потенциальная энергия молекулы). При этом одним распределениям по энергиям соответствуют бо́льшие числа микросостояний, другим — меньшие. Существует такое распределение молекул по энергиям, которое реализуется максимальным числом микросостояний, причем для макроскопических масс газа этот максимум оказывается чрезвычайно острым (подробно см. § 46). Это значит, что такое распределение, которое мы будем называть *наиболее вероятным,* реализуется чаще всего и в состоянии с таким распределением газ находится подавляющую долю времени. В идеализированном эксперименте, который мы обсуждали выше, мы и получаем с подавляющей вероятностью гистограммы, близкие к гистограмме наиболее вероятного распределения.

Все вышесказанное относится, конечно, не только к распределению частиц по энергиям, но и по другим физическим величинам. Мы могли бы, например, изучить, как распределяются молекулы газа по координатам, по импульсам, по моментам импульса и т. д.

Обратимся теперь к термодинамическому описанию состояния газа и вспомним, что в термодинамике равновесное состояние газа задается с помощью таких макроскопических параметров, как давление, температура и т. д. Посмотрим, что это значит с точки зрения статистической физики. Давление газа, например, мы определяем как среднюю силу ударов молекул об 1 $см^2$ стенок сосуда $P=\bar{f}/\sigma$ (здесь и в дальнейшем среднее значение величины мы будем обозначать черточкой над символом величины).

Хорошо известна элементарная формула для средней кинетической энергии поступательного движения молекулы газа

$$\frac{m\bar{v}^2}{2}=\frac{3}{2}kT. \tag{30.3}$$

Эта формула показывает, что абсолютная температура $T$ есть мера средней кинетической энергии молекулы газа. Естественно также отождествить термодинамическую внутреннюю энергию системы $U$ со средней энергией молекул (или атомов, ионов и т. д.), составляющих систему.

Из приведенных примеров видно, что макроскопические параметры $P$, $T$, $U$ и т. д. представляют собой средние значения величин, относящихся к отдельным молекулам. Одной из важнейших задач статистической физики и является отыскание подобных средних значений и соотношений между ними.

Зададимся теперь вопросом, какой информацией о молекулах газа надо обладать, чтобы найти, например, среднюю энергию молекулы. Очевидно, эта информация как раз и должна заключаться в знании распределения молекул по энергиям.

Действительно, зная функцию $n(l)$, находим

$$\bar{\varepsilon} = \sum_l \frac{N(l, l+1)\,\varepsilon_l}{N} = \sum_l n(l)\,\varepsilon_l \qquad (30.4)$$

(мы считаем, что энергия $\varepsilon_0$ мала по сравнению с $\varepsilon$, так что изменение энергии на протяжении ячейки несущественно). Аналогичным образом можно найти средние значения любых функций энергии, а также любых функций координат и импульсов, если известны распределения молекул по координатам или импульсам соответственно.

Итак, мы видим, что помимо описания макроскопической системы методами феноменологической термодинамики возможно другое описание, основанное на атомно-молекулярной модели и использовании вероятностных представлений, — статистическое описание. Связующим звеном между этими двумя способами описания является *основной физический постулат статистической физики, согласно которому то распределение, которое осуществляется наибольшим числом микросостояний* (*наиболее вероятное распределение*), *соответствует в термодинамической терминологии равновесному состоянию.*

Заметим уже здесь то принципиальное различие, которое существует между термодинамической и статистической трактовками понятия равновесного состояния. В феноменологической термодинамике мы считаем, что система в отсутствие внешних воздействий остается в равновесном состоянии сколь угодно долго. С точки зрения статистической физики система проводит в этом состоянии лишь подавляющую долю времени. В связи с этим статистическая физика предсказывает необходимость существования флуктуаций (подробно см. гл. V), т. е. самопроизвольных и крайне редких (в макроскопических телах) отклонений от равновесного состояния.

Таким образом, важнейшей задачей статистической физики является отыскание наиболее вероятных распределений. Целесообразно еще раз подчеркнуть, что выводы статистической термодинамики справедливы только для систем с очень большим числом частиц. Чем меньше число частиц в системе, тем чаще встречаются распределения, заметно отличающиеся от наиболее вероятного. Это

значит, что система с небольшим числом частиц находится в наиболее вероятном (равновесном) макроскопическом состоянии и в других (неравновесных) состояниях сравнимые времена и использование наиболее вероятных распределений становится неоправданным.

Поэтому статистическая термодинамика является асимптотической теорией, выводы которой (за исключением теории флуктуаций) точно справедливы в пределе $N \to \infty$. В формулах статистической термодинамики следует пренебрегать членами, содержащими более высокие степени $1/N$, сохраняя только слагаемые с наинизшей степенью $1/N$. Переходя к задаче отыскания наиболее вероятных распределений, мы рассмотрим в этой главе наиболее простую часть этой задачи — отыскание наиболее вероятных распределений для коллективов невзаимодействующих частиц или идеальных газов.

Статистические свойства идеальных газов могут быть изучены с помощью весьма общего и в то же время достаточно простого метода — метода ящиков и ячеек. Несмотря на то, что случай идеального газа является весьма частным, он охватывает большое число конкретных физических задач, решение которых может быть доведено до конца.

## § 31. μ-пространство. Ящики и ячейки

Для нахождения статистических распределений весьма полезным является понятие фазового μ-пространства. В простейшем случае одноатомного идеального газа, молекулы которого (атомы) мы будем считать материальными точками (пренебрегая внутренней структурой), μ-пространством мы будем называть пространство шести измерений, координатами которого являются три пространственных координаты молекулы $x$, $y$, $z$ и три проекции импульса $\xi$, $\eta$, $\zeta$. Состояние каждой молекулы газа (с точки зрения классической физики) изображается точкой в μ-пространстве, а состояние всего газа совокупностью $N$ точек ($N$ — полное число молекул). С течением времени координаты и импульсы молекул изменяются, и изображающие точки перемещаются по фазовым траекториям. В промежутке между двумя столкновениями фазовая траектория каждой молекулы лежит на гиперповерхности постоянной энергии. Эта поверхность имеет пять измерений и определяется уравнением

$$\varepsilon = \frac{\xi^2+\eta^2+\zeta^2}{2m} + \mathcal{U}(x,\ y,\ z), \tag{31.1}$$

где $\mathcal{U}(x, y, z)$ — потенциальная энергия молекулы во внешнем поле.

По аналогии с обычным трехмерным пространством вводится понятие фазового объема в μ-пространстве. Элементом объема называется выражение

$$d\Gamma = dx\,dy\,dz\,d\xi\,d\eta\,d\zeta, \tag{31.2}$$

которое разбивается на произведение элементов объема в пространстве конфигураций

$$dV = dx\,dy\,dz$$

и в пространстве импульсов

$$dV_p = d\xi\,d\eta\,d\zeta. \tag{31.3}$$

В зависимости от симметрии задачи может оказаться удобным (как в пространстве конфигураций, так и в пространстве импульсов) выбирать в качестве элементов объема не декартовы прямоугольные параллелепипеды, а например, шаровые слои: $dV = 4\pi r^2 dr$ и $dV_p = 4\pi p^2 dp$ и т. д.

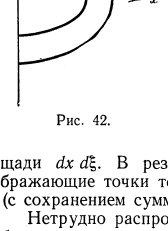


Рис. 42.

Простейшей наглядной моделью μ-пространства является μ-плоскость в случае одномерного движения (рис. 42).

Рассмотрим в качестве простого примера одномерный «газ» в поле тяжести. Линии постоянной энергии определяются в этом случае уравнением

$$\varepsilon = \frac{\xi^2}{2m} + mgx$$

и представляют собой параболы с осью $OX$, а элементы фазового объема — элементы площади $dx\,d\xi$. В результате столкновения двух молекул их изображающие точки только переходят с одной параболы на другую (с сохранением суммарной энергии).

Нетрудно распространить понятие μ-пространства и на случай более сложных систем, чем одноатомный газ.

Пусть идеальный газ состоит из молекул, имеющих $f$ степеней свободы каждая (например, в двухатомном газе $f = 6$, в трехатомном — $f = 9$). Тогда μ-пространство будет иметь не 6, а $2f$ измерений и координатами его будут $f$ обобщенных координат $q_i$ и $f$ обобщенных импульсов $p_i$ ($i = 1, 2, \ldots, f$). Эти обобщенные координаты выбираются, как это обычно делается в механике, в соответствии с симметрией задачи, а обобщенные импульсы определяются как производные от лагранжиана $p_i = \partial L/\partial \dot{q}_i$.

Энергия газа может быть записана в виде

$$\varepsilon = \sum_{i,k} a_{ik}(q)\, p_i p_k + \mathcal{U}(q), \tag{31.4}$$

где однородная квадратичная функция обобщенных импульсов $\sum_{i,k} a_{ik}(q)\, p_i p_k$ есть кинетическая энергия газа, а $\mathcal{U}(q)$ — потенциальная энергия. Уравнение $\varepsilon = \text{const}$ представляет собой уравнение гиперповерхности постоянной энергии, имеющей $(2f - 1)$

измерение. Определение фазового μ-объема остается прежним:

$$d\Gamma = dV\, dV_p = \prod_{i=1}^{f} dq_i\, dp_i. \tag{31.5}$$

В равновесном состоянии точки, изображающие состояние молекул, заполняют μ-пространство с некоторой плотностью ρ (число молекул на единицу фазового объема $\rho = dN/d\Gamma$), которое зависит определенным образом от $q_i$, $p_i$, но не зависит от времени. Это значит, что одни интервалы значений координат и импульсов частиц системы являются более вероятными, а другие — менее вероятными и, следовательно, одни области фазового пространства более плотно заполнены изображающими точками, а другие — менее плотно.

Поставим себе целью найти наиболее вероятное распределение изображающих точек в μ-пространстве. Оно будет описываться некоторой функцией координат и проекций импульса $\rho_i(q_i, p_i) = dN/d\Gamma$, где $dN$ — число изображающих точек, попавших в элемент фазового объема $d\Gamma$. Функция $\rho(q_i, p_i)$ дает возможность определить наиболее вероятное распределение молекул как в обычном пространстве (распределение по координатам) — для этого следует проинтегрировать $\rho(q_i, p_i)$ по импульсам, — так и в импульсном (скоростном) пространстве (распределение по импульсам или скоростям), — для этого следует проинтегрировать $\rho(q_i, p_i)$ по координатам. В соответствии со сказанным в § 30 знание этого распределения приводит к исчерпывающему статистическому описанию свойств газа.

Введем теперь следующий важный постулат: *функция распределения в μ-пространстве* $\rho(q_i, p_i)$ *зависит только от энергии частицы* $\varepsilon = \sum_{i,k} a_{ik} p_i p_k + \mathcal{U}$, *а не от* $q_i$ *и* $p_i$ *в отдельности* (правдоподобность такого постулата обнаружится в § 45, когда мы докажем важную теорему, носящую название теоремы Лиувилля).

С целью статистического описания газа поступим теперь так же, как мы поступали при изучении распределений молекул газа по энергиям, и введем разбиение Γ-пространства на «ящики» и «ячейки». Так как функция распределения зависит только от энергии, целесообразно разбиение на ящики осуществить, проводя гиперповерхности постоянной энергии. При этом следует соблюдать некоторую осторожность. С одной стороны, энергетические слои (ящики), на которые мы рассекаем μ-пространство, должны быть достаточно тонкими, чтобы изображающим точкам, заключенным в пределах слоя, можно было приписывать с хорошей точностью одну и ту же энергию $\varepsilon_i$. С другой стороны, размеры слоя должны быть настолько большими, чтобы число изображающих точек в слое $N_i$ было велико по сравнению с единицей, $N_i \gg 1$. Насколько реальна возможность такого выбора толщины слоя, ограниченного

с обеих сторон, мы обсудим в § 39, пока же заметим, что в силу этих ограничений энергетические ящики будут в общем случае заведомо неравновеликими, так как слои, соответствующие очень большим или очень малым энергиям, должны выбираться более «толстыми», чем слои умеренных энергий, чтобы содержать достаточно большое число изображающих точек. Второй элемент (помимо неравновеликих ящиков), необходимый для статистического описания, это — равновеликие ячейки. Необходимость их введения диктуется тем, что числа заполнения должны относиться к равновеликим ячейкам, а не к неравновеликим ящикам, для того чтобы все состояния трактовались равноправно.

Итак, мы вводим разбиение $\mu$-пространства на равновеликие ячейки с фазовым объемом $a$. Форма ячеек при этом не фиксируется, лишь бы они не были чрезмерно вытянутыми в каких-либо направлениях. Что касается величины объема ячейки $a$, то здесь мы сталкиваемся с поразительной ситуацией, резко отличающейся от той, какую мы имели при определении размеров энергетических слоев (ящиков). Размеры ящиков определились из соображений математического «такта» (требования $N_i \gg 1$ и $\varepsilon_{i+1} - \varepsilon_i \ll \varepsilon_i$) только по порядку величины и точно не фиксировались. Объем ячейки $a$ удивительным образом однозначно определяется законами природы и будет нами определен в §§ 37, 41, 55. Заметим, что объем ячейки окажется весьма малым, и поэтому в энергетических ящиках содержится не только большое, по сравнению с единицей число частиц $N_i$ ($N_i \gg 1$), но и большое число ячеек $g_i$ ($g_i \gg 1$).

## § 32. Распределения Бозе — Эйнштейна и Ферми — Дирака

Мы ввели в предыдущем параграфе разбиение $\mu$-пространства на неравновеликие энергетические «ящики» и равновеликие ячейки. Пусть в $i$-м энергетическом «ящике» с энергией $\varepsilon_i$ содержится $g_i$ ячеек и $N_i$ изображающих точек (частиц). Нас будет интересовать, каким числом различных способов можно осуществить такое распределение изображающих точек по ячейкам. Эта задача совершенно эквивалентна следующей задаче комбинаторики. Имеется ряд ящиков, $i$-й ящик разбит на $g_i$ ячеек и содержит $N_i$ шаров. Мы задаемся вопросом, каким числом способов такое распределение можно осуществить (эта аналогия делает понятным происхождение терминов «ящики» и «ячейки»). В силу равноправности ячеек мы будем считать любые размещения шаров (изображающих точек) по ячейкам равновероятными и поэтому то распределение, которое осуществляется наибольшим числом способов, будем считать наиболее вероятным распределением, соответствующим равновесному состоянию газа.

Решение поставленной комбинаторной задачи весьма существенно зависит от некоторых свойств частиц, составляющих систему (газ).

Прежде всего относительно частиц, входящих в систему (электроны, фотоны, атомы, ионы и т. д.), могут быть априорно выдвинуты две различные гипотезы: 1) частицы одного сорта совершенно тождественны друг другу, 2) эти частицы слегка отличаются по таким параметрам, как масса, заряд и т. д. (мы имеем в виду только постоянные параметры, а не переменные; такие как скорость, энергия и т. д.), подобно тому, как отличаются друг от друга «одинаковые» детали, выпущенные каким-то производством. Легко понять, что окончательный выбор между этими двумя гипотезами путем измерения соответствующих параметров невозможен ввиду существования неизбежных погрешностей измерения. *Мы увидим, однако, что теоретические аргументы позволяют решить этот спор однозначно в пользу гипотезы о полной тождественности частиц одного сорта.*

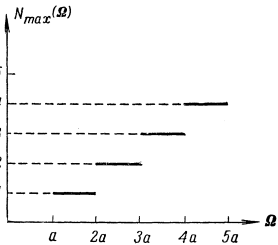


Рис. 43.

Приняв справедливость этой гипотезы, мы можем все же считать, что эти тождественные частицы можно отличить друг от друга и состояния системы, отличающиеся перестановкой двух или нескольких частиц, можем считать различными состояниями. Более правдоподобной является, однако, гипотеза, согласно которой тождественные частицы неотличимы друг от друга и состояния системы, отличающиеся только перестановками частиц, представляют собой одно и то же состояние. В этом параграфе мы будем руководствоваться последней гипотезой, а в § 33 рассмотрим следствия гипотезы различимости тождественных частиц.

Наконец, заметим, что в природе существует два типа частиц, существенно отличающихся по своим статистическим свойствам в коллективе — фермионы и бозоны.

Фермионы подчиняются важному закону природы — принципу или запрету Паули. Для наших целей удобно, несколько идеализируя ситуацию, сформулировать принцип Паули следующим образом (в чем заключается идеализация и как следует точно формулировать принцип Паули, будет указано несколько позже в § 41). В системе из $N$ тождественных фермионов в любом фазовом объеме $\Omega$ может находиться лишь конечное число изображающих точек, не превышающее некоторое целое число $N_{\max}(\Omega)$. С уменьшением выделенного фазового объема $\Omega$ число $N_{\max}(\Omega)$ равномерно падает, как это изображено на рис. 43. Таким образом, в фазовом объеме,

заключенном между $pa$ и $(p + 1)\,a$, может находиться не более $n$ точек, изображающих состояние фермиона. Подчеркнем, что изложенные выше результаты не зависят от формы выделенного фазового объема (лишь бы он не был чересчур вытянутым в каком-либо одном направлении), а только от его величины.

Примем теперь минимальный фазовый объем, приходящийся на одну изображающую точку, за величину объема элементарной ячейки μ-пространства (как для фермионов, так и для бозонов!). Как мы убедимся вскоре, величина $a$ однозначно определена законами природы и может быть найдена экспериментально.

Мы можем теперь придать принципу Паули следующую форму: в системе тождественных фермионов в одной ячейке μ-пространства может находиться не более одной изображающей точки.

В противоположность этому, в системе $N$ тождественных бозонов в ячейке μ-пространства может находиться любое число изображающих точек от нуля до $N$.

В квантовой теории поля доказывается важная теорема (теорема Паули), связывающая спин частицы и тип статистики, которой она подчиняется. Согласно этой теореме все частицы с полуцелым спином являются фермионами (из числа элементарных частиц к ним относятся электроны, позитроны, протоны, нейтроны, μ-мезоны, гипероны и т. д.), а все частицы с целым спином являются бозонами (из элементарных частиц к ним относятся фотоны, π-мезоны, $K$-мезоны и т. д.). Что касается сложных частиц (ядра, атомы, молекулы, ионы), то, поскольку в их состав входят только частицы со спином $s = {}^1/_2$, для них справедливо правило: частицы, состоящие из четного числа элементарных, являются бозонами, частицы, состоящие из нечетного числа элементарных, являются фермионами.

Заметим, что, формулируя принцип Паули, мы игнорировали наличие спина. Как известно, состояния частицы со спином $s$ вырождены с кратностью вырождения $(2s + 1)$ (проекция спина на некоторое выделенное направление может иметь $(2s + 1)$ разных значений), и поэтому следовало бы говорить, что в ячейке μ-пространства может находиться не более $(2s + 1)$ изображающих точек. Мы можем, однако, не менять формулировку принципа Паули, а изменить определение μ-пространства, присоединив к координатам $x$, $y$, $z$, $\xi$, $\eta$, $\zeta$ еще одну дискретную переменную (проекцию спина на ось $z$), принимающую $(2s + 1)$ значение. Это эквивалентно тому, что каждая ячейка μ-пространства, в старом смысле слова (определяемая координатами $x$, $y$, $z$, $\xi$, $\eta$, $\zeta$), существует не одна, а в количестве $(2s + 1)$ экземпляров.

Проиллюстрируем теперь различие в статистических свойствах различных частиц, фермионов и бозонов, на простом примере. Пусть нам нужно разместить две частицы по трем ячейкам 1, 2, 3. Если эти частицы различимы (мы обозначим их в этом случае $a$ и $b$), то возможны девять различных размещений, изображенных на

рис. 44. Для бозонов, вследствие их неразличимости, возможны шесть различных размещений (неразличимые частицы изображены крестиками), изображенных на рис. 45, *а*. Для фермионов, вследствие их неразличимости и в силу принципа Паули, возможны всего три размещения, изображенные на рис. 45, *б*.

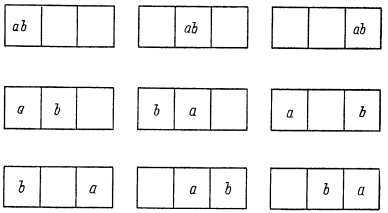
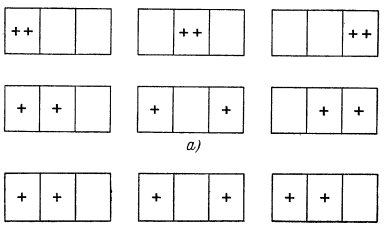



Рис. 44.




*а)*

*б)*

Рис. 45.

После этих предварительных замечаний перейдем к выводу наиболее вероятных распределений и начнем со случая системы, состоящей из тождественных бозонов.

Рассмотрим $i$-й ящик, в котором находятся $N_i$ бозонов (рис. 46).

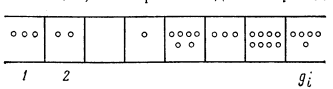



Рис. 46.

Взяв ($g_i$ — 1) перегородок и расставив их произвольным образом, получим разбиение ящика на $g_i$ ячеек (на рис. 46 изображен

случай $g_i = 8$, $N_i = 28$). Таким образом, у нас имеется два класса объектов: частицы и перегородки. Обозначим через $W_i$ число различных способов, которыми можно разместить $N_i$ частиц в $g_i$ ячеек. Так как частицы считаются неразличимыми, то эти способы могут отличаться друг от друга только числом частиц в ячейках (при фиксированном числе частиц в ящике $N_i$), и разные способы получаются друг из друга переносом частиц из ячейки в ячейку (обменом местами частиц и перегородок). Зафиксировав каждое такое распределение, проделаем всевозможные несущественные (не дающих новых способов распределения) перестановки частиц друг с другом (их число равно $N_i!$) и перегородок друг с другом (их число равно $(g_i - 1)!$). Очевидно, мы получим при этом все перестановки коллектива из $(N_i + g_i - 1)$ объектов, включающего и частицы и перегородки, т. е.

$$N_i!\,(g_i - 1)!\,W_i = (N_i + g_i - 1)!,$$

откуда

$$W_i = \frac{(N_i+g_i-1)!}{N_i!\,(g_i-1)!}. \tag{32.1}$$

Если мы имеем ряд ящиков, то число способов $W$ распределения частиц по всем ящикам таким образом, чтобы в первом ящике было $N_1$ частиц, во втором — $N_2$ и т. д., равно, очевидно, произведению $W_i$. При $N_i \gg 1$, $g_i \gg 1$ получаем отсюда основную формулу статистики бозонов

$$W = \prod_i \frac{(N_i+g_i)!}{N_i!\,g_i!}. \tag{32.2}$$

Переходя к отысканию наиболее вероятного распределения, мы должны найти максимум величины $W$. Удобнее, однако, исследовать на максимум величину $\sigma = \ln W$. Пользуясь формулой Стирлинга для факториалов больших чисел (см. «Математическое приложение», п. В), получаем

$$\sigma = \ln W = \sum_i [\ln (N_i + g_i)! - \ln N_i! - \ln g_i!] =$$

$$= \sum_i [(N_i + g_i) \ln (N_i + g_i) - N_i \ln N_i - g_i \ln g_i]. \tag{32.3}$$

Будем искать максимум $\sigma$ при двух дополнительных условиях: задано полное число частиц газа

$$\sum_i N_i = N \tag{32.4}$$

и фиксирована полная энергия газа

$$\sum_i N_i \varepsilon_i = U. \tag{32.5}$$

Пользуясь методом множителей Лагранжа (см. «Математическое приложение», п. С), приравняем нулю производные величины $\Phi = \sigma + \alpha N - \beta U$, где $\alpha$ и $\beta$ — множители Лагранжа, тогда

$$\frac{\partial \Phi}{\partial N_i} = \ln (N_i + g_i) - \ln N_i + \alpha - \beta \varepsilon_i = 0.$$

Отсюда для наиболее вероятного числа частиц в ячейке имеем

$$N_i = \frac{g_i}{e^{-\alpha + \beta \varepsilon_i} - 1}. \tag{32.6}$$

Написанное распределение было выведено в 1924 году Эйнштейном и носит название распределения Бозе — Эйнштейна (Бозе вывел его для частного случая газа световых квантов). Параметры $\alpha$ и $\beta$ определяются условиями (32.4), (32.5)

$$\sum_i \frac{g_i}{e^{-\alpha + \beta \varepsilon_i} - 1} = N, \tag{32.7}$$

$$\sum_i \frac{g_i \varepsilon_i}{e^{-\alpha + \beta \varepsilon_i} - 1} = U. \tag{32.8}$$

Мы обсудим физические следствия, вытекающие из распределения Бозе — Эйнштейна, позже и перейдем теперь к выводу статистического распределения для фермионов (распределение Ферми — Дирака).

Рассмотрим $i$-й энергетический «ящик» с числом ячеек $g_i$ и числом частиц $N_i$ (согласно принципу Паули имеем $N_i \leqslant g_i$). На рис. 47 изображен частный случай $g_i = 8$, $N_i = 5$. Так как частицы

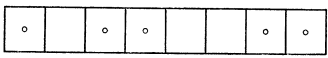



Рис. 47.

неразличимы, то различные способы отличаются друг от друга только тем, какие ячейки заняты (одной частицей) и какие ячейки свободны, или, иначе говоря, перестановками пустых ячеек с занятыми. Зафиксировав такое распределение, проделаем всевозможные несущественные (не дающие новых способов распределения) перестановки $N_i$ занятых ячеек между собой и $(g_i - N_i)$ пустых ячеек между собой. Проделав эти перестановки, мы получим в результате полное число перестановок всех ячеек $g_i!$:

$$W_i N_i! (g_i - N_i)! = g_i!,$$

откуда число способов размещения частиц

$$W_i = \frac{g_i!}{N_i!\,(g_i - N_i)!}. \tag{32.9}$$

Общее число способов распределения $N$ частиц по всем ящикам при условии, что в $i$-й ящик попадает $N_i$ частиц, равно

$$W = \prod_i \frac{g_i!}{N_i!\,(g_i - N_i)!}. \tag{32.10}$$

Пользуясь формулой Стирлинга, найдем $\sigma = \ln W$:

$$\sigma = \sum_i [g_i \ln g_i - N_i \ln N_i - (g_i - N_i) \ln (g_i - N_i)]. \tag{32.11}$$

Максимум величины $\sigma$ при условиях (32.4) и (32.5) отыщем, используя метод Лагранжа. Для этого приравняем нулю производные величины $\Phi = \sigma + \alpha N - \beta U$:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial N_i} = -\ln N_i + \ln (g_i - N_i) + \alpha - \beta \varepsilon_i = 0.$$

Отсюда для чисел заполнения $N_i$ получим

$$N_i = \frac{g_i}{e^{-\alpha + \beta \varepsilon_i} + 1}. \tag{32.12}$$

Это выражение отличается только знаком перед единицей в знаменателе от соответствующего выражения (32.6) в статистике Бозе — Эйнштейна. Параметры $\alpha$ и $\beta$ определяются условиями

$$\sum_i \frac{g_i}{e^{-\alpha + \beta \varepsilon_i} + 1} = N, \tag{32.13}$$

$$\sum_i \frac{g_i \varepsilon_i}{e^{-\alpha + \beta \varepsilon_i} + 1} = U. \tag{32.14}$$

## § 33. Принцип Больцмана

Для того чтобы наполнить физическим содержанием полученные нами статистические распределения (32.6) и (32.12), нужно установить физический смысл параметров $\alpha$ и $\beta$, которые формально определяются равенствами (32.7), (32.8) или (32.13), (32.14). Для этого оказывается необходимым дополнить аппарат статистической физики еще одним важным физическим постулатом.

Существует далеко идущее сходство между введенным в термодинамике (чисто феноменологическим образом) понятием энтропии и

функцией $\sigma = \ln W$, введенной при выводе статистических распределений.

Это сходство, во-первых, заключается в том, что, так же как и энтропия, в термодинамике функция $\sigma$ аддитивна. В самом деле, если мы мысленно разобьем объем газа на части, то число способов распределения всех его молекул по энергетическим ящикам равно произведению числа этих способов для каждой части. Таким образом, $W$ есть функция мультипликативная, а ее логарифм — функция аддитивная.

Во-вторых, как мы установили в термодинамике, энтропия изолированной системы возрастает в процессах выравнивания и имеет максимальное значение в состоянии равновесия. Так как мы отождествили состояние, равновесное в термодинамическом смысле, с состоянием, в котором распределение частиц по ячейкам фазового $\mu$-пространства является наиболее вероятным, то в этом состоянии одновременно имеет максимум и величина $\sigma = \ln W$.

Благодаря этим аргументам представляется разумным постулировать, что (с точностью до постоянного множителя) *термодинамически определенная энтропия совпадает с величиной* $\sigma$. Выберем численный коэффициент равным постоянной Больцмана $k = 1{,}38 \cdot 10^{-16}$ *эрг/сек*, т. е. будем определять энтропию формулой

$$S = k \ln W. \tag{33.1}$$

Такой выбор коэффициента приводит к тождественному совпадению величины $S$ с термодинамической энтропией. Равенство (33.1) мы будем называть *принципом Больцмана*.

Энтропия системы в равновесном состоянии равна

$$S_{\max} = k \ln W_{\max} \tag{33.2}$$

(в дальнейшем мы обозначаем энтропию равновесного состояния просто $S$). Поскольку $W < W_{\max}$, то и $S < S_{\max}$.

Таким образом, по Больцману возрастание энтропии при процессе выравнивания есть следствие перехода системы от менее вероятных состояний к наиболее вероятному состоянию.

Следует подчеркнуть принципиальное отличие статистической трактовки необратимого процесса от трактовки термодинамической. С точки зрения феноменологической термодинамики процесс, обратный необратимому, невозможен. С точки зрения статистической физики процесс, обратный необратимому, есть переход от наиболее вероятного распределения к менее вероятному. В макроскопической системе сколько-нибудь существенные отклонения от наиболее вероятного распределения (флуктуации) происходят чрезвычайно редко, и вероятность их мала. В системе с небольшим числом частиц вероятность даже крупных флуктуаций становится сравнимой с единицей, и они происходят довольно часто.

Покажем теперь, как пользуясь принципом Больцмана, можно найти физический смысл параметров $\alpha$ и $\beta$.

Воспользуемся формулами

$$\sum_i \frac{g_i}{e^{-\alpha+\beta\varepsilon_i} \mp 1} = N, \quad \sum_i \frac{g_i\varepsilon_i}{e^{-\alpha+\beta\varepsilon_i} \mp 1} = U \tag{33.3}$$

(верхний знак относится к распределению Бозе — Эйнштейна, нижний — к распределению Ферми — Дирака) и свяжем энтропию равновесного состояния с числом частиц $N$ и внутренней энергией $U$.

Сделаем предварительно следующее методическое замечание. Так как все ячейки, принадлежащие одному и тому же ящику, эквивалентны (это видно, в частности, из того, что число частиц в ящике $N_i$ пропорционально $g_i$ как в случае распределения Бозе — Эйнштейна, так и в случае распределения Ферми — Дирака), то часто целесообразно пользоваться числами заполнения, отнесенными к одной ячейке $n_i = N_i/g_i$. Эти числа равны

$$n_i = \frac{1}{e^{-\alpha+\beta\varepsilon_i} \mp 1} \tag{33.4}$$

со знаком минус или плюс в случае систем бозонов или фермионов соответственно. Пользуясь числами $n_i$, мы будем любые суммы «по ящикам» приводить к виду $\sum_i g_i F(i)$, где $F(i)$ — функция номера «ящика». При такой записи эквивалентность ячеек выступает совершенно отчетливо благодаря наличию множителя $g_i$. Найдем теперь энтропию равновесного состояния сначала для системы бозонов. Пользуясь формулой (32.3) и вводя числа $n_i$, получим

$$\sigma = \sum_i [(N_i+g_i)\ln(N_i+g_i) - N_i\ln N_i - g_i\ln g_i] =$$
$$= \sum_i g_i[(n_i+1)\ln(n_i+1) - n_i\ln n_i]. \tag{33.5}$$

Максимальную величину энтропии находим, подставив из распределения Бозе — Эйнштейна значение $n_i$:

$$\frac{S}{k} = \sum_i g_i\left[\frac{-\alpha+\beta\varepsilon_i}{e^{-\alpha+\beta\varepsilon_i}-1} - \ln(1-e^{\alpha-\beta\varepsilon_i})\right]. \tag{33.6}$$

Пользуясь формулами (33.3), имеем окончательно

$$\frac{S}{k} = -\alpha N + \beta U - \sum_i g_i \ln(1-e^{\alpha-\beta\varepsilon_i}). \tag{33.7}$$

Аналогично для системы фермионов находим с помощью (32.11)

$$\sigma = \sum_i [g_i \ln g_i - N_i \ln N_i - (g_i - N_i) \ln (g_i - N_i)] =$$
$$= - \sum_i g_i [n_i \ln n_i + (1 - n_i) \ln (1 - n_i)]. \quad (33.8)$$

Подставляя соответствующее равновесное распределение $n_i$, получим для максимального значения энтропии

$$\frac{S}{k} = \sum_i g_i \left[ \frac{-\alpha + \beta\varepsilon_i}{e^{-\alpha+\beta\varepsilon_i}+1} + \ln (1 + e^{\alpha - \beta\varepsilon_i}) \right] \quad (33.9)$$

и, пользуясь формулами (33.3), имеем

$$\frac{S}{k} = - \alpha N + \beta U + \sum_i g_i \ln (1 + e^{\alpha - \beta\varepsilon_i}). \quad (33.10)$$

Объединяя эти результаты, мы можем написать формулу

$$\frac{S}{k} = - \alpha N + \beta U \mp \sum_i g_i \ln (1 \mp e^{\alpha - \beta\varepsilon_i}), \quad (33.11)$$

где верхний знак относится к случаю системы бозонов, а нижний — к случаю системы фермионов.

Необходимо подчеркнуть следующее весьма важное различие между формулами для энтропии (33.5) и (33.8), с одной стороны, и (33.7), (33.10), (33.11), с другой стороны. Формулы (33.5) и (33.8) определяют энтропию газа в произвольном как равновесном, так и неравновесном состоянии. В противоположность этому, формулы (33.7), (33.10), (33.11) относятся только к равновесному состоянию газа с максимальной энтропией и наиболее вероятными числами заполнения $n_1$, $n_2$... Мы видим, что энтропия неравновесного состояния является функцией бесконечного набора чисел заполнения $n_i$, связанных условиями $\sum g_i n_i = N$ и $\sum g_i n_i \varepsilon_i = U$ и произвольных в остальном. В противоположность этому, энтропия равновесного состояния полностью определяется заданием двух параметров $\alpha$ и $\beta$, приобретающих тем самым фундаментальное значение в (равновесной) термодинамике.

Для того чтобы установить физический смысл параметров $\alpha$ и $\beta$, найдем дифференциал энтропии из формулы (33.11) и сравним с выражением $dS$ в термодинамике. Продифференцируем с этой целью (33.11) один раз по $\alpha$ при $\beta$ = const и другой раз по $\beta$ при $\alpha$ = const, считая каждый раз $\varepsilon_i$ = const, $g_i$ = const.

Если внешние поля (электрическое, магнитное, гравитационное и т. д.) отсутствуют, то уровни энергии $\varepsilon_i$ зависят только от размеров сосуда, в котором находится газ (см. § 41), т. е. от параметра $V$. При наличии внешних полей уровни энергии зависят также от

других внешних параметров (напряженности полей). Будем считать для простоты, что все внешние поля (кроме поля стенок сосуда) отсутствуют. Тогда условие $\varepsilon_i = \text{const}$ эквивалентно условию $V = \text{const}$. Имеем поэтому

$$\frac{1}{k}\left(\frac{\partial S}{\partial \beta}\right)_{\alpha, V} = -\alpha\left(\frac{\partial N}{\partial \beta}\right)_{\alpha, V} + U + \beta\left(\frac{\partial U}{\partial \beta}\right)_{\alpha, V} - \sum_i \frac{g_i \varepsilon_i}{e^{-\alpha+\beta\varepsilon_i} \mp 1}$$

и, следовательно, согласно (33.4)

$$\frac{1}{k}\left(\frac{\partial S}{\partial \beta}\right)_{\alpha, V} = -\alpha\left(\frac{\partial N}{\partial \beta}\right)_{\alpha, V} + \beta\left(\frac{\partial U}{\partial \beta}\right)_{\alpha, V}. \tag{33.12}$$

Аналогично, пользуясь формулой (33.5), находим

$$\frac{1}{k}\left(\frac{\partial S}{\partial \alpha}\right)_{\beta, V} = -N - \alpha\left(\frac{\partial N}{\partial \alpha}\right)_{\beta, V} + \beta\left(\frac{\partial U}{\partial \alpha}\right)_{\beta, V} + \sum_i \frac{g_i}{e^{-\alpha+\beta\varepsilon_i} \mp 1} =$$

$$= -\alpha\left(\frac{\partial N}{\partial \alpha}\right)_{\beta, V} + \beta\left(\frac{\partial U}{\partial \alpha}\right)_{\beta, V}. \tag{33.13}$$

Отсюда, умножая равенство (33.12) на $d\beta$ и равенство (33.13) на $d\alpha$ и складывая, имеем

$$\frac{1}{k} dS_V = -\alpha\, dN + \beta\, dU. \tag{33.14}$$

С другой стороны, из термодинамического тождества для дифференциала внутренней энергии

$$dU = T\, dS - P\, dV + \mu\, dN$$

имеем

$$dS = -\frac{\mu}{T} dN + \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV$$

и при постоянном объеме

$$dS_V = -\frac{\mu}{T} dN + \frac{1}{T} dU. \tag{33.15}$$

Сравнивая формулы (33.14) и (33.15), находим физический смысл $\alpha$ и $\beta$:

$$\beta = \frac{1}{kT}, \tag{33.16}$$

$$\alpha = \frac{\mu}{kT}. \tag{33.17}$$

Обратим внимание читателя на то, что в статистической физике мы понимаем под $N$ и $dN$ числа частиц, а не числа молей, как в термодинамике. В соответствии с этим во всех последующих параграфах химический потенциал $\mu$ относится не к одному молю вещества, как в термодинамике, а к одной частице, так что имеет место соотношение

$$\mu_{\text{термодин}} = N_A \mu_{\text{статист}}$$

($N_A$ — число Авогадро). Мы сохраним тем не менее прежнее обозначение $\mu$ для химического потенциала, нормированного на 1 частицу. Подставляя выражения для $\beta$ и $\alpha$ в формулу (33.11) и учитывая соотношения $\Phi = \mu N$ и $F = U - TS = \Phi - PV$, получим

$$\frac{F-\Phi}{kT} = \pm \sum_i g_i \ln (1 \mp e^{(\mu-\varepsilon_i)/kT}), \tag{33.18}$$

откуда находим уравнение состояния для бозе- и ферми-газов:

$$PV = \mp kT \sum_i g_i \ln (1 \mp e^{\alpha-\beta\varepsilon_i}). \tag{33.19}$$

Правая часть этого выражения всегда положительна, так как при верхнем знаке (статистика Бозе — Эйнштейна) отрицателен логарифм.

Таким образом, распределения Бозе — Эйнштейна и Ферми — Дирака могут быть записаны в виде

$$N_i = \frac{g_i}{e^{(\varepsilon_i-\mu)/kT} \mp 1}, \tag{33.20}$$

а дополнительные условия, фиксирующие число частиц и полную энергию, в виде

$$\sum_i g_i \frac{1}{e^{(\varepsilon_i-\mu)/kT} \mp 1} = N, \tag{33.21}$$

$$\sum_i g_i \frac{\varepsilon_i}{e^{(\varepsilon_i-\mu)/kT} \mp 1} = U. \tag{33.22}$$

Заметим, что после того как мы установили физический смысл параметров $\alpha$ и $\beta$, физическая интерпретация соотношений (33.21) и (33.22) должна быть существенно изменена. Первое из этих уравнений по-прежнему определяет $\mu$ как функцию числа частиц $N$ и температуры $T$. Однако параметр $\beta = 1/kT$ не нуждается в каком-либо дополнительном определении, поэтому условие (33.22) мы будем считать определяющим внутреннюю энергию. Оно определяет $U$ как функцию $\mu$ и $T$, но так как из уравнения (33.21) мы знаем $\mu$ как функцию $N$ и $T$, то уравнения (33.21) и (33.22) совместно определяют внутреннюю энергию $U$ как функцию числа частиц $N$ и температуры $T$.

Вернемся теперь к формуле (33.11) и рассмотрим подробнее случай, когда имеется какое-либо внешнее поле. В отличие от рассмотренного выше случая поля стенок сосуда, когда уровни энергии $\varepsilon_i$ зависят от экстенсивного параметра $V$, при наличии других полей величины $\varepsilon_i$ являются функциями интенсивных параметров — напряженностей соответствующих полей. Естественно поэтому считать внутреннюю энергию $U$ функцией ее «естественных» параметров $S$, $V$, $N$ и напряженности соответствующего поля.

Например, при наличии магнитного поля мы будем считать $U = U(S, V, N, H)$.

Мы сохраним, далее, для свободной энергии, теплосодержания и термодинамического потенциала определения $F = U - TS$, $W = U + PV$, $\Phi = U - TS + PV$ и будем считать их зависящими как от их «естественных» аргументов, так и от напряженности поля. Очевидно тогда, что формулы (33.16) — (33.22) остаются справедливыми и в этом более общем случае, когда уровни энергии $\varepsilon_i$ будут функциями напряженности соответствующего поля.

## § 34. Распределение Максвелла — Больцмана

Рассмотрим теперь, к каким следствиям приводит гипотеза о различимости тождественных частиц. Мы по-прежнему имеем систему ящиков с энергией $\varepsilon_i$ и числом ячеек $g_i$ и хотим разместить в $i$-м ящике $N_i$ различимых частиц. Найдем сначала, каким числом способов $N$ частиц можно разместить по ящикам, не фиксируя ячейки, в которые они при этом попадают. Так как частицы считаются различимыми, то разные способы осуществления такого распределения отличаются друг от друга перестановками частиц, находящихся в разных ящиках. Обозначим число разных способов $W'$. Проделав при каждом фиксированном способе всевозможные несущественные (не дающие новых способов) перестановки частиц внутри каждого ящика, получим, очевидно, полное число перестановок $N$ частиц, отсюда

$$W' \prod_i N_i! = N!, \quad W' = \frac{N!}{\prod_i N_i!}.$$

Найдем теперь, каким числом способов можно $N_1$ различимых частиц распределить по $g_1$ ячейкам первого ящика, $N_2$ различимых частиц — по $g_2$ ячейкам второго ящика и т. д. Так как для каждой из $N_i$ частиц $i$-го ящика независимо от остальных существует $g_i$ возможностей размещения по ячейкам, то искомое число способов равно $g_i g_i \cdots g_i = g_i^{N_i}$, а для всех ящиков $\prod_i g_i^{N_i}$. Поэтому полное число способов распределения $N$ частиц по ящикам равно

$$W = W' \prod_i g_i^{N_i} = N! \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!}. \tag{34.1}$$

Пользуясь формулой Стирлинга, имеем для $\sigma = \ln W$ выражение

$$\sigma = N \ln N + \sum_i [N_i \ln g_i - N_i \ln N_i]. \tag{34.2}$$

Мы должны найти максимум $\sigma$ при дополнительных условиях

$$\sum_i N_i = N, \qquad \sum_i N_i \varepsilon_i = U.$$

Прибегая вновь к методу множителей Лагранжа, для отыскания наиболее вероятного распределения приравняем нулю производные по $N_i$ величины $\Phi = \sigma + (\alpha + 1)N - \beta U$:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial N_i} = \ln g_i - \ln N_i + \alpha - \beta \varepsilon_i = 0,$$

откуда получаем распределение Максвелла — Больцмана

$$N_i = g_i e^{\alpha - \beta \varepsilon_i}. \tag{34.3}$$

Параметры $\alpha$ и $\beta$ определяются по-прежнему условиями

$$\sum_i g_i e^{\alpha - \beta \varepsilon_i} = N, \tag{34.4}$$

$$\sum_i g_i \varepsilon_i e^{\alpha - \beta \varepsilon_i} = U. \tag{34.5}$$

Нетрудно видеть, что распределение Максвелла — Больцмана можно получить как предельный случай распределений Бозе — Эйнштейна и Ферми — Дирака

$$N_i = \frac{g_i}{e^{(\varepsilon_i - \mu)/kT} \mp 1}.$$

Если выполняется (при любых $\varepsilon_i$) условие

$$e^{(\varepsilon_i - \mu)/kT} \gg 1, \tag{34.6}$$

то единицей в знаменателе этого выражения можно пренебречь, и мы получаем распределение Максвелла — Больцмана:

$$N_i = g_i e^{(\mu - \varepsilon_i)/kT}, \qquad n_i = \frac{N_i}{g_i} = e^{(\mu - \varepsilon_i)/kT}. \tag{34.7}$$

Этот результат можно было бы предвидеть из простых физических соображений: неравенство (34.6) равносильно неравенству $N_i/g_i \ll 1$ и представляет собой условие разреженности газа. В разреженном газе частицы находятся в среднем на больших расстояниях друг от друга, и в этой ситуации условие различимости (или неразличимости) частиц становится несущественным (частицы практически не сближаются и их невозможно «перепутать»). Поэтому естественно, что в этих условиях статистические распределения для неотличимых частиц совпадают с распределением для отличимых частиц — распределением Максвелла — Больцмана.

Вернемся теперь к вопросу, поставленному нами в начале § 32: являются ли частицы одного сорта (электроны, фотоны, атомы и т. д.)

тождественными или они могут немного отличаться друг от друга. Ответ на этот вопрос следует из того, что, как показывает сравнение с экспериментом, в природе для всех частиц справедливы распределения Бозе — Эйнштейна (для бозонов) или Ферми — Дирака (для фермионов), а распределение Максвелла — Больцмана оказывается лишь приближенно справедливым в предельном случае малых чисел заполнения. *Это значит, что микрочастицы одного сорта являются неотличимыми и уж тем более тождественными.*

Выражение для энтропии произвольного (как равновесного, так и неравновесного) состояния газа Максвелла — Больцмана можно получить двумя способами:

А. Из выражений для энтропии газа бозонов (33.5) или газа фермионов (33.8) имеем при $n_i \ll 1$ (пользуясь разложением $\ln(1+x) \approx x$ при $x \ll 1$)

$$\frac{S}{k} = N - \sum_i g_i n_i \ln n_i. \tag{34.8}$$

Б. Пользуясь формулой Больцмана $S = k \ln W$, получаем из (34.2)

$$\frac{S}{k} = -\sum g_i n_i \ln n_i + N \ln N. \tag{34.9}$$

Второе слагаемое $N \ln N$ в этом выражении нарушает аддитивность энтропии (энтропия перестает быть пропорциональной $N$). Этот недостаток теории «исправлялся» формально в теории Больцмана тем, что выражение (34.1) для $W$ делилось на $N!$ (предложено Д. В. Гиббсом). Этот непоследовательный прием мотивировался тем, что состояния, отличающиеся перестановками частиц друг с другом, считавшиеся при подсчете числа способов $W$ различными, являются на самом деле тождественными. В результате этого приема формула распределения Максвелла — Больцмана остается неизменной (так как слагаемое $N \ln N$ постоянно и дает нуль при дифференцировании $\ln W$ по $N_i$), а выражение для энтропии становится аддитивным и совпадающим с (34.8).

Сделаем теперь следующее замечание.

В области применимости распределения Больцмана, как мы видели, имеет место неравенство $N_i/g_i \ll 1$, и даже при больших числах $g_i$ числа $N_i$ могут оказаться малыми или сравнимыми с единицей. Более того, как мы увидим в § 35 (в котором будет учтен известный из квантовой механики факт дискретности энергетических уровней атомов и молекул), при некоторых условиях (главным образом для низких энергетических уровней) и числа $g_i$ могут оказаться сравнимыми с единицей.

При этих условиях вывод статистических распределений, основанный на применении формулы Стирлинга для вычисления $N_i!$ и $g_i!$, становится некорректным. Тем не менее результаты, полу-

ченные в результате применения этого метода — распределения Бозе — Эйнштейна и Ферми — Дирака, так же как и распределение Максвелла — Больцмана (при малых числах заполнения ячеек $N_i/g_i$), оказываются верными. Это следует как из сравнения следствий, вытекающих из этих формул, с экспериментом, так и из того факта, что все три распределения могут быть выведены другими методами, отличными от метода ящиков и ячеек и не опирающимися на предположение о том, что числа $N_i$ и $g_i$ велики по сравнению с единицей. Один из этих методов — общий метод Гиббса, приложимый не только к идеальным газам, но и к системам взаимодействующих частиц, будет подробно изложен в §§ 41—43. Распределения Бозе — Эйнштейна, Ферми — Дирака, Максвелла — Больцмана получаются при этом как частные случаи.

## § 35. Переход к интегрированию. Условия вырождения идеального газа

Мы получили три статистических распределения:

1. Распределение Бозе — Эйнштейна (Б. — Э.)

$$N_i = \frac{g_i}{e^{(\varepsilon_i-\mu)/kT}-1}, \tag{35.1}$$

$$N = \sum_i \frac{g_i}{e^{(\varepsilon_i-\mu)/kT}-1}, \tag{35.2}$$

$$U = \sum_i \frac{g_i\varepsilon_i}{e^{(\varepsilon_i-\mu)/kT}-1}. \tag{35.3}$$

2. Распределение Ферми — Дирака (Ф. — Д.)

$$N_i = \frac{g_i}{e^{(\varepsilon_i-\mu)/kT}+1}, \tag{35.4}$$

$$N = \sum_i \frac{g_i}{e^{(\varepsilon_i-\mu)/kT}+1}, \tag{35.5}$$

$$U = \sum_i \frac{g_i\varepsilon_i}{e^{(\varepsilon_i-\mu)/kT}+1}. \tag{35.6}$$

3. Распределение Максвелла — Больцмана (М. — Б.)

$$N_i = g_i e^{(\mu-\varepsilon_i)/kT}, \tag{35.7}$$

$$N = \sum_i g_i e^{(\mu-\varepsilon_i)/kT}, \tag{35.8}$$

$$U = \sum_i g_i\varepsilon_i e^{(\mu-\varepsilon_i)/kT}. \tag{35.9}$$

Сделаем теперь следующее важное замечание. С точки зрения классической физики энергия, так же как и любая другая динамическая величина, изменяется непрерывно, принимая любые промежуточные значения. При выводе статистических распределений мы лишь искусственно сделали ее дискретно меняющейся величиной, вводя разбиение на энергетические слои («ящики»). Будем теперь считать энергетические слои достаточно тонкими, что позволит нам перейти в формулах, определяющих химический потенциал и внутреннюю энергию, от суммирования по «ящикам» к интегрированию. Заметим при этом, что поскольку переменный множитель во всех трех распределениях зависит только от энергии, то числа изображающих точек в равных фазовых объемах, находящихся в одном и том же энергетическом слое, равны, и мы можем ввести для статистического описания газа число частиц $dN$ в элементе фазового пространства $d\Gamma = \prod_i dq_i\, dp_i$ (или число частиц, у которых обобщенные координаты лежат в пределах $(q_i,\ q_i + dq_i)$ и обобщенные импульсы — в пределах $(p_i,\ p_i + dp_i)$). При этом число ячеек $g_i$ должно быть, очевидно, заменено выражением

$$g\,\frac{d\Gamma}{a} = g\,\frac{\prod_i dq_i\, dp_i}{a},$$

где $a$ — фазовый объем одной ячейки, введенный в § 30, и $g$ — весовой множитель. Появление этого множителя связано с тем, что при фиксированных $q_i$ и $p_i$ частица часто может находиться в разных состояниях, отличающихся другими параметрами. Например, если частица имеет спин $s$, то проекция спина на некоторое направление в пространстве может иметь $2s + 1$ разных значений ($-s$, $-s + 1$, ..., $s - 1$, $s$ в единицах $h/2\pi$). В этом случае $g = 2s + 1$. Для световых квантов $g = 2$, так как при фиксированных частоте $\nu$ и направлении распространения квант света — фотон может иметь два независимых направления поляризации.

После перехода к непрерывному описанию статистические распределения запишутся в виде:

1. Распределение Бозе — Эйнштейна

$$dN = \frac{g}{a}\,\frac{d\Gamma}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} - 1}, \tag{35.10}$$

$$N = \frac{g}{a}\int \frac{d\Gamma}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} - 1}, \tag{35.11}$$

$$U = \frac{g}{a}\int \frac{\varepsilon\, d\Gamma}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} - 1}. \tag{35.12}$$

2. Распределение Ферми — Дирака

$$dN = \frac{g}{a}\frac{d\Gamma}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT}+1}, \tag{35.13}$$

$$N = \frac{g}{a}\int\frac{d\Gamma}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT}+1}, \tag{35.14}$$

$$U = \frac{g}{a}\int\frac{\varepsilon\, d\Gamma}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT}+1}. \tag{35.15}$$

3. Распределение Максвелла — Больцмана

$$dN = \frac{g}{a}e^{(\mu-\varepsilon)/kT}d\Gamma, \tag{35.16}$$

$$N = \frac{g}{a}\int e^{(\mu-\varepsilon)/kT}d\Gamma, \tag{35.17}$$

$$U = \frac{g}{a}\int \varepsilon e^{(\mu-\varepsilon)/kT}d\Gamma. \tag{35.18}$$

Отметим весьма важное отличие распределений Бозе — Эйнштейна и Ферми — Дирака от распределения Максвелла — Больцмана.

В случае системы бозонов или системы фермионов уравнения (35.11) и (35.14) могут быть в принципе разрешены относительно $\mu$ (хотя в общем случае это может быть сделано лишь приближенно). При этом $\mu$ будет зависеть от $N$ и $T$, а также параметрически от объема ячейки $a$. Поэтому после подстановки значения химического потенциала в уравнения (35.12) и (35.15) внутренняя энергия также будет зависеть от числа частиц, температуры и параметра $a$. Следовательно, *величина $a$ может быть в принципе найдена из сравнения с экспериментом* (например, по измерениям теплоемкости $C_V = (\partial U/\partial T)_V$).

Совершенно иначе обстоит дело, если мы пользуемся формулой распределения Максвелла — Больцмана. Обратим внимание на то, что химический потенциал $\mu$ и объем ячейки $a$ входят в уравнения (35.17) и (35.18) мультипликативно в виде одной и той же комбинации $e^{\mu/kT}a^{-1}$. Поэтому исключение $\mu$ из системы этих двух уравнений означает одновременно исключение $a$. Следовательно, *внутренняя энергия $U$ оказывается функцией $N$ и $T$ и не зависит от $a$.* Поделив (35.18) на (35.17), находим выражение

$$U = N\frac{\int \varepsilon e^{-\varepsilon/kT}d\Gamma}{\int e^{-\varepsilon/kT}d\Gamma}, \tag{35.19}$$

в которое объем $a$ не входит.

В случае распределения Бозе — Эйнштейна и Ферми — Дирака внутренняя энергия $U$ определяется формулой

$$U = N\frac{\int \varepsilon d\Gamma/e^{(\varepsilon-\mu)/kT} \mp 1}{\int d\Gamma/e^{(\varepsilon-\mu)/kT} \mp 1}, \tag{35.20}$$

и существенно зависит от $\mu$ и, следовательно, от $a$. Таким образом, для точных статистических распределений Ф. — Д. и Б. — Э. объем элементарной ячейки, как мы уже упоминали в §§ 31 и 32, не является произвольным, каким является (в известных пределах) объем ящика, а точно фиксируется законами природы и может быть найден из экспериментов. Только в предельном случае малых чисел заполнения (область применимости распределения Максвелла — Больцмана) эта возможность исчезает и фазовый объем ячейки становится произвольным.

Установим теперь более точно критерий применимости распределения Максвелла — Больцмана. Рассмотрим, для конкретности, случай одноатомного идеального газа в отсутствие внешнего поля:

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} = \frac{\xi^2+\eta^2+\zeta^2}{2m}.$$

Так как энергия зависит только от абсолютной величины вектора импульса, естественно разбивать импульсное пространство на шаровые слои с объемом $4\pi p^2 dp$, откуда получаем для $d\Gamma$ выражение

$$d\Gamma = V 4\pi p^2\, dp. \tag{35.21}$$

Во многих случаях удобно перейти от интегрирования по импульсу к интегрированию по энергии с помощью соотношения $p = (2m\varepsilon)^{1/2}$

$$d\Gamma = V 2\pi\, (2m)^{3/2}\, \varepsilon^{1/2}\, d\varepsilon. \tag{35.22}$$

Условием применимости распределения Максвелла — Больцмана является выполнение неравенства $e^{(\mu-\varepsilon)/kT} \ll 1$ при любых $\varepsilon$, в том числе и при $\varepsilon = 0$; в этом случае оно принимает вид

$$e^{\mu/kT} \ll 1. \tag{35.23}$$

При выполнении этого условия мы можем найти $e^{\mu/kT}$ из формулы (35.17)

$$e^{\mu/kT} = \frac{Na}{g\int e^{-\varepsilon/kT}\, d\Gamma}. \tag{35.24}$$

Интеграл, стоящий в знаменателе, может быть легко вычислен

$$J = \int e^{-\varepsilon/kT}\, d\Gamma = V 2\pi\, (2m)^{3/2} \int_0^\infty e^{-\varepsilon/kT}\, \varepsilon^{1/2}\, d\varepsilon =$$

$$= V 4\pi\, (2mkT)^{3/2} \int_0^\infty e^{-x^2} x^2\, dx,$$

и окончательно находим (см. «Математическое приложение», п. D)

$$J = V\, (2\pi mkT)^{3/2}.$$

Следовательно,

$$e^{\mu/kT} = \frac{Na}{Vg\,(2\pi mkT)^{3/2}}. \tag{35.25}$$

Мы убедимся в дальнейшем, что для одноатомного газа объем элементарной ячейки $a$ равен $h^3$, где $h$ — постоянная Планка, и критерий применимости распределения Максвелла — Больцмана приобретает вид (множитель $g \sim 1$ и может быть опущен)

$$\frac{N}{V}\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{3/2} \ll 1. \tag{35.26}$$

Таким образом, *применимости статистики Максвелла — Больцмана способствует малая плотность газа $N/V$, большие массы молекул $m$ и высокие температуры $T$.*

Противоположный критерий

$$\frac{N}{V}\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{3/2} \gtrsim 1 \tag{35.27}$$

представляет собой условие, при котором распределение Максвелла — Больцмана неприменимо, и газ подчиняется распределению Бозе — Эйнштейна или Ферми — Дирака. В этом случае газ принято называть *вырожденным* и критерий (35.27) носит название *критерия вырождения*.

Рассмотрим критерий (35.26) сначала для случая газа, состоящего из обычных атомов. Подставляя численные значения $h$, $k$, $N/V \sim 10^{19}$ *см*$^{-3}$ и $m \sim (10^{-23}$—$10^{-24})$ *г*, получим $T \gg 10^{-1}$ °К. Таким образом, для обычных газов при давлении, близком к нормальному, распределение Максвелла — Больцмана является хорошим приближением вплоть до весьма низких температур.

Иначе обстоит дело для газов, состоящих из более легких частиц, например, для электронного газа в металле или для светового излучения (газ фотонов). Для электронов $m \sim 10^{-27}$ *г* и для квантов даже рентгеновской области спектра $m = h\nu/c^2 \sim 10^{-29}$ *г*, и поэтому вплоть до температур $\sim (10^4$—$10^6)$ °К для таких газов распределение Максвелла — Больцмана неприменимо и они являются вырожденными.

## § 36. Ω-потенциал бозе- и ферми-газов

В отсутствие внешнего поля интегралы, стоящие в правых частях равенств

$$N = \frac{g}{a}\int \frac{d\Gamma}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} \mp 1} = \frac{g}{a}V\int_0^\infty \frac{4\pi p^2\,dp}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} \mp 1}, \tag{36.1}$$

$$U = \frac{g}{a}\int \frac{\varepsilon\,d\Gamma}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} \mp 1} = \frac{g}{a}V\int_0^\infty \frac{\varepsilon 4\pi p^2\,dp}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} \mp 1}, \tag{36.2}$$

пропорциональны объему газа $V$. Поэтому соотношение (36.1) определяет $\mu$ как неявную функцию $N$, $T$ и $V$, а соотношение (36.2) непосредственно определяет внутреннюю энергию, как функцию $\mu$, $T$ и $V$. Исключая $\mu$ из уравнений (36.1) и (36.2), мы можем в принципе найти $U$ как функцию переменных $N$, $T$ и $V$. Однако и в том и в другом случае $U$ находится как функция «чужих» переменных (напомним, что «своими» переменными для внутренней энергии являются энтропия $S$, объем $V$ и число частиц $N$). Это во многих случаях неудобно: например, мы не можем найти давление газа $P$ и его энтропию $S$ с помощью дифференцирования внутренней энергии и вынуждены прибегать к более сложным приемам. Удобно поэтому ввести еще одну термодинамическую функцию, для которой характеристическими переменными являлись бы $\mu$, $T$, $V$. Запишем для этого дифференциалы свободной энергии и термодинамического потенциала

$$dF = -S\,dT - P\,dV + \mu\,dN, \quad d\Phi = d(\mu N) = \mu\,dN + N\,d\mu$$

и вычтем из первого равенства второе

$$d(F - \Phi) = -S\,dT - P\,dV - N\,d\mu.$$

Обозначим величину $F - \Phi$ через $\Omega$. Тогда получим

$$\Omega = F - \Phi = -PV \tag{36.3}$$

и для дифференциала $\Omega$-потенциала находим выражение

$$d\Omega = -S\,dT - P\,dV - N\,d\mu. \tag{36.4}$$

Из этой формулы видно, что естественными переменными для $\Omega$-потенциала являются $T$, $V$ и $\mu$, а энтропия, давление и число частиц могут быть найдены путем дифференцирования

$$S = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial T}\right)_{V,\mu}, \quad P = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial V}\right)_{T,\mu}, \quad N = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right)_{T,V}. \tag{36.5}$$

Покажем, как выражаются другие термодинамические функции $\Phi$, $F$, $U$, $W$ через $\Omega$-потенциал. Используя (36.5), получаем для $\Phi$ выражение

$$\Phi = N\mu = -\mu\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right)_{T,V}. \tag{36.6}$$

Из формулы $F = \Phi - PV = \Phi + \Omega$ находим

$$F = \Omega - \mu\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right)_{T,V}. \tag{36.7}$$

Из соотношения $U = F + TS$ получаем с помощью (36.7) и (36.5)

$$U = \Omega - \mu\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right)_{T,V} - T\left(\frac{\partial\Omega}{\partial T}\right)_{\mu,V}. \tag{36.8}$$

Наконец, из определения $W = U + pV = U - \Omega$ находим,

$$W = -\mu\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right)_{T,\,V} - T\left(\frac{\partial\Omega}{\partial T}\right)_{\mu,\,V}. \tag{36.9}$$

Все написанные до сих пор соотношения имеют общий характер и пригодны для любых моновариантных термодинамических систем.

В частном случае идеальных бозе- и ферми-газов согласно формуле (33.18)

$$\Omega = -PV = \pm kT\sum_i g_i \ln\left(1 \mp e^{(\mu-\varepsilon_i)/kT}\right), \tag{36.10}$$

где верхний знак относится к случаю системы бозонов, а нижний — к случаю системы фермионов. После перехода к интегрированию выражение для Ω-потенциала принимает вид

$$\Omega = \pm gkT\int \frac{d\Gamma}{a}\ln\left(1 \mp e^{(\mu-\varepsilon)/kT}\right). \tag{36.11}$$

Покажем, что для газа в отсутствие внешнего поля Ω-потенциал связан весьма простой зависимостью с внутренней энергией. Допустим, что энергия частицы выражается через ее импульс формулой

$$\varepsilon = Bp^s, \quad B = \text{const}, \quad s = \text{const},$$

которая охватывает и случай нерелятивистских частиц ($\varepsilon = p^2/2m$, $s = 2$) и случай предельно релятивистских частиц ($\varepsilon = cp$, $s = 1$).

Интегрируя (36.11), по объему найдем

$$\Omega = \pm\frac{4\pi g kT}{a}V\int_0^\infty dp\,p^2\ln\left(1 \mp e^{(\mu-\varepsilon(p))/kT}\right).$$

Проинтегрируем это выражение по частям, учитывая, что внеинтегральный член обращается в нуль как на нижнем, так и на верхнем пределах

$$\Omega = -\frac{4\pi g}{3a}V\int_0^\infty \frac{p^3\frac{\partial\varepsilon}{\partial p}dp}{e^{(\varepsilon(p)-\mu)/kT} \mp 1} = -\frac{s}{3}\frac{4\pi g}{a}V\int_0^\infty \frac{\varepsilon p^2\,dp}{e^{(\varepsilon(p)-\mu)/kT} \mp 1}. \tag{36.12}$$

Сравнивая (36.12) с формулой внутренней энергии

$$U = \frac{4\pi g}{a}V\int_0^\infty \frac{\varepsilon p^2\,dp}{e^{(\varepsilon(p)-\mu)/kT} \mp 1}, \tag{36.13}$$

находим интересующее нас соотношение

$$\Omega = -\frac{s}{3}U. \tag{36.14}$$

В частности, для нерелятивистских частиц

$$\Omega = -\frac{2}{3}U, \tag{36.15}$$

а для предельно релятивистских частиц (например, для фотонов)

$$\Omega = -\frac{1}{3}U. \tag{36.16}$$

Подчеркнем, что формулы (36.14) — (36.16) вместе с (36.13) определяют $\Omega$-потенциал как функцию «своих» переменных $T$, $V$, $\mu$. Поэтому энтропия и давление могут быть найдены по формулам (36.5) путем дифференцирования $\Omega$ по переменным $T$, $V$. Последняя формула (36.5), $N = -(\partial\Omega/\partial\mu)_{T,V}$, используется обычно для нахождения химического потенциала и его последующего исключения из формул для внутренней энергии, энтропии и давления.

Заметим, наконец, что формулы (36.14) — (36.16) справедливы естественно и в предельном случае статистики Максвелла — Больцмана. Например, для максвелл-больцмановского газа нерелятивистских частиц из формул

$$\Omega = -PV, \quad U = \frac{3}{2}NkT, \quad \Omega = -\frac{2}{3}U$$

приходим к уравнению состояния $PV = NkT$.

$\Omega$-потенциал газа Максвелла — Больцмана может быть найден из (36.10) путем предельного перехода $e^{\mu/kT} \ll 1$ и равен

$$\Omega = -kT\, e^{\mu/kT} \sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT}. \tag{36.17}$$

Рассмотрим теперь бозе- или ферми-газ в присутствии внешнего поля. Сохраняя в силе определение $\Omega$-потенциала (36.3), мы по-прежнему приходим к формуле (36.10), но $\Omega$-потенциал помимо переменных $T$, $V$ и $\mu$ зависит теперь еще от напряженности поля, в котором находится газ.

Рассмотрим более детально случай газа в магнитном поле, которым нам придется заниматься в § 57. Вычислим производную $(\partial\Omega/\partial H)_{T,V,\mu}$. Согласно (36.10)

$$\left(\frac{\partial\Omega}{\partial H}\right)_{T,V,\mu} = \sum_i g_i n_i \frac{\partial\varepsilon_i}{\partial H}.$$

Так как производная $\partial\varepsilon_i/\partial H$ есть взятый с обратным знаком магнитный момент частицы в $i$-м энергетическом состоянии, мы получаем

$$\left(\frac{\partial\Omega}{\partial H}\right)_{T,V,\mu} = -MV, \tag{36.18}$$

где $M$ — намагничение (средний магнитный момент единицы объема). Таким образом, для дифференциала $\Omega$-потенциала находим выражение

$$d\Omega = -S\,dT - P\,dV - N\,d\mu - MV\,dH. \tag{36.19}$$

## § 37. Равновесное излучение (фотонный газ)

С точки зрения классической физики равновесное излучение в полости представляет собой систему стоячих волн с разными частотами ν, направлениями распространения и поляризациями. Мы ставим своей целью решить задачу, которая не могла быть решена средствами феноменологической термодинамики (см. § 16): найти спектральную плотность энергии излучения $\rho(\nu, T)$.

Мы будем исходить из так называемого закона равнораспределения энергии по степеням свободы, который будет доказан в § 42. Согласно этому закону каждая колебательная степень свободы (каждая элементарная волна) вносит в среднюю энергию вклад, равный $kT$. Ввиду этого для получения $\rho(\nu, T)\,d\nu$ надо найти число различных стоячих волн в единице объема с частотами в интервале от ν до $(\nu + d\nu)$ и умножить это число на $kT$. Допустим для простоты, что полость представляет собой куб с ребрами длины $l$, ориентированными вдоль координатных осей (ясно, что результат не может зависеть от формы полости).

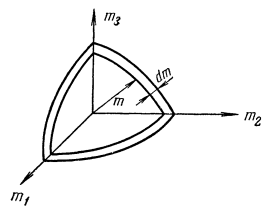


Рис. 48.

Уравнение стоячей волны имеет вид

$$y = A \sin(\boldsymbol{fr} + \delta), \quad (37.1)$$

где под $y$ можно понимать либо электрическое, либо магнитное поле волны, $\boldsymbol{f}$ представляет собой волновой вектор, направление которого совпадает с направлением распространения волны, а модуль равен $f = 2\pi/\lambda = 2\pi\nu/c$, $\delta$ — начальная фаза и $A$ — амплитуда волны. Наложим периодические граничные условия, которые заключаются в том, что на протяжении каждого из ребер полости укладывается целое число волн (физически это следует из того, что в зависимости от отражающих свойств стенок на стенках должны находиться либо узлы, либо пучности стоячих волн). Отсюда получаются условия

$$f_i l = m_i 2\pi, \qquad i = 1, 2, 3, \qquad m_i = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots \quad (37.2)$$

($f_i$ — проекции волнового вектора). Частоты волн принимают, следовательно, квантованные значения

$$\nu = \frac{cf}{2\pi} = \frac{c}{l} m = \frac{c}{l} \sqrt{m_1^2 + m_2^2 + m_3^2}. \quad (37.3)$$

Введем пространство чисел $m_1$, $m_2$, $m_3$ (рис. 48). Обозначим через $dn(\nu)$ число различных волн с частотами в интервале от ν до

$(\nu + d\nu)$, равное удвоенному (за счет двух независимых поляризаций) числу точек с целочисленными координатами $m_i$, лежащих между сферами с радиусами $m$ и $(m + dm)$. Так как на каждую такую точку приходится куб с объемом, равным единице, то искомое число точек равно с большой точностью объему, заключенному между указанными сферами. Поэтому

$$dn(\nu) = 2 \cdot 4\pi m^2\, dm = \frac{8\pi l^3}{c^3}\nu^2\, d\nu. \tag{37.4}$$

Полагая в этом выражении $l^3 = V = 1$ и умножая на $kT$, находим спектральную плотность энергии излучения

$$\rho(\nu, T) = \frac{8\pi kT}{c^3}\nu^2. \tag{37.5}$$

Эта формула выражает *закон Релея — Джинса*. Мы обсуждали физические следствия этого закона в § 16 и видели, что формула (37.5) физически несостоятельна и приводит к так называемой ультрафиолетовой «катастрофе» $\left(\int_0^\infty \rho(\nu, T)\, d\nu \text{ расходится на верхнем пределе}\right)$.

Рассмотрим теперь излучение как газ световых квантов, или фотонов, которые обладают следующими свойствами. Фотоны движутся со скоростью света в вакууме $c$ и поэтому представляют собой безмассовые частицы, $m = 0$ (это следует хотя бы из формулы для энергии $E = mc^2/\sqrt{1 - v^2/c^2}$). Связь энергии с импульсом, имеющая для «обычных» частиц (у которых $m \neq 0$) вид $E^2 = m^2c^4 + p^2c^2$, для фотонов принимает вид $E = cp$. Фотоны имеют целочисленный спин (равный единице) и поэтому являются бозонами. Это значит, что число фотонов в элементарной ячейке не ограничено и может принимать любые значения. Более того, так как фотоны непрерывно излучаются и вновь поглощаются стенками полости, то полное число фотонов не фиксировано и условие $\sum_i N_i = N$ для фотонного газа не имеет места. Поэтому множитель Лагранжа $\alpha$ и связанный с ним химический потенциал $\mu$ должны быть для фотонного газа положены равными нулю. Таким образом, распределение Бозе — Эйнштейна для фотонов имеет вид

$$dN = \frac{2d\Gamma}{a\,(e^{\varepsilon/kT} - 1)}. \tag{37.6}$$

Подставляя $d\Gamma = 4\pi p^2 dp\, dV$, интегрируя по координатам и полагая объем $V$, равным единице, получим для числа фотонов в единице объема с импульсами в интервале от $p$ до $(p + dp)$ или с энергиями в интервале от $\varepsilon$ до $(\varepsilon + d\varepsilon)$ выражение

$$dN = \frac{8\pi}{a}\frac{p^2\, dp}{e^{\varepsilon/kT} - 1} = \frac{8\pi}{c^3 a}\frac{\varepsilon^2\, d\varepsilon}{e^{\varepsilon/kT} - 1}. \tag{37.7}$$

Воспользуемся теперь формулами Планка, связывающими энергию и импульс фотона с частотой световой волны $\varepsilon = h\nu$, $p = h\nu/c$. Эти формулы являются выражением корпускулярно-волнового дуализма света, а множитель $h$ представляет собой своеобразный переводный множитель от волнового описания к корпускулярному. Выражение (37.7) принимает теперь вид

$$dN(\nu) = \frac{8\pi h^3}{c^3 a} \frac{\nu^2\, d\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}. \tag{37.8}$$

Спектральную плотность энергии получим, умножая $dN/d\nu$ на $h\nu$:

$$\rho(\nu, T) = \frac{8\pi h^4}{c^3 a} \frac{\nu^3}{e^{h\nu/kT} - 1}. \tag{37.9}$$

Рассмотрим два предельных случая. В области малых частот, когда $h\nu \ll kT$, разлагая экспоненту в знаменателе, находим

$$\rho(\nu, T) = \frac{8\pi h^3 kT}{c^3 a} \nu^2. \tag{37.10}$$

Естественно, что в этом предельном случае низкоэнергетических фотонов, корпускулярные свойства света не проявляются и получается формула, по существу совпадающая с классической формулой Релея — Джинса. Сравнивая формулы (37.5) и (37.10), мы находим выражение для объема ячейки $a$:

$$a = h^3.$$

Уравнение (37.9) принимает теперь вид

$$\rho(\nu, T) = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{h\nu/kT} - 1}. \tag{37.11}$$

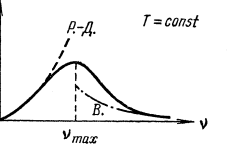


Рис. 49.

Эта формула носит название *формулы Планка* и хорошо согласуется с опытом во всем интервале частот от 0 до $\infty$. В противоположном предельном случае, когда $h\nu \gg kT$, формула Планка переходит в формулу

$$\rho(\nu, T) = \frac{8\pi h}{c^3} \nu^3 e^{-h\nu/kT}, \tag{37.12}$$

которая была предложена Вином и хорошо согласуется с опытом в области больших частот.

На рис. 49 изображена зависимость $\rho$ от частоты $\nu$ при фиксированной температуре согласно формуле Планка (сплошная линия). Для сравнения штриховой линией изображена зависимость $\rho$ от $\nu$ согласно формуле Релея — Джинса (Р. — Д.) и штрих-пунктирной линией — согласно формуле Вина (В.).

Формула Планка позволяет найти численное значение постоянных $a$ и $b$ в законе Стефана — Больцмана и в законе смещения Вина соответственно.

Проинтегрировав формулу Планка для плотности энергии излучения, получим энергию излучения на всех частотах (объемную плотность энергии)

$$u(T)=\int_0^\infty \rho(\nu, T)\,d\nu=\frac{8\pi h}{c^3}\int_0^\infty \frac{\nu^3\,d\nu}{e^{h\nu/kT}-1}=\frac{8\pi k^4}{h^3c^3}K_3T^4, \quad (37.13)$$

где (см. «Математическое приложение», формула (E.2))

$$K_3=\int_0^\infty \frac{x^3\,dx}{e^x-1}=\frac{\pi^4}{15}.$$

Окончательно получаем

$$u(T)=aT^4, \quad (37.14)$$

где постоянная закона Больцмана $a$ равна

$$a=\frac{8\pi^5k^4}{15h^3c^3}. \quad (37.15)$$

Подставляя численные данные, можно убедиться, что (37.15) прекрасно согласуется с экспериментальным значением $a$.

Заметим, что если записать закон Стефана — Больцмана в виде

$$u(T)=a'(kT)^4$$

(перейти к температуре, измеренной по энергетической шкале), то для постоянной $a'$ получим выражение

$$a'=\frac{8\pi^5}{15h^3c^3}=\frac{\pi^3\alpha^3}{15e^6},$$

где $\alpha=2\pi e^2/ch$ — постоянная тонкой структуры. Дирак обнаружил (неопубликованное сообщение), что полученное выражение с огромной точностью (до пяти десятичных знаков) совпадает со следующим:

$$a'=\frac{1}{(4\pi e)^6}. \quad (37.16)$$

Отсюда для величины обратной постоянной тонкой структуры имеем следующее примечательное выражение:

$$\frac{1}{\alpha}=\text{«137»}=(4\pi)^2\left(\frac{\pi^2}{1\cdot3\cdot5}\right)^{1/3}, \quad (37.17)$$

которое оказывается справедливым с колоссальной точностью. Это совпадение Дирак интерпретирует следующим образом. В классической электродинамике (так же, впрочем, как и в современной квантовой электродинамике) квантование электрического заряда является привнесенным извне, чужеродным понятием, т. е. с точки зрения электродинамики электрон мог бы иметь и сколь угодно малый заряд. Но при $e\to 0$ мы имели бы $a'\to\infty$.

Будущая теория элементарных частиц должна выяснить причины квантования заряда и установить смысл соотношения $hc/2\pi e^2 = 137$, связывающего релятивизм ($c$), квантование ($h$) и теорию элементарных частиц ($e$).

Вместе с тем есть основание думать, что в этой будущей теории и выражения для $a'$ (37.16) и для $1/\alpha$ (37.17) перестанут быть простыми совпадениями и получат рациональное объяснение.

Для нахождения постоянной в законе смещения отыскиваем по обычным правилам максимум выражения (37.11). Имеем

$$\frac{\partial \rho}{\partial \nu} = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^2}{e^{h\nu/kT}-1}\left[3 - \frac{\frac{h\nu}{kT} e^{h\nu/kT}}{e^{h\nu/kT}-1}\right]. \tag{37.18}$$

Частоту, соответствующую максимуму $\rho$ ($\nu$, $T$), получим, приравнивая нулю выражение в скобках. Вводя переменную $y = h\nu_m/kT$, находим уравнение

$$3(e^y - 1) = ye^y,$$

которое имеет один корень, равный приближенно $y = 2{,}85$. Отсюда получаем закон смещения Вина в форме

$$\frac{\nu_m}{T} = b, \tag{37.19}$$

где постоянная $b$ равна $2{,}85k/h$.

В заключение этого параграфа выведем формулу, связывающую давление излучения с объемной плотностью энергии

$$P = \frac{1}{3} u(T),$$

которой мы пользовались в § 16 при изучении термодинамических свойств равновесного излучения. Так как выражение для внутренней энергии мы нашли в «чужих» переменных $T$, $V$ ($U = aT^4V$), то для нахождения уравнения состояния $P = P(V, T)$ (а также энтропии излучения) удобно перейти к $\Omega$-потенциалу. Пользуясь формулой (36.16), получаем

$$\Omega = -\frac{1}{3} U = -\frac{1}{3} u(T) V, \tag{37.20}$$

откуда находим

$$P = -\frac{\Omega}{V} = \frac{1}{3} u(T) = \frac{aT^4}{3}, \tag{37.21}$$

$$S = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{3} u'(T) V = \frac{4}{3} aT^3 V. \tag{37.22}$$

## § 38. Тепловое движение в кристаллах. Фононный газ

Статистическая теория теплового движения кристаллов во многих отношениях напоминает теорию светового излучения. Это связано с тем, что тепловое движение атомов (ионов, молекул) кристаллической решетки с хорошим приближением может рассматриваться

как набор малых (гармонических) колебаний. Так как колебания атомов являются благодаря сильному взаимодействию связанными, то это значит, что тепловое движение в кристаллической решетке представляет собой суперпозицию нормальных колебаний решетки или плоских монохроматических волн с разными частотами $\nu_i$ и направлениями распространения.

Однако волны в кристалле во многих отношениях существенно отличаются от электромагнитных волн. Прежде всего электромагнитные волны поперечны и обладают двумя независимыми состояниями поляризации. В отличие от этого волны в кристалле могут быть как поперечными (с двумя независимыми поляризациями), так и продольными. Во-вторых, что еще более существенно, набор электромагнитных волн не ограничен по частотам и существуют волны со сколь угодно большими частотами. Для волн в кристалле из-за дискретности решетки длина волны не может быть меньше минимального расстояния $a$ между атомами $\lambda_{min} \sim a$ и, следовательно, частота не может превышать значения $\nu_{max} \sim u/\lambda_{min} \sim u/a$ ($u$ — средняя скорость распространения волн). Поэтому общее число различных волн в кристалле конечно и определяется числом колебательных степеней свободы кристалла. Полное число различных колебаний равно ($3N$—6) (из полного числа степеней свободы $3N$ надо вычесть три поступательные и три вращательные степени свободы твердого тела как целого), где $N$ — число атомов или ионов в кристалле (атомы рассматриваются при этом как материальные точки). Наконец, следует сказать, что для электромагнитных волн в вакууме соотношение между частотой $\nu$ и волновым вектором $f$ имеет простой вид $\nu = cf/2\pi$, где множитель $c$ постоянен (отсутствует дисперсия — зависимость скорости распространения от частоты). В противоположность этому, для волн в кристалле закон дисперсии (связь между $\nu$ и $f$) в общем случае не имеет столь простого вида, так как скорость распространения как поперечных волн $u_t$, так и продольных волн $u_l$ зависит от частоты.

Классическая теория для внутренней энергии и теплоемкости твердого тела дает весьма простые предсказания. Согласно закону равнораспределения каждая степень свободы колебательного движения вносит в энергию вклад $kT$:

$$U(T) = (3N - 6)\,kT \approx 3NkT = 3RT \tag{38.1}$$

(для одного моля вещества) и, следовательно,

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = 3R \approx 6\ \frac{кал}{град \cdot моль}. \tag{38.2}$$

Это утверждение называется *законом Дюлонга и Пти* и для ряда веществ хорошо выполняется при комнатных температурах. Однако для других твердых тел, особенно кристаллов, обладающих боль-

шой прочностью, построенных из легких атомов (например, алмаз), закон Дюлонга и Пти нарушается уже при комнатных температурах, а при низких температурах теплоемкость любых кристаллов становится существенно меньшей, чем $3R$.

Следует отметить, что значение $3R$ — это классическое значение теплоемкости для *атомных* кристаллов. Для ионных кристаллов число ионов в моле равно $nN$, где $n$ — число ионов в элементарной ячейке кристалла ($n = 2$ для NaCl, $n = 3$ для $CaCl_2$ и т. д.), и по классической физике теплоемкость должна равняться $3nR$. Что касается молекулярных кристаллов (твердый азот, лед $H_2O$ и т. д.), то для них к решеточной теплоемкости следует добавить внутреннюю молекулярную теплоемкость (вращательные и колебательные степени свободы молекулы).

Перейдем, так же как и в случае светового излучения, к корпускулярной картине, в которой каждой волне сопоставляется *квазичастица — фонон* с энергией $\varepsilon_i = h\nu_i$ и импульсом $p_i = (h/2\pi) f_i$.

Мы будем в дальнейшем и в других задачах сталкиваться с термином квазичастица (см. §§ 61, 62). Этим термином мы обозначаем возбужденные энергетические состояния коллектива реальных частиц, соответствующие тем или иным коллективным движениям. В случае фононов это — колебательные коллективные движения — нормальные колебания или упругие волны.

Как средство математического описания явлений, понятие квазичастиц и, в частности, фононов, является весьма удобным. Так же как и для фотонов, числа фононов в ячейке не ограничены и, следовательно, фононы подчиняются распределению Бозе—Эйнштейна. При этом химический потенциал фононного газа следует считать равным нулю, так как (так же как и для фотонного газа) полное число фононов не фиксировано — фононы непрерывно «поглощаются» и «излучаются» кристаллической решеткой.

Запишем распределение Бозе—Эйнштейна и выражение для внутренней энергии фононного газа

$$N_i = \frac{g_i}{e^{\varepsilon_i/kT} - 1} = \frac{g_i}{e^{h\nu_i/kT} - 1}, \tag{38.3}$$

$$U = \sum_i \frac{g_i \varepsilon_i}{e^{\varepsilon_i/kT} - 1} = \sum_i \frac{g_i h\nu_i}{e^{h\nu_i/kT} - 1}, \tag{38.4}$$

или после перехода к интегрированию

$$dN = \frac{4\pi V}{h^3} \frac{p^2\, dp}{e^{\varepsilon(p)/kT} - 1} = \frac{4\pi V}{(2\pi)^3} \frac{f^2\, df}{e^{h\nu(f)/kT} - 1}, \tag{38.5}$$

$$U = \frac{4\pi V}{h^3} \sum_\lambda \int_0^\infty \frac{\varepsilon(p)\, p^2\, dp}{e^{\varepsilon(p)/kT} - 1} = \frac{4\pi V h}{(2\pi)^3} \sum_\lambda \int_0^\infty \frac{\nu(f)\, f^2\, df}{e^{h\nu(f)/kT} - 1} \tag{38.6}$$

(суммирование в этом выражении ведется по двум поперечным и одной продольной поляризации). Мы видим, что для вычисления

внутренней энергии надо знать спектр частот кристаллической решетки $\nu_i$ или вид дисперсионного уравнения $\nu = \nu(f)$. Однако нахождение спектра частот или вида закона дисперсии представляет собой весьма сложную задачу даже для сравнительно простых кристаллических решеток.

Дебай использовал для расчета внутренней энергии и теплоемкости кристалла так называемую *непрерывную модель*. В этой модели закон дисперсии предполагается таким же, как для сплошной среды (и для электромагнитного излучения), т. е. линейным. В соответствии с этим для частоты продольных и поперечных фононов имеем $\nu = u_l f/2\pi$ и $\nu = u_t f/2\pi$, где $u_l$ и $u_t$ — скорости распространения продольных и поперечных упругих волн соответственно, которые считаются не зависящими от частоты. Заметим, что эти выражения для частоты получаются, если разложить функцию $\nu(f)$ в ряд по степеням $f$ и ограничиться первым (линейным) членом разложения. Поэтому они, строго говоря, пригодны лишь при малых $f$ (см. подробнее конец параграфа).

Переходя в формуле внутренней энергии от интегрирования по волновому числу $f$ к интегрированию по частоте $\nu$, получим

$$U = \frac{12\pi hV}{u^3} \int_0^{\nu_{\max}} \frac{\nu^3\, d\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}. \tag{38.7}$$

Это выражение отличается от формулы (37.13) для плотности энергии фотонного газа (помимо наличия множителя $V$) в трех отношениях: 1) благодаря тому, что имеется три состояния поляризации, а не два, как у фотонов, в формуле (38.7) имеется лишний множитель 3/2; 2) вместо множителя $c^{-3}$ в формуле (38.7) появляется множитель $u^{-3} = {}^1/_3(u_l^{-3} + 2u_t^{-3})$, где $u$ — усредненная скорость распространения упругих волн в кристалле; 3) верхний предел интегрирования в формуле (38.7) равен $\nu_{\max}$ (дебаевская частота), а не $\infty$, как в случае фотонов. Как мы уже упоминали, дебаевская частота по порядку величины равна $u/a$, где $a$ — минимальное расстояние между атомами в решетке. Более точно в теории Дебая она определяется соотношением

$$\frac{12\pi V}{u^3} \int_0^{\nu_{\max}} \nu^2\, d\nu = 3N$$

(число упругих волн в интервале частот $(\nu, \nu + d\nu)$ получается из формулы (37.4), если ввести дополнительный множитель 3/2 и заменить $c^3$ на $u^3$), откуда получаем

$$\nu_{\max} = u\left(\frac{3N}{4\pi V}\right)^{1/3}. \tag{38.8}$$

Введем в (38.7) новую переменную интегрирования $x$ с помощью соотношения $h\nu/kT = x$ и определим *характеристическую*

*температуру кристалла* или *температуру Дебая* $\Theta$ формулой

$$\Theta = \frac{h\nu_{\max}}{k} = \frac{hu}{k}\left(\frac{3N}{4\pi V}\right)^{1/3}. \tag{38.9}$$

Тогда выражение (38.7) для внутренней энергии примет вид

$$U = \frac{12\pi (kT)^4 V}{h^3 u^3}\int_0^{\Theta/T} \frac{x^3\,dx}{e^x - 1}. \tag{38.10}$$

Рассмотрим два предельных случая: $T \gg \Theta$ и $T \ll \Theta$.

При высоких температурах $T \gg \Theta$ имеем $x < \Theta/T \ll 1$ и, разлагая в ряд $e^x$ в знаменателе, получим

$$U = \frac{12\pi (kT)^4 V}{h^3 u^3}\int_0^{\Theta/T} x^2\,dx = \frac{4\pi k^4 \Theta^3}{h^3 u^3} VT.$$

Подставляя значение $\Theta$ из формулы (38.9), находим

$$U = 3NkT = 3RT, \tag{38.11}$$

$$C_V = 3R \tag{38.12}$$

в согласии с законом Дюлонга и Пти.

При низких температурах $T \ll \Theta$ имеем

$$\int_0^{\Theta/T} \frac{x^3\,dx}{e^x - 1} \approx \int_0^{\infty} \frac{x^3\,dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15} \tag{38.13}$$

(см. «Математическое приложение», формула (Е.2)), откуда для энергии находим выражение, сходное с формулой Стефана—Больцмана для энергии светового излучения

$$U = \frac{4\pi^5 k^4 V}{15 h^3 u^3} T^4 \tag{38.14}$$

и для теплоемкости

$$C_V = \frac{16\pi^5 k^4 V}{15 h^3 u^3} T^3. \tag{38.15}$$

Этот результат хорошо согласуется с данными экспериментов.

В промежуточной области температур выражение для внутренней энергии имеет вид

$$U = 3NkTD\left(\frac{\Theta}{T}\right) \tag{38.16}$$

и для теплоемкости

$$C_V = 3Nk\left[D\left(\frac{\Theta}{T}\right) - \frac{\Theta}{T} D'\left(\frac{\Theta}{T}\right)\right], \tag{38.17}$$

где

$$D(y) = \frac{3}{y^3}\int_0^y \frac{x^3\,dx}{e^x - 1} \tag{38.18}$$

— так называемая *функция Дебая*.

Заметим, что формула Дебая представляет собой интерполяционную формулу, строго говоря, верную только при $T \gg \Theta$ и при $T \ll \Theta$. Действительно, предположение о том, что дисперсионное уравнение имеет вид $\nu = uf/2\pi$, справедливо только при малых частотах (длинноволновые колебания, при которых большое число атомов колеблется почти в одной фазе и среду можно рассматривать как непрерывную). Поэтому при низких температурах, когда в сумме формулы (38.4) существенны лишь малые частоты, модель Дебая заведомо применима. С другой стороны, при очень высоких температурах все колебательные степени свободы возбуждены и вносят свой «классический вклад»: $kT$. Поэтому предположения о распределении частот несущественны, и теория Дебая опять приводит к хорошим результатам. В промежуточной области температур теория Дебая является сугубо приближенной и удовлетворительно согласуется с опытом только для простейших кристаллов. В общем же случае построение теории требует знания спектра частот кристалла или дисперсионного уравнения.

Выражение (38.9) для дебаевской температуры $\Theta = h\nu_{\max}/k$ показывает, что дебаевские температуры особенно высоки для прочных кристаллов, построенных из легких атомов, и низки для малопрочных кристаллов, построенных из тяжелых атомов (так как характерные частоты пропорциональны $\sqrt{\varkappa/m}$, где $\varkappa$ — коэффициент квазиупругой силы, а $m$ — масса атомов). Эксперимент приводит, например, к следующим значениям $\Theta$ (в °K): C (алмаз) — 1860, Be—1000, Fe—453, Al—398, Ag—215, Na—172, I—106, Pb—88.

Поэтому комнатные температуры являются высокими для таких веществ, как Pb, I, Na, для которых при этих температурах хорошо выполняется закон Дюлонга и Пти. Наоборот, для таких веществ, как алмаз, Be и т. д., комнатные температуры являются низкими и теплоемкость этих тел при комнатных температурах подчиняется закону $\sim T^3$.

Сделаем в заключение следующее важное замечание. Часто при вычислении внутренней энергии кристалла исходят не из формулы $\varepsilon_i = h\nu_i$ для энергии фонона, а из формулы $\varepsilon_{n,i} = (n + 1/2)\, h\nu_i$ для энергии $n$ фононов (формула для $n$-го возбужденного уровня гармонического осциллятора). Слагаемое $^1/_2 h\nu_i$ называется *энергией нулевых колебаний*. В результате такого изменения в выражении для внутренней энергии появится дополнительное постоянное (не зависящее от температуры) слагаемое — энергия нулевых колебаний кристалла

$$\frac{3}{2} N h\bar{\nu} = \frac{9}{8} N h\nu_{\max},$$

где

$$\bar{\nu} = \frac{4\pi V}{u^3 N} \int_0^{\nu_{\max}} \nu^3\, d\nu = \frac{\pi V}{Nu^3} \nu_{\max}^4 = \frac{3}{4}\, \nu_{\max}.$$

При высоких температурах $T \gg \Theta$ это слагаемое пренебрежимо мало, но при $T \to 0$ °K оно существенно входит в выражение для $U$, так что

$$U(0) = \frac{9}{8} Nh\nu_{\max} = \frac{9}{8} Nk\Theta.$$

На значении теплоемкости это слагаемое естественно не сказывается в силу его независимости от температуры. Мы предпочли из методических соображений выбрать начало отсчета энергии так, что нулевые энергии осцилляторов исчезают. Заметим, что с аналогичным положением мы сталкиваемся и в теории фотонного газа, с тем отличием, что там энергия нулевых колебаний фотонов бесконечно велика ($\bar{\nu}$ и $\nu_{\max}$ для фотонов равны бесконечности). Это еще раз показывает целесообразность введенной перенормировки энергии.

## § 39. Квантование энергии. Теорема Нернста

В этом и в следующих параграфах мы рассмотрим, какие изменения приносит в аппарат статистической физики учет требований квантовомеханической теории. Отметим прежде всего, что введенная нами в § 32 из соображений правдоподобия гипотеза о неразличимости тождественных частиц является на самом деле следствием квантовой механики. Действительно, как устанавливается в квантовой механике, для микрочастиц классическое понятие траектории становится неприменимым, и движение частицы описывается как распространение более или менее протяженных волновых пакетов, которые (в общем случае) расплываются в пространстве с течением времени. Это лишает нас возможности следить за движением избранной частицы и отличать ее от других (тождественных ей) частиц. Поэтому постулат неразличимости является неотъемлемой составной частью квантовомеханической теории.

Другое важнейшее положение квантовой механики, весьма существенное для статистической физики, заключается в том, что энергия любой системы частиц, совершающей финитное движение, может принимать только квантованные значения $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \ldots$ В общем случае эти значения энергии являются вырожденными, т. е. каждому значению $\varepsilon_i$ соответствует не одно, а $g_i$ различных состояний. В связи с этим переход от квантовомеханической теории к теории классической имеет в статистической физике два аспекта, которые иллюстрируются рис. 50:

1) Мы можем при малых числах заполнения приближенно считать частицы различимыми и перейти от формул распределений Бозе—Эйнштейна и Ферми — Дирака к формулам статистики Максвелла—Больцмана. Критерий возможности такого перехода был рассмотрен нами в § 35.

2) Мы можем пренебречь дискретностью спектра энергий реальных систем и считать энергию непрерывно меняющейся величиной. Заметим, что во всех предыдущих параграфах мы фактически и пользовались этим приближением.

Выясним теперь, при каких условиях такое приближение допустимо. Пусть энергия частицы газа зависит от квантового числа $n$. Смысл этого числа и характер зависимости $\varepsilon(n)$ зависит от конкретно поставленной задачи, мы увидим в дальнейшем, что для поступательного, вращательного и колебательного движений и физический смысл числа $n$, и характер зависимости $\varepsilon(n)$ различны. Очевидно, квантованием энергии можно пренебречь, если расстояния между соседними энергетическими уровнями малы по сравнению с самой энергией.

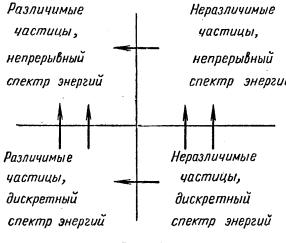


Рис. 50.

При больших квантовых числах во всех практически интересных случаях $\varepsilon(n)$ есть однородная степенная функция квантового числа: $\varepsilon(n) = An^{\alpha}$, тогда

$$\Delta\varepsilon(n) = A\left[(n+1)^{\alpha} - n^{\alpha}\right] \approx A\alpha n^{\alpha-1} = \alpha\frac{\varepsilon(n)}{n}.$$

Поэтому условие $\Delta\varepsilon/\varepsilon \ll 1$ приводит к неравенству $n \gg 1$. Таким образом, высокие уровни всегда расположены густо и энергию здесь можно считать непрерывно меняющейся величиной. Так как при высоких температурах большинство частиц находится на высоких энергетических уровнях, то пренебрежение квантованием энергии в этих условиях законно.

Однако при низких температурах значительная доля частиц расположена на уровнях с $n \gtrsim 1$, которые отделены друг от друга большими интервалами, сравнимыми с величиной энергии, и квантование энергии становится существенным. Точный смысл терминов «высокие» и «низкие» температуры устанавливается при этом следующим образом. Большинство частиц газа имеет энергии, близкие к $\bar{\varepsilon} \sim kT$. Отсюда находим существенные при данной температуре значения квантового числа $n_{\text{эфф}}$

$$\varepsilon(n_{\text{эфф}}) = An_{\text{эфф}}^{\alpha} \sim kT, \quad n_{\text{эфф}} \sim \left(\frac{kT}{A}\right)^{1/\alpha}.$$

Тогда условие $n_{\text{эфф}} \gg 1$ и приведет к установлению характеристической температуры $T_c$, выше которой квантование энергий

несущественно:

$$T_c = \frac{A}{k}. \tag{39.1}$$

Заметим, что критерий

$$n_{\text{эфф}} \gg 1$$

в общем случае отличается от условия невырожденности газа

$$\frac{N}{V}\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{3/2} \ll 1$$

(хотя и то и другое условие выполняется при высоких температурах), и поэтому и газ с дискретными уровнями энергий и газ с непрерывно меняющейся энергией частиц может быть как вырожденным, так и невырожденным.

В §§ 55—57 мы рассмотрим ряд задач, в которых квантование энергии следует учитывать.

Заметим, что вывод распределений Бозе—Эйнштейна и Ферми—Дирака (а, следовательно, и вывод распределения Больцмана как их предельного случая) может быть повторен без всяких изменений и приведет нас к прежним результатам, однако понятия «ящики» и «ячейки» приобретут в этом случае иной смысл.

Под «ящиком» теперь следует понимать энергетический уровень, т. е. всю совокупность состояний частицы с данным значением энергии, а под «ячейками» — отдельные состояния с данным значением энергии. Если уровень не вырожден (данному значению энергии соответствует только одно состояние), то ячейка совпадает с ящиком, если имеется вырождение, то энергетическому уровню (ящику) соответствует большее или меньшее количество ячеек. В квантовой механике доказывается, что основной энергетический уровень (уровень с наименьшей энергией), как правило, не вырожден. (Заметим, что в теории, учитывающей квантование энергии, числа $g_i$ отнюдь не обязаны удовлетворять условию $g_i \gg 1$, необходимому для применения формулы Стирлинга. Поэтому метод ящиков и ячеек, с помощью которого были получены распределения Бозе—Эйнштейна и Ферми—Дирака, становится здесь явно некорректным. Однако, как уже упоминалось в § 34, сами эти распределения остаются верными и они будут получены вторично в § 44 другим, вполне корректным методом.)

Докажем теперь важную теорему — теорему Нернста, согласно которой энтропия газа при $T = 0$ °K является величиной постоянной, не зависящей ни от каких переменных параметров (давление, объем и т. д.). Как мы убедимся ниже в ходе доказательства, во многих случаях эта постоянная равна нулю, и поэтому часто теорема Нернста так и формулируется:

$$S|_{T=0\,^\circ\text{K}} = 0 \tag{39.2}$$

(хотя эта формулировка не является универсальной).

Теорема Нернста справедлива как для бозонов, так и для фермионов. Более того, мы убедимся в том, что если бы при $T \to 0$ °K для каких-то частиц имело смысл распределение Максвелла—Больцмана, то и для таких (не существующих в действительности) частиц эта теорема выполнялась бы. Так как фактически при достаточно низких температурах газ всегда является вырожденным, это обстоятельство не имеет практического значения.

Перейдем к доказательству теоремы Нернста. Будем исходить из формулы Больцмана для энтропии равновесного состояния

$$S = k \ln W_{\max}. \tag{39.3}$$

Запишем формулы для числа способов размещения частиц по энергетическим уровням $\varepsilon_i$ с кратностями вырождения $g_i$ для фермионов, бозонов и классических, различимых частиц:

$$W_{\text{Ф.–Д.}} = \prod_i \frac{g_i!}{N_i!\,(g_i - N_i)!}, \tag{39.4}$$

$$W_{\text{Б.–Э.}} = \prod_i \frac{(N_i + g_i - 1)!}{N_i!\,(g_i - 1)!}, \tag{39.5}$$

$$W_{\text{М.–Б.}} = N! \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!}, \tag{39.6}$$

При температуре абсолютного нуля энергия газа должна быть минимальной, и поэтому в системе бозонов, а также в системе классических частиц все частицы занимают наинизший энергетический




Рис. 51.

уровень ($N_i = 0$, $i \neq 1$, $N_1 = N$), а в системе фермионов частицы занимают $n$ низших энергетических уровней в соответствии с принципом Паули ($N_i = g_i$ при $i < n$, $N_i = 0$ при $i > n$, где $\sum_{i=1}^{n} N_i = N$; уровень $i = n$ может быть при этом заполнен как частично, так и полностью, $0 < N_n \leqslant g_n$). Это распределение частиц по энергетическим уровням изображено на рис. 51, где для определенности принято, что все $g_i$ равны единице. Так как множители в форму-

лах (39.4), (39.5), (39.6), относящиеся к $i$-му уровню, обращаются в единицу при $N_i = 0$ и (в случае системы фермионов) при $N_i = g_i$, мы получим при $T \to 0$ °K

$$W_{\text{Ф.–Д.}} = \frac{g_n!}{N_n!\,(g_n - N_n)!}, \tag{39.7}$$

$$W_{\text{Б.–Э.}} = \frac{(N + g_1 - 1)!}{N!\,(g_1 - 1)!}, \tag{39.8}$$

$$W_{\text{М.–Б.}} = g_1^N. \tag{39.9}$$

Допустим, что в случае системы бозонов или классических частиц основной уровень не вырожден ($g_1 = 1$), а в случае системы фермионов не вырожден уровень с $i = n$ ($g_n = 1$). Тогда нетрудно видеть, что во всех трех случаях мы имеем $W = 1$. Физический смысл этого результата совершенно очевиден: при указанных условиях состояние газа определено совершенно однозначно, так как никакие перестановки частиц в пределах одной ячейки не приводят к новому состоянию газа (даже для различимых частиц). Следовательно, согласно формуле Больцмана имеем

$$S\,|_{T=0\,^\circ\text{K}} = 0. \tag{39.10}$$

Если кратности $g_1$ и $g_n$ не равны единице (это может иметь место, например, для частиц со спином, когда кратности любых состояний равны $2s + 1$), то энтропия при абсолютном нуле хотя и не равна нулю, однако, как видно из формул (39.7)—(39.9), представляет собой константу. Например, в случае бозонов, имеем, используя формулу Стирлинга,

$$S\,|_{T=0\,^\circ\text{K}} = k \ln \frac{(N + g_1 - 1)!}{N!\,(g_1 - 1)!} \approx$$

$$\approx k(g_1 - 1) \ln N - k \ln (g_1 - 1)! = k(g_1 - 1) \ln N, \tag{39.11}$$

а в случае классических частиц

$$S = Nk \ln g_1. \tag{39.12}$$

Все следствия теоремы Нернста (см. ниже) сохраняют свою силу и в этом случае, так как они основаны исключительно на том факте, что энтропия при абсолютном нуле не зависит от давления, объема или иных переменных параметров.

Заметим, наконец, что хотя теорема Нернста доказана нами только для идеальных газов, она на самом деле справедлива и для систем взаимодействующих частиц. (Доказательство этого может быть проведено в рамках метода Гиббса (см. гл. IV), однако мы не будем его приводить.)

Из теоремы Нернста вытекает ряд важных результатов:

1) Теплоемкость (любая) системы при $T = 0$ °K обращается в нуль. Действительно, энтропия при температуре, близкой к 0 °K,

может быть представлена в виде

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

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

$$C_x(T) = nA(x)\,T^n$$

и, следовательно,

$$C|_{T=0\,^\circ\mathrm{K}} = 0. \tag{39.13}$$

2) Коэффициент объемного расширения $(\partial V/\partial T)_P$ обращается в нуль при $T = 0$ °K. Действительно, учитывая основное термодинамическое тождество $\partial\,(T,\ S)/\partial\,(P,\ V) = 1$, получаем

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{\partial(V,\ P)}{\partial(T,\ P)} = \frac{\partial(S,\ T)}{\partial(T,\ P)} = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \to 0 \text{ при } T \to 0\,^\circ\mathrm{K}, \tag{39.14}$$

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

3) Термический коэффициент давления $(\partial P/\partial T)_V$ обращается в нуль при $T = 0$:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial(P,\ V)}{\partial(T,\ V)} = \frac{\partial(T,\ S)}{\partial(T,\ V)} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \to 0 \text{ при } T \to 0\,^\circ\mathrm{K}. \tag{39.15}$$

4) Недостижимость абсолютного нуля.

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

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

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

$$\Delta S = \oint \frac{\delta Q}{T} = 0.$$

Возникающее противоречие ($Q_1 \neq 0$) доказывает недостижимость нулевой изотермы (адиабаты) $T = 0$ °K. Заметим, что цикл Карно с температурой $T_2 = 0$ °K и конечной площадью вообще не может быть изображен на $(T,\ S)$-диаграмме. Действительно, изотерма — изоэнтропа $T = 0$ °K, $S = 0$ вырождается на $(T,\ S)$-плоскости в точку (начало координат), и вместе с тем и прямоугольник, изображающий цикл Карно, также вырождается в точку.

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

## § 40. Идеальный газ в классическом приближении. Фазовый объем ячейки и начало отсчета энтропии

Мы будем рассматривать в этом параграфе молекулярный идеальный газ при температурах, достаточно высоких для того, чтобы можно было, во-первых, пользоваться распределением Максвелла—Больцмана и, во-вторых, пренебрегать квантованием энергии. Мы поставим своей целью вычислить термодинамические функции газа в этом приближении. Отметим при этом следующее весьма важное обстоятельство. В рамках феноменологической термодинамики внутренняя энергия $U$ и энтропия $S$ определяются, как мы видели, с точностью до аддитивных постоянных $U_0$ и $S_0$ (произвол в выборе начала отсчета внутренней энергии и энтропии). Поэтому свободная энергия $F = U - TS$ и термодинамический потенциал $\Phi = U - TS + PV$ определяются в термодинамике с точностью до произвольной линейной функции температуры, теплосодержание $W = U + PV$ — с точностью до аддитивной постоянной и только $\Omega$-потенциал, $\Omega = -PV$, может быть определен в термодинамике однозначно.

Мы покажем, что в статистической физике все термодинамические потенциалы определяются однозначно. Тот факт, что энтропия $S$ определяется в статистической физике однозначно, следует уже из теоремы Нернста $S_{T=0\,^\circ\mathrm{K}} = 0$. Мы убедимся в том, что энтропийная постоянная $S_0$ однозначно связана с объемом элементарной ячейки $a$, и, следовательно, определив объем ячейки, мы определим однозначно все термодинамические потенциалы.

Как мы уже видели в § 35, уравнения, фиксирующие полное число частиц $N$ и внутреннюю энергию $U$ в приближении Максвелла — Больцмана, имеют вид (35.17) и (35.18)

$$N = g \int e^{\beta(\mu-\varepsilon)} \frac{d\Gamma}{a}, \tag{40.1}$$

$$U = g \int e^{\beta(\mu-\varepsilon)} \varepsilon \frac{d\Gamma}{a} \tag{40.2}$$

и допускают исключение химического потенциала $\mu$ вместе с объемом ячейки $a$. В результате этого исключения получаем для внутренней энергии выражение (35.19)

$$U = N \frac{\int \varepsilon e^{-\beta\varepsilon} d\Gamma}{\int e^{-\beta\varepsilon} d\Gamma}. \tag{40.3}$$

Выражение, стоящее в знаменателе (40.3), называется *статистическим интегралом* (*интегралом состояний*) и обозначается символом

$$Z = \int e^{-\beta\varepsilon} d\Gamma. \tag{40.4}$$

Легко видеть, что внутренняя энергия может быть выражена через статистический интеграл, так как выражение в числителе (40.3)

представляет собой $-\partial Z/\partial\beta$. Следовательно,

$$U = -N\frac{\partial}{\partial\beta}(\ln Z(\beta)). \tag{40.5}$$

Возвращаясь к переменной $T$, получим

$$U = NkT^2\frac{\partial}{\partial T}(\ln Z(T)). \tag{40.6}$$

Теплоемкость газа может быть отсюда найдена по формуле $C_V = (\partial U/\partial T)_V$.

Таким образом, внутренняя энергия газа определяется однозначным образом и не содержит объем ячейки $a$. В отличие от этого химический потенциал, хотя и определяется уравнением (40.1) также однозначно, но зависит существенно от $a$:

$$e^{-\mu/kT} = \frac{g}{Na}\int e^{-\varepsilon/kT}\,d\Gamma = \frac{gZ}{Na}, \tag{40.7}$$

$$\mu = kT\ln\left(\frac{Na}{gZ}\right). \tag{40.8}$$

В силу формул

$$\Phi = N\mu, \quad F = \Phi - PV, \quad S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{N,V}$$

объем ячейки $a$ войдет и в выражения для термодинамического потенциала, свободной энергии и энтропии, в частности, определит начало отсчета энтропии.

Рассмотрим теперь более детально частный случай одноатомного газа в отсутствие внешнего поля. В этом случае

$$\varepsilon = p^2/2m, \quad d\Gamma = 4\pi p^2\,dp\,dV = 2\pi(2m)^{3/2}\varepsilon^{1/2}\,d\varepsilon\,dV$$

и для статистического интеграла имеем выражение

$$Z = V2\pi(2m)^{3/2}\int_0^\infty \varepsilon^{1/2}e^{-\varepsilon/kT}\,d\varepsilon.$$

Вводя переменную интегрирования $x = \varepsilon/kT$, получим

$$Z = 2\pi(2mkT)^{3/2}V\int_0^\infty x^{1/2}e^{-x}\,dx = (2\pi mkT)^{3/2}V \tag{40.9}$$

(мы воспользовались значением интеграла

$$\int_0^\infty x^{1/2}e^{-x}\,dx = \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{\sqrt{\pi}}{2}\Big).$$

Отсюда для внутренней энергии одноатомного газа находим согласно (40.6) выражение

$$U = \frac{3}{2}NkT \tag{40.10}$$

и для теплоемкости

$$C_V = \frac{3}{2} Nk. \tag{40.11}$$

Подставляя значение $Z$ из формулы (40.9) в выражение химического потенциала (40.8), находим

$$\mu = kT \ln\left[\frac{Na}{gV\,(2\pi mkT)^{3/2}}\right]. \tag{40.12}$$

Для термодинамического потенциала и свободной энергии имеем выражения

$$\Phi = N\mu = NkT \ln\left[\frac{Na}{gV\,(2\pi mkT)^{3/2}}\right], \tag{40.13}$$

$$F = \Phi - PV = \Phi - NkT = NkT \ln\left[\frac{Na}{geV\,(2\pi mkT)^{3/2}}\right]. \tag{40.14}$$

Наконец, энтропия газа выражается формулой

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{N,V} = Nk \ln\left[\frac{ge^{5/2}V\,(2\pi mkT)^{3/2}}{Na}\right] =$$

$$= \frac{3}{2} R \ln\left(TV^{2/3}\right) + R \ln\left[\frac{ge^{5/2}\,(2\pi mk)^{3/2}}{Na}\right]. \tag{40.15}$$

Нетрудно проверить, что переменные слагаемые в выражении (40.15) совпадают с переменными слагаемыми в термодинамической формуле для энтропии идеального газа (формула (4.5) при $\gamma = 5/3$). Аддитивная постоянная в (40.15) существенно определяется объемом ячейки $a$. Следует отметить, что формула энтропии (40.15) (так же как и формулы для других термодинамических величин, полученные в этом параграфе) непригодна при низких температурах. Не следует поэтому удивляться тому, что при $T \to 0$ °K согласно (40.15) $S \to -\infty$ в противоречии с теоремой Нернста. Термодинамические функции газа при низких температурах следует вычислять, учитывая вырождение газа, его неидеальность и квантование энергии.

## § 41. Квантование поступательного движения

В предыдущем параграфе, рассматривая одноатомный идеальный газ, мы нашли термодинамические функции газа, считая его невырожденным и пренебрегая квантованием энергии. В этом параграфе мы, сохраняя предположение о невырожденности газа, учтем квантование энергии частиц, движущихся в сосуде с ограниченным объемом.

В статистике Максвелла—Больцмана с квантованной энергией может быть введено понятие статистической суммы (суммы состояний) $Z$, аналогичное понятию статистического интеграла. Исключим

из выражений (35.8) и (35.9)

$$N = \sum_i g_i e^{(\mu - \varepsilon_i)/kT}, \tag{41.1}$$

$$U = \sum_i g_i \varepsilon_i e^{(\mu - \varepsilon_i)/kT} \tag{41.2}$$

химический потенциал. Тогда получим

$$U = N \frac{\sum_i g_i \varepsilon_i e^{-\varepsilon_i/kT}}{\sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT}}. \tag{41.3}$$

Введя теперь статистическую сумму

$$Z = \sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT}, \tag{41.4}$$

мы можем переписать последнюю формулу в виде

$$U = NkT^2 \frac{\partial}{\partial T} (\ln Z), \tag{41.5}$$

аналогичном виду формулы (40.6) предыдущего параграфа. Ω-потенциал газа равен согласно формуле (36.17)

$$\Omega = -kTe^{\mu/kT} \sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT} = -kTe^{\mu/kT} Z. \tag{41.6}$$

(Мы считаем нелишним напомнить, что во всех формулах этого параграфа $\sum_i$ означает суммирование не по произвольно введенным энергетическим «ящикам», а по квантованным энергетическим уровням, и поэтому числа $g_i$ обозначают кратности вырождения уровней.)

Перейдем теперь к задаче о квантовании энергии поступательного движения частицы в ограниченном сосуде. Будем для простоты считать, что сосуд имеет форму куба с ребром $L$. Как известно из квантовой механики (см., например, [5]), допустимые значения энергии частицы в ящике с непроницаемыми стенками даются формулой

$$\varepsilon(n_1, n_2, n_3) = \frac{h^2}{8mL^2}(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2), \tag{41.7}$$

а волновая функция состояний с определенной энергией равна

$$\psi_{n_1, n_2, n_3} = c(n_1, n_2, n_3) \sin\left(\frac{n_1 \pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{n_2 \pi y}{L}\right) \sin\left(\frac{n_3 \pi z}{L}\right), \tag{41.8}$$

где $n_1$, $n_2$, $n_3$ — целые числа, принимающие значения 1, 2, 3,... (значения $n_i = 0$ недопустимы, так как при этом волновая функция обращается тождественно в нуль; отрицательные значения чисел $n_i$

также не должны учитываться как независимые, так как при изменении знака $n_i$ волновая функция лишь умножается на $-1$). Каждому набору чисел $n_1$, $n_2$, $n_3$ соответствует одно состояние частицы, и поэтому в статистической сумме мы должны суммировать по $n_1$, $n_2$, $n_3$ независимо друг от друга по всем значениям от 1 до $\infty$, а кратность вырождения $g$ ($n_1$, $n_2$, $n_3$) считать равной единице. (Уровни энергии $\varepsilon$ ($n_1$, $n_2$, $n_3$) являются при этом вырожденными с кратностью вырождения, равной числу решений уравнения $n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 = n$ в целых числах, однако это вырождение учитывается автоматически благодаря тому, что мы ведем суммирование не по уровням энергии, а по всем значениям $n_1$, $n_2$, $n_3$.) Для статистической суммы мы имеем выражение

$$Z = \sum_{n_1=1}^{\infty} \sum_{n_2=1}^{\infty} \sum_{n_3=1}^{\infty} \exp\left[-\frac{h^2}{8mL^2kT}(n_1^2+n_2^2+n_3^2)\right] = \left(\sum_{n=1}^{\infty} e^{-(\pi T_t/T)n^2}\right)^3, \qquad (41.9)$$

где характеристическая температура для поступательного движения $T_t$ определяется формулой

$$T_t = \frac{h^2}{8\pi mL^2k}. \qquad (41.10)$$

Введем функцию $\theta(x)$, определенную формулой

$$\theta(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{-\pi n^2 x}. \qquad (41.11)$$

Непосредственно из определения функции $\theta(x)$ следует ее асимптотическое представление при больших значениях аргумента, $x \gg 1$:

$$\theta(x) \approx 1 + 2e^{-\pi x} + 2e^{-4\pi x} + \ldots \approx 1. \qquad (41.12)$$

Нам понадобится также асимптотическое представление функции $\theta(x)$ при малых значениях аргумента, $x \ll 1$, найти которое непосредственно из определения (41.11) довольно трудно. Его можно найти, однако, воспользовавшись функциональным уравнением для функции $\theta(x)$ (см. «Математическое приложение», формула (I.4)):

$$\theta(x) = \frac{1}{\sqrt{x}}\theta\left(\frac{1}{x}\right). \qquad (41.13)$$

С помощью функции $\theta(x)$ формула для статистической суммы (41.9) может быть записана в виде

$$Z = \frac{1}{8}\left[\theta\left(\frac{T_t}{T}\right) - 1\right]^3, \qquad (41.14)$$

а функциональное уравнение (41.13) позволяет также представить статистическую сумму в виде

$$Z = \frac{1}{8}\left(\frac{T}{T_t}\right)^{3/2}\left[\theta\left(\frac{T}{T_t}\right) - \sqrt{\frac{T_t}{T}}\right]^3. \qquad (41.15)$$

Заметим теперь, что согласно формуле (41.10) характеристическая температура $T_t$ обратно пропорциональна $L^2$ или $V^{2/3}$. Поэтому при любой конечной температуре отношение $T_t/T \ll 1$ и все высшие степени $T_t/T$ должны последовательно отбрасываться, а функция $\theta\,(T/T_t)$ должна заменяться единицей. Тогда согласно (41.15)

$$Z = \frac{1}{8}\left(\frac{T}{T_t}\right)^{3/2} = V\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}. \qquad (41.16)$$

Так как при высоких температурах допустимо пренебречь квантованием энергии, это выражение должно совпадать со статистическим интегралом, деленным на объем ячейки $a$ (так как $g_i$ при переходе к интегрированию переходит в $d\Gamma/a$, а не в $d\Gamma$). Сравнивая (41.16) с $Z_{кл}/a$ формулы (40.9), находим $a = h^3$, т. е. тот же результат, к какому мы пришли, рассматривая равновесное излучение. Поскольку характеристическая температура поступательного движения $T_t$ должна считаться равной нулю, квантование поступательного движения фактически не вносит никаких изменений в полученные в предыдущем параграфе формулы для внутренней энергии, теплоемкости, энтропии.

Итак, в § 37 мы показали, что для излучения (фотонного газа) фазовый объем ячейки $a$ должен быть приравнен $h^3$. Эйнштейн в работе «Квантовая теория одноатомного идеального газа» (1924 г.) предложил распространить этот результат и на обычные частицы с $m \neq 0$. Он исходил при этом из идеи де Бройля о том, что дуализм волна — корпускула присущ не только излучению, но и обычным частицам. В этом параграфе мы видели, что и для одноатомного газа с тремя поступательными степенями свободы фазовый объем ячейки равен $h^3$. В § 55 мы убедимся на примере двухатомного газа в том, что фазовый объем ячейки равен $h^2$ для четырехмерного фазового пространства вращательных степеней свободы и равен $h$ для двумерного фазового пространства колебательных степеней свободы.

Мы можем заключить в общем случае, что фазовый объем элементарной ячейки идеального газа, молекулы которого имеют $f$ степеней свободы, равен $h^f$.

Этот вывод находится в соответствии с принципом неопределенности квантовой механики. Как известно, классическое описание движения частицы с помощью координат и импульсов, которое, строго говоря, недопустимо в квантовой механике, может быть приближенно применено, если координата и соответствующая

проекция импульса определяются с неопределенностями $\Delta x$, $\Delta\xi$, связанными неравенствами Гейзенберга

$$\Delta x \cdot \Delta\xi \geqslant h. \tag{41.17}$$

Это значит, что в оптимальном случае, когда в (41.17) стоит знак равенства, состояние на фазовой плоскости $(x, \xi)$ изображается не точкой, а прямоугольником с площадью $\Delta x \cdot \Delta\xi = h$. Соотношение неопределенности справедливо не только для декартовых прямоугольных координат и импульсов, но и для любых канонически сопряженных пар обобщенных координат и импульсов, для которых классическая скобка Пуассона равна единице. Поэтому для любого квантовомеханического объекта с $f$ степенями свободы состояние описывается в квазиклассическом приближении не точкой в фазовом пространстве $2f$ измерений, а ячейкой с объемом $h^f$. Иначе говоря, мы можем рассматривать движение частицы по классическим траекториям в фазовом пространстве, но проводить эти траектории с определенной густотой: так, чтобы через каждую клетку с объемом $h^f$ проходила одна фазовая траектория. Обратим внимание читателя на следующее: мы доказали, что объем ячейки равен $h^f$, сравнивая формулы, полученные в результате разбиения $\mu$-пространства на ячейки, с точными квантовомеханическими формулами. Следует, однако, решительным образом подчеркнуть, что для нахождения численного значения объема ячейки нет никакой нужды в обращении к квантовомеханическим формулам. Действительно, как мы уже упоминали в § 35, внутренняя энергия газа неразличимых частиц параметрически зависит от $a$, и величина $a$ может быть найдена из сравнения с экспериментом (например, из измерений теплоемкости $C_V$ бозе- или ферми-газа). Это обстоятельство имеет необычайно глубокий смысл. Оно свидетельствует о том, что *формальный прием разбиения $\mu$-пространства газа на ячейки с целью его статистического описания вместе с гипотезой о неразличимости частиц с необходимостью приводит к появлению в физике новой мировой постоянной с размерностью действия*. Эта постоянная $(h)$, численное значение которой Планк нашел при изучении законов излучения, а Эйнштейн, — сравнивая с опытом свою формулу для фотоэффекта, могла бы быть удивительным образом найдена путем, например, измерения теплоемкости газа бозонов или фермионов. Это значит, что *идеи квантовой механики (соотношение неопределенности, квантование энергии и пр.) имеют свои глубокие корни еще в статистической физике* и наряду с двумя путями открытия квантовомеханических идей (оптикомеханическая аналогия де Бройля — Шредингера и матричная модель Гейзенберга — Борна, основанная на принципе соответствия) существовала возможность третьего пути. То, что этот путь не был использован (или был использован с опозданием), есть явный пример исторической случайности.

Вернемся теперь, в свете вышесказанного, к формулировке принципа Паули, данной нами в § 32. Мы видим, что эта формулировка (как и, вообще, пользование понятием μ-пространства ($x, y, z, \xi, \eta, \zeta$) и отождествление каждого дискретного квантового состояния с ячейкой с фазовым объемом $h^f$) допустима только в квазиклассическом приближении. Как известно (см., например, [5]), квазиклассическое приближение получается путем предельного перехода $h \to 0$. Следовательно, в этом приближении объем ячейки есть малая величина, и играющие существенную роль (в данной задаче) фазовые объемы должны содержать много ячеек.

Формулировка принципа Паули, не использующая понятия μ-пространства, заключается в следующем: в системе тождественных фермионов вероятность того, что два фермиона имеют одинаковые полные наборы квантовых чисел, равна нулю.

## § 42. Многоатомные газы (классическая теория). Закон равнораспределения

Применим распределение Максвелла — Больцмана к многоатомным газам. Формулы (40.4) и (40.6)

$$Z = \int e^{-\varepsilon/kT}\, d\Gamma, \tag{42.1}$$

$$U = NkT^2 \frac{\partial}{\partial T} (\ln Z) \tag{42.2}$$

остаются справедливыми и в этом случае, но в выражении для элемента объема в μ-пространстве $d\Gamma = dV\, dV_p$ под $dV$ и $dV_p$ следует понимать теперь произведения дифференциалов всех обобщенных координат и всех обобщенных импульсов соответственно.

Энергия молекулы в отсутствие внешнего поля равна сумме кинетической энергии, которая, как известно из механики, представляет собой однородную квадратичную функцию импульсов $a_{ik} p_i p_k$ (коэффициенты $a_{ik}$ в общем случае зависят от обобщенных координат $q_l$) и потенциальной энергии взаимодействия атомов. (Мы будем в дальнейшем пользоваться известным условием Эйнштейна — по дважды повторяющимся индексам подразумевается суммирование.) Внутреннее движение атомов в молекуле (после исключения поступательного и вращательного движения молекулы как целого) представляет собой малые колебания около положения равновесия, в котором потенциальная энергия имеет минимум. Поэтому потенциальная энергия вблизи от равновесия представляет собой (если принять $\mathcal{U}_{\min}$ за начало отсчета потенциальной энергии и точку равновесия за начало отсчета координат $q_l$) однородную квадратичную функцию обобщенных координат, характеризующих конфигурацию молекулы (т. е. всех координат за вычетом тех, которые описывают положение и ориентацию молекулы как целого). Для $n$-атомной молекулы число этих «внутренних» координат равно

($3n$ — 5), если молекула линейна (положения равновесия атомов расположены на одной прямой), и ($3n$ — 6), если молекула нелинейна. Действительно, в случае линейной молекулы ее положение полностью задается тремя координатами $x_C$, $y_C$, $z_C$ центра инерции и двумя углами. В случае же нелинейной молекулы ее ориентация в пространстве задается тремя углами. Таким образом, для потенциальной энергии имеем выражение $b_{rs}q_rq_s$, где $b_{rs}$ — постоянные коэффициенты. Следовательно,

$$\varepsilon(q,\ p) = a_{ik}p_ip_k + b_{rs}q_rq_s, \tag{42.3}$$

причем для малых отклонений от равновесия коэффициенты $a_{ik}$ можно также считать постоянными (в выражении (42.3) проводится суммирование по $i$ и $k$ от 1 до $3n$, по $r$ и $s$ от 1 до ($3n$ — 5) в случае линейных молекул и до ($3n$ — 6) в случае нелинейных молекул). Отсюда имеем

$$Z = \int e^{-\varepsilon/kT}\, d\Gamma = BV \int e^{-a_{ik}p_ip_k/kT} \prod_i dp_i \int e^{-b_{rs}q_rq_s/kT} \prod_l dq_l. \tag{42.4}$$

(Множитель $V$ в этой формуле возникает в результате интегрирования по координатам центра инерции молекулы, а постоянный и безразмерный множитель $B$ — в результате интегрирования по углам, определяющим ориентацию молекулы в пространстве.)

Для того чтобы сделать явной зависимость этого интеграла от температуры, сделаем замену переменных $p_i = P_iT^{1/2}$ и $q_r = Q_rT^{1/2}$. В результате этой замены подынтегральная функция становится не зависящей от $T$, а за знак интеграла выйдет множитель $T^{l/2}$, где $l$ — полное число дифференциалов, входящих в интегралы (42.4). Если молекула содержит $n$ атомов, то число обобщенных импульсов равно $3n$ и число «внутренних» обобщенных координат равно ($3n$ — 5) и ($3n$ — 6). Следовательно, $l$ = ($6n$ — 5) в случае газа линейных молекул и $l$ = ($6n$ — 6) в случае газа нелинейных молекул. И в том и в другом случае $l$ есть сумма числа поступательных и вращательных степеней свободы и удвоенного числа колебательных степеней свободы. Отсюда

$$Z = \text{const}\, T^{l/2}, \tag{42.5}$$

и согласно формуле (42.2) получим

$$U = NkT^2 \frac{\partial}{\partial T}(\ln T^{l/2}) = \frac{l}{2} NkT. \tag{42.6}$$

Для одного моля газа находим

$$U = \frac{l}{2} RT \tag{42.7}$$

и

$$C_V = l\frac{R}{2}. \tag{42.8}$$

Полученный результат можно сформулировать в виде так называемого *закона равнораспределения энергии по степеням свободы.*

Каждая поступательная и вращательная степень свободы вносит во внутреннюю энергию одного моля газа слагаемое $RT/2$ и в молярную теплоемкость слагаемое $R/2$; каждая колебательная степень свободы вносит вклад вдвое больший, т. е. $RT$ в выражение внутренней энергии и $R$ в выражение теплоемкости.

Таким образом, все виды движения в молекуле с точки зрения классической физики равноправны (вдвое больший вклад колебательных степеней свободы объясняется тем, что колебания связаны с наличием потенциальной энергии, в среднем равной кинетической энергии колебаний, в то время как поступательное и вращательное движения связаны с наличием только кинетической энергии).

Эксперимент, однако, подтверждает эти предсказания классической статистики только в случае одноатомных газов, для которых молярная теплоемкость $C_V$ действительно очень близка к значению

$$^3/_2R \approx 3 \text{ кал/град} \cdot \text{моль}.$$

Однако для газов, состоящих из многоатомных молекул, закон равнораспределения оказывается несостоятельным. Например, для случая двухатомных молекул закон равнораспределения предсказывает значение $C_V$, одинаковое для всех газов и равное $^7/_2R$, откуда

$$C_P = C_V + R = \frac{9}{2}R \quad \text{и} \quad \gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{9}{7}.$$

На опыте же оказывается, что при умеренных температурах для всех газов

$$C_V \approx \frac{5}{2}R, \qquad C_P = \frac{7}{2}R \qquad \text{и} \qquad \gamma = \frac{7}{5}.$$

С понижением температуры $C_V$ уменьшается и для $H_2$ и $D_2$ (дейтерий) достигает значения $^3/_2R$ (для остальных газов это значение не достигается, так как еще до этого происходит сжижение). Наоборот, с повышением температуры теплоемкость увеличивается, однако теоретическое значение теплоемкости $C_V = {}^7/_2R$ не достигается, так как наступает диссоциация молекул газа на атомы.

Причину этого расхождения между экспериментом и предсказаниями классической теории мы рассмотрим в § 55 и убедимся, что в теории, учитывающей квантование энергии, это противоречие исчезает.

Распределение Больцмана позволяет найти плотность вероятности для любой обобщенной координаты и любого обобщенного импульса. Особенно просто выглядят эти распределения, если ввести так называемые нормальные координаты, в которых, как известно (см., например, [19]), квадратичные формы для кинетической и

потенциальной энергии приводятся одновременно к диагональному виду

$$\varepsilon = a_i p_i^2 + b_r q_r^2. \tag{42.9}$$

Интегрируя распределение Больцмана по всем импульсам и координатам, кроме интересующих нас, получим

$$dW(p_i) = \frac{e^{-a_i p_i^2/kT}\,dp_i}{\int e^{-a_i p_i^2/kT}\,dp_i}, \qquad dW(q_r) = \frac{e^{-b_r q_r^2/kT}\,dq_r}{\int e^{-b_r q_r^2/kT}\,dq_r}, \tag{42.10}$$

т. е. гауссово распределение для каждой нормальной координаты и для каждого обобщенного импульса.

Закон равнораспределения энергии по степеням свободы можно сформулировать не для энергии одного моля газа, а для средней энергии одной молекулы. Все изменения сводятся тогда к замене газовой постоянной $R$ на постоянную Больцмана $k = R/N$. Каждая вращательная и поступательная степень свободы вносит в среднюю энергию молекулы вклад $kT/2$, а каждая колебательная степень свободы — вклад $kT$. Преимущество такой формулировки заключается в том, что ее можно применить не только к идеальному классическому газу, состоящему из молекул, но и к отдельным, невзаимодействующим друг с другом объектам со сложной внутренней структурой, рассматривая каждый такой объект как молекулу. Например, в § 37 мы воспользовались таким приемом для излучения (при выводе классического закона Релея—Джинса), а в § 38 мы применили его для классического рассмотрения теплоемкости кристаллов (вывод закона Дюлонга и Пти). При этом невзаимодействующими объектами считались нормальные колебания электромагнитного поля и решетки соответственно.

## § 43. Вырожденный бозе-газ

В §§ 37, 38 мы рассмотрели весьма специальные случаи бозе-газа: фотонный газ и фононный газ. Рассмотрим теперь одноатомный бозе-газ в отсутствие внешнего поля при низких температурах.

Если пренебрегать квантованием энергии, то распределение Бозе—Эйнштейна может быть записано в виде

$$dN = AV\frac{\varepsilon^{1/2}\,d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT}-1}, \tag{43.1}$$

где

$$A = 2\pi\left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2}, \qquad g = 1. \tag{43.2}$$

Заметим прежде всего, что химический потенциал газа бозонов не может быть положительным, так как иначе при $\varepsilon = \mu$ выражение

для $dN$ имело бы полюс, и интегралы, выражающие полное число частиц и энергию

$$N = AV \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2}\, d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} - 1}, \tag{43.3}$$

$$U = AV \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} - 1}, \tag{43.4}$$

расходились бы, а при $\varepsilon < \mu$ выражение для $dN$ стало бы отрицательным. Поэтому $\mu \leqslant 0$.

Как видно из формулы (43.3), химический потенциал уменьшается по абсолютной величине при понижении температуры. Действительно, дифференцируя это соотношение при $N = \text{const}$, получим

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_N = -\frac{1}{T} \frac{\int_0^\infty \frac{(\varepsilon-\mu)\,\varepsilon^{1/2} e^{(\varepsilon-\mu)/kT}}{(e^{(\varepsilon-\mu)/kT}-1)^2}\, d\varepsilon}{\int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2} e^{(\varepsilon-\mu)/kT}}{(e^{(\varepsilon-\mu)/kT}-1)^2}\, d\varepsilon} < 0,$$

так как подынтегральные функции в числителе и знаменателе положительны. Введем в интегралах (43.3) и (43.4) замену переменных $\varepsilon/kT = x$:

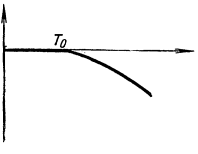


Рис. 52.

$$N = AV(kT)^{3/2} \int_0^\infty \frac{x^{1/2}\, dx}{e^{x-\mu/kT} - 1}, \tag{43.5}$$

$$U = AV(kT)^{5/2} \int_0^\infty \frac{x^{3/2}\, dx}{e^{x-\mu/kT} - 1}. \tag{43.6}$$

Формула (43.5) определяет неявно химический потенциал как функцию плотности числа частиц $N/V$ и температуры $T$. При некоторой температуре $T_0$, которая определяется равенством

$$\frac{N}{V} = A(kT_0)^{3/2} \int_0^\infty \frac{x^{1/2}\, dx}{e^x - 1}, \tag{43.7}$$

химический потенциал обратится в нуль (рис. 52). Интеграл в (43.7) вычислен в «Математическом приложении», п. Е, и равен

$$\int_0^\infty \frac{x^{1/2}\, dx}{e^x - 1} = \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \zeta\left(\frac{3}{2}\right) = 2{,}33,$$

где $\zeta(x) = \sum_{n=1}^{\infty} n^{-x}$ — функция Римана.

В результате получаем, подставляя значение $A$ из (43.2),

$$kT_0 = 0{,}084\frac{h^2}{m}\left(\frac{N}{V}\right)^{2/3}. \tag{43.8}$$

Так как $(\partial\mu/\partial T)_N < 0$, то при $T < T_0$ уравнение (43.5) относительно $\mu$ не имеет отрицательных решений. Но оно не имеет, как мы видели, и положительных решений. Следовательно, при $T < T_0$ химический потенциал $\mu$ должен оставаться постоянным и равным нулю. Однако при $\mu = 0$ правая часть равенства (43.5) есть убывающая функция температуры, в то время как в левой части $N$ есть заданное число, и мы приходим к кажущемуся парадоксу. Этот парадокс связан с тем, что формулы (43.1), (43.3) получены из соотношений

$$N_i = \frac{g_i}{e^{(\varepsilon_i-\mu)/kT}-1}, \tag{43.9}$$

$$N = \sum_i \frac{g_i}{e^{(\varepsilon_i-\mu)/kT}-1} \tag{43.10}$$

заменой суммирования интегрированием. При этом первый член суммы заменяется выражением (при $\mu = 0$)

$$AV\int_0^{\varepsilon'}\frac{\varepsilon^{1/2}\,d\varepsilon}{e^{\varepsilon/kT}-1} = AV(kT)^{3/2}\int_0^{\varepsilon'/kT}\frac{x^{1/2}\,dx}{e^x-1}$$

($\varepsilon'$ — некоторая, лежащая между $\varepsilon_1 = 0$ и $\varepsilon_2$ энергия, точное значение которой несущественно). Мы видим, что этот вклад стремится к нулю при $T \to 0$. Однако ясно, что с понижением температуры бозоны должны скапливаться в состоянии $\varepsilon_1 = 0$ и при $T = 0$ все они окажутся в этом состоянии. Это обстоятельство проявляется в том, что при $\mu \to 0$ все члены в выражении (43.10) для $N$ стремятся к нулю, а первый член ($\varepsilon_1 = 0$) стремится к бесконечности. На самом деле этот член должен быть конечным и равным полному числу частиц $N$. Устремляя $\mu$ не к нулю, а к макроскопически малому значению $-g_1kT/N$, мы можем сделать первый член суммы конечным и равным $N$.

Переход от суммирования к интегрированию тем не менее законен для всех уровней, кроме самого нижнего. Поэтому при $T < T_0$ полное число частиц $N^*$ с энергиями $\varepsilon > 0$ определяется по формуле (43.3), если положить в этой формуле $\mu = 0$ (для всех уровней, кроме $\varepsilon_1 = 0$, значением $\mu = -g_1kT/N$ можно пренебречь по сравнению с $\varepsilon_i$):

$$N^* = AV\int_0^{\infty}\frac{\varepsilon^{1/2}\,d\varepsilon}{e^{\varepsilon/kT}-1} = AV(kT)^{3/2}\int_0^{\infty}\frac{x^{1/2}\,dx}{e^x-1}. \tag{43.11}$$

Отсюда, сравнивая с (43.7), получим

$$N^* = N\left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}. \tag{43.12}$$

Очевидно, остальные частицы будут иметь энергию $\varepsilon_1 = 0$

$$N_1 = N - N^* = N\left[1 - \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}\right]. \tag{43.13}$$

При $T \to T_0$ имеем $N_1 \to 0$, $N^* \to N$, все частицы имеют положительные энергии. С понижением температуры ниже $T_0$ начинается переход на основной уровень $\varepsilon_1 = 0$ и при $T \to 0$ °K имеем $N_1 \to N$, $N^* \to 0$, все частицы оказываются на основном уровне. Таким образом, кажущееся уменьшение полного числа частиц при $T < T_0$ связано с накоплением частиц в состоянии с $\varepsilon_1 = 0$. Это явление носит название конденсации Бозе—Эйнштейна. Ясно, однако, что речь идет о «конденсации» на основной энергетический уровень в энергетическом пространстве, а не о реальной конденсации газа.

Энергия газа определяется частицами с $\varepsilon > 0$. Из (43.4) получим при $T < T_0$

$$U = AV(kT)^{5/2}\int_0^\infty \frac{x^{3/2}\,dx}{e^x - 1}. \tag{43.14}$$

Вычисляя интеграл (см. «Математическое приложение», формула (Е.4)), имеем

$$\int_0^\infty \frac{x^{3/2}\,dx}{e^x - 1} = K_{3/2} = \Gamma\left(\frac{5}{2}\right)\zeta\left(\frac{5}{2}\right) = 1{,}78,$$

откуда находим

$$U = 1{,}78AV(kT)^{5/2} = 31{,}6\frac{m^{3/2}(kT)^{5/2}V}{h^3}. \tag{43.15}$$

Покажем, что для газа свободных бозонов в точке конденсации теплоемкость $C_V$ меняется непрерывно. Дифференцируя выражение (43.6) для внутренней энергии по температуре, найдем

$$C_V = AV(kT)^{3/2}\left[\frac{5}{2}k\int_0^\infty \frac{x^{3/2}\,dx}{e^{x-\mu/kT} - 1} + \right.$$
$$\left. + \left(\mu' - \frac{\mu}{T}\right)\int_0^\infty \frac{x^{3/2}e^{x-\mu/kT}}{(e^{x-\mu/kT} - 1)^2}\,dx\right]. \tag{43.16}$$

Так как при $T = T_0$ химический потенциал $\mu$ меняется непрерывно (пределы $\mu$ при стремлении $T$ к $T_0 - 0$ и к $T_0 + 0$ оба равны нулю),

то для скачка теплоемкости в точке конденсации имеем

$$[C_V] = C_V(T_0+0) - C_V(T_0-0) = \\ = AV(kT_0)^{3/2}\mu'(T_0+0)\int_0^\infty \frac{x^{3/2}e^x\,dx}{(e^x-1)^2}. \qquad (43.17)$$

Для нахождения $\mu'(T_0+0)$ (в дальнейшем для краткости обозначим $\mu'_0$), дифференцируем по температуре выражение (43.5), справедливое для полного числа частиц $N$ справа от точки конденсации ($T > T_0$). Находим

$$\frac{3}{2}k\int_0^\infty \frac{x^{1/2}\,dx}{e^{x-\mu/kT}-1} + \left(\mu' - \frac{\mu}{T}\right)\int_0^\infty \frac{x^{1/2}e^{x-\mu/kT}\,dx}{(e^{x-\mu/kT}-1)^2} = 0.$$

При $T \to T_0 + 0$ получаем

$$\mu'_0 = \lim_{T\to T_0+0}\mu' = -\lim_{T\to T_0+0}\frac{\frac{3}{2}k\int_0^\infty \frac{x^{1/2}\,dx}{e^{x-\mu/kT}-1}}{\int_0^\infty \frac{x^{1/2}e^{x-\mu/kT}\,dx}{(e^{x-\mu/kT}-1)^2}} = 0, \qquad (43.18)$$

так как интеграл, стоящий в знаменателе, расходится на нижнем пределе (подынтегральная функция $\sim x^{-3/2}$), в то время как интеграл в числителе сходится. Следовательно, для газа свободных бозонов кривая $\mu(T)$ рис. 52 подходит в точке $T_0$, имея горизонтальную касательную.

Итак, согласно формулам (43.17) и (43.18) имеем $[C_V]_{T_0} = 0$, т. е. скачок теплоемкости в точке бозе-конденсации газа свободных бозонов равен нулю. Можно показать (см. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц «Статистическая физика», задача к § 59), что производная $(\partial C_V/\partial T)_V$ в точке конденсации имеет конечный скачок и конденсация Бозе—Эйнштейна представляет собой (в отсутствие внешнего поля) фазовый переход третьего рода.

Рассмотрим теперь бозе-газ, находящийся во внешнем поле. Мы ограничимся случаем одномерного поля $\mathcal{U}(z)$, определенного в полупространстве. $0 \leqslant z \leqslant \infty$, и нормированного условием $\mathcal{U}(0) = 0$. Формулы (43.3), (43.4) следует теперь писать в виде

$$N = \frac{4\pi\sigma}{h^3}\int\int \frac{p^2\,dp\,dz}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT}-1}, \qquad (43.19)$$

$$U = \frac{4\pi\sigma}{h^3}\int\int \frac{\varepsilon p^2\,dp\,dz}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT}-1}, \qquad (43.20)$$

где $\varepsilon = \frac{p^2}{2m} + \mathcal{U}(z)$ и $\sigma = \int\int dx\,dy$.

Перейдем в формулах (43.19), (43.20) к интегрированию по переменным $\varepsilon$ и $z$. Якобиан перехода к $(\varepsilon, z)$-плоскости есть

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \varepsilon}\right)_z = \sqrt{\frac{m}{2[\varepsilon - \mathcal{U}(z)]}},$$

и для $N$ и $U$ получаем из (43.19), (43.20) выражения

$$N = \int_0^\infty \frac{\rho(\varepsilon)\, d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} - 1}, \tag{43.21}$$

$$U = \int_0^\infty \frac{\varepsilon\rho(\varepsilon)\, d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} - 1}. \tag{43.22}$$

Плотность числа состояний $\rho(\varepsilon)$ уже не выражается формулой $AV\varepsilon^{1/2}$, справедливой в отсутствие поля, а равна

$$\rho(\varepsilon) = B \int_0^{\widetilde{\mathcal{U}}(\varepsilon)} \sqrt{\varepsilon - \mathcal{U}(z)}\, dz, \tag{43.23}$$

где $\widetilde{\mathcal{U}}(\varepsilon)$ — функция, обратная $\mathcal{U}(z)$, и $B = \dfrac{4\sqrt{2}\,\pi\sigma m^{3/2}}{h^3}$.

Температура конденсации при наличии поля определяется формулой

$$N = \int_0^\infty \frac{\rho(\varepsilon)\, d\varepsilon}{e^{\varepsilon/kT_0} - 1} = kT_0 \int_0^\infty \frac{\rho(kT_0 x)\, dx}{e^x - 1}. \tag{43.24}$$

Формулы для скачка теплоемкости и для величины $\mu_0'$ имеют вид

$$[C_V]_{T_0} = kT_0\mu_0' \int_0^\infty \frac{x\rho(kT_0 x)\, e^x\, dx}{(e^x-1)^2}, \tag{43.25}$$

$$\mu_0' = -\lim_{\substack{T\to T_0 \\ \mu\to 0}} \frac{k\displaystyle\int_0^\infty \frac{[\rho(kT_0x) + kT_0x\rho'(kT_0x)]\, dx}{e^{x-\mu/kT}-1}}{\displaystyle\int_0^\infty \frac{\rho(kTx)\, e^{x-\mu/kT}\, dx}{(e^{x-\mu/kT}-1)^2}}. \tag{43.26}$$

Изучим вопрос о сходимости интегралов, входящих в формулы (43.25) и (43.26), при малых $x$. Как видно из (43.23), при малых $x$ и $\varepsilon = kTx$ существенны только малые значения $z$. Пусть при малых $z$ потенциал $\mathcal{U}(z)$ стремится к нулю, как $z^n$ $(n > 0)$, т. е. $\mathcal{U}(z) \approx az^n$.

Тогда $\widetilde{\mathcal{U}}(\varepsilon) = (\varepsilon/a)^{1/n}$, и по формуле (43.23) находим

$$\rho(\varepsilon) = B \int_0^{\left(\frac{\varepsilon}{a}\right)^{1/n}} (\varepsilon - az^n)^{1/2}\, dz.$$

Следовательно, при малых $\varepsilon$ плотность числа состояний имеет порядок $\rho(\varepsilon) \sim \varepsilon^{1/2+1/n}$. Подынтегральная функция в интеграле, стоящем в знаменателе

формулы (43.26), имеет порядок (при $\mu \to 0$) $x^{-3/2+1/n}$ и интеграл сходится при $n < 2$. Для таких потенциалов $\mu_0' \neq 0$, существует скачок теплоемкости в точке бозе-конденсации, и мы имеем дело с фазовым переходом второго рода. Для потенциалов, убывающих при $z \to 0$, как $z^2$ или быстрее, фазовый переход при $T \to T_0$ остается, как и для газа свободных бозонов, переходом третьего рода. Вычисление скачка $(\partial C_V/\partial T)_V$ в точке конденсации (см. [24]) показывает, что этот скачок бесконечен. В этом отношении газ свободных бозонов представляет собой исключительный случай, когда скачок $(\partial C_V/\partial T)_V$ оказывается конечным.

Рассмотрим в качестве иллюстрации бозе-газ в однородном поле $\mathcal{U}(z) = fz$, где $f$ — постоянная. Имеем согласно (43.23)

$$\rho(\varepsilon) = B\int_0^{\varepsilon/f} (\varepsilon - fz)^{1/2}\,dz = \frac{2B\varepsilon^{3/2}}{3f}. \tag{43.27}$$

Подставляя в (43.24), находим температуру конденсации

$$\frac{2B}{3f}(kT_0)^{5/2}\int_0^{\infty}\frac{x^{3/2}\,dx}{e^x-1} = N,$$

откуда

$$kT_0 = \left(\frac{0{,}084fN}{B}\right)^{2/5} = \left(0{,}047\,\frac{fNh^3}{\sigma m^{3/2}}\right)^{2/5}. \tag{43.28}$$

Подставляя в (43.26) значение $\rho(\varepsilon)$ и численные значения интегралов, находим $\mu_0'$:

$$\mu_0' = -\frac{5}{2}\,k\,\frac{\displaystyle\int_0^{\infty}\frac{x^{3/2}\,dx}{e^x-1}}{\displaystyle\int_0^{\infty}\frac{x^{3/2}e^x\,dx}{(e^x-1)^2}} = -1{,}28k$$

и, наконец, из (43.25), учитывая формулу (Е.6) «Математического приложения», получим

$$[C_V]_{T_0} = -(kT_0)^{5/2}\,1{,}28\,\frac{2B}{3f}\,k\int_0^{\infty}\frac{x^{5/2}e^x\,dx}{(e^x-1)^2} = -3{,}19Nk. \tag{43.29}$$

Вернемся к рассмотрению бозе-газа в отсутствие поля и найдем теплоемкость, энтропию и давление газа при $T < T_0$. Дифференцируя выражение (43.15) для внутренней энергии по температуре, находим

$$C_V = \frac{5}{2}\,\frac{U}{T} = 79\,\frac{m^{3/2}k^{5/2}VT^{3/2}}{h^3} \tag{43.30}$$

и с помощью формулы (43.8) получаем

$$C_V = 1{,}92Nk\left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}. \tag{43.31}$$

Для нахождения энтропии и давления определим предварительно $\Omega$-потенциал:

$$\Omega = -\frac{2}{3}U = -21\frac{m^{3/2}(kT)^{5/2}V}{h^3}, \tag{43.32}$$

откуда

$$S = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial T}\right)_{N,V} = -\frac{5}{2}\frac{\Omega}{T} = 52{,}5\frac{m^{3/2}k^{5/2}T^{3/2}V}{h^3}.$$

Сравнивая с (43.30), получаем

$$S = \frac{2}{3}C_V = 1{,}28Nk\left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}. \tag{43.33}$$

Для давления находим выражение

$$P = -\frac{\Omega}{V} = 21\frac{m^{3/2}(kT)^{5/2}}{h^3}. \tag{43.34}$$

Таким образом, энтропия и теплоемкость бозе-газа стремятся к нулю при $T \to 0°$ К в согласии с теоремой Нернста, а давление его не зависит от объема. В этом отношении бозе-газ сходен с насыщенным паром. Это сходство объясняется тем, что «конденсированные» атомы в состоянии с $\varepsilon_1 = 0$ не обладают импульсом и не вносят вклада в давление.

Реально конденсацию бозе-газа наблюдать не удается, так как уже при температуре значительно выше $T_0$ бозе-газ превращается в жидкость, в которой нельзя пренебрегать взаимодействием между молекулами, как это делалось при рассмотрении идеального бозе-газа. Интересно, однако, отметить, что единственная бозе-жидкость, существующая при температурах, близких к 0° К, $He^4_3$, имеет при температуре 2,19° К точку фазового перехода (образование сверхтекучего гелия) и эта температура близка к температуре $T_0$, рассчитанной по формуле (43.8) в пренебрежении взаимодействием молекул. Мы рассмотрим в § 61 теорию неидеального бозе-газа и увидим, что она действительно приводит к свойству сверхтекучести.

Подчеркнем в заключение существенное различие в поведении при низких температурах газа бозонов и газа классических (различимых) больцмановских частиц. И для тех и для других принцип Паули не имеет места, и поэтому с понижением температуры и те и другие частицы должны скапливаться на нижнем энергетическом уровне $\varepsilon_1 = 0$. Однако в классическом газе доля частиц, находящихся на нулевом уровне, равна

$$\frac{g_1}{\sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT}} \approx \frac{g_1}{AV(kT)^{3/2}\int\limits_0^\infty x^{1/2}e^{-x}\,dx}. \tag{43.35}$$

Как мы уже подчеркивали в § 30, статистическая термодинамика есть асимптотическая теория, выводы которой справедливы при

$N \to \infty$ и $V \to \infty$. Поэтому доля частиц, определяемых уравнением (43.35), при любых конечных температурах должна рассматриваться как нулевая. В противоположность этому, в газе бозонов доля частиц, находящихся на нулевом уровне, как следует из формул (43.7), (43.9), равна

$$\frac{g_1 (e^{-\mu/kT} - 1)^{-1}}{2{,}33AV\,(kT)^{3/2}},$$

и еще для конечных температур $T \lesssim T_0$ при макроскопически малом химическом потенциале $\mu \approx -g_1 kT/N$ эта доля становится порядка величины $\dfrac{N}{2{,}33AV\,(kT)^{3/2}}$ и, следовательно, макроскопически большой (сравнимой с единицей). Таким образом, конденсация Бозе—Эйнштейна представляет собой явление специфическое для бозонов, связанное с принципом неразличимости частиц и особыми свойствами распределения Бозе—Эйнштейна.

## § 44. Вырожденный ферми-газ. Электронный газ в металле

Рассмотрим вначале ферми-газ при температуре абсолютного нуля (полностью вырожденный ферми-газ).

Изучим поведение фермиевского множителя $f(\varepsilon) = \dfrac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} + 1}$ при $T \to 0°$ K:

$$\lim_{T \to 0°\mathrm{K}} (e^{(\varepsilon-\mu)/kT} + 1)^{-1} = \sigma(\mu_0 - \varepsilon) = \begin{cases} 1 \text{ при } \varepsilon < \mu_0, \\ 0 \text{ при } \varepsilon > \mu_0. \end{cases} \quad (44.1)$$

В формуле (44.1) величина $\mu_0 = \mu|_{T \to 0°\mathrm{K}}$ — предельное значение химического потенциала при $T \to 0$ °K, а $\sigma(x)$ — ступенчатая функция (см. «Математическое приложение», п. F). Распределение Ферми—Дирака

$$N_i = g_i f(\varepsilon_i) = \frac{g_i}{e^{(\varepsilon_i - \mu)/kT} + 1} \quad (44.2)$$

принимает при $T = 0$ °K вид

$$\frac{N_i}{g_i} = \sigma(\mu_0 - \varepsilon_i) = \begin{cases} 1 \text{ при } \varepsilon_i < \mu_0, \\ 0 \text{ при } \varepsilon_i > \mu_0 \end{cases} \quad (44.3)$$

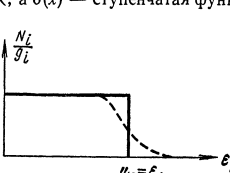


Рис. 53.

и изображается ступенчатым графиком (рис. 53). Физический смысл (44.3) очевиден. При $T = 0°$ K фермионы заполняют самые низкие энергетические уровни. Однако по принципу Паули каждое состояние может быть занято только одним фермионом, и поэтому уровни до некоторого максимального $\varepsilon_{\max}$ при $T = 0°$ K являются

занятыми, причем для этих уровней числа заполнения на одну ячейку $N_i/g_i$ равны единице, а для вышележащих уровней они равны нулю. Как видно из (44.2), максимальная энергия фермионов при $T = 0$ °K совпадает с предельным значением химического потенциала $\varepsilon_{max} = \mu_0$.

Для вычисления термодинамических величин при $T = 0$ °K заметим, что в импульсном пространстве фермионы также заполнят все состояния с импульсами от нуля до максимального импульса $p_{max}$. Число квантовых состояний в интервале импульсов от $p$ до $(p + dp)$ равно $g4\pi p^2 dpV/h^3$, где $g$ — кратность спинового вырождения. Имея в виду электронный газ, будем полагать $g = 2$. Число электронов с импульсами от 0 до максимального импульса $p_{max}$ равно

$$N = \frac{8\pi V}{h^3} \int_0^{p_{max}} p^2\, dp = \frac{8\pi V}{3h^3} p_{max}^3. \tag{44.4}$$

Отсюда для граничного импульса (импульс Ферми) имеем

$$p_{max} = \left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{1/3} h, \tag{44.5}$$

а для граничной энергии (энергия Ферми) находим выражение

$$\varepsilon_{max} = \frac{p_{max}^2}{2m} = \left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{2/3} \frac{h^2}{2m}. \tag{44.6}$$

Наконец, полная энергия газа равна

$$U = \frac{4\pi V}{mh^3} \int_0^{p_{max}} p^4\, dp = \frac{4\pi V}{5mh^3} p_{max}^5, \tag{44.7}$$

и, подставляя значение $p_{max}$ из (44.5), находим

$$U = \frac{3}{5} N\varepsilon_{max}. \tag{44.8}$$

Согласно уравнению состояния идеального газа $PV = {}^2/_3 U$ находим давление ферми-газа при $T = 0$ °K

$$P = \frac{1}{5}\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{2/3} \frac{h^2}{m}\left(\frac{N}{V}\right)^{5/3}. \tag{44.9}$$

Таким образом, даже при температуре абсолютного нуля давление электронного газа отлично от нуля и, более того, весьма велико по сравнению с давлением идеального классического газа при комнатных температурах $P = NkT/V$. Подстановка численных значений $N/V \sim (10^{22} \div 10^{23})$ *см*$^{-3}$ в формулу (44.9) дает $P \sim (10^4 \div 10^5)$ *атм*. Это обстоятельство является, разумеется, следствием того, что электроны не находятся в покое даже при

$T = 0$ °K. Как видно (из (44.8), средняя энергия электронов при $T = 0$ °K, равная $U/N$, составляет $^3/_5\varepsilon_{max}$ и средняя квадратичная скорость $\sqrt{\overline{v^2}}$ равна

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3}{5}\frac{p_{max}}{m}} = \left(\frac{3}{5}\right)^{1/2}\left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{1/3}\frac{h}{m}.$$

Подстановка численных данных в эту формулу приводит к значениям средней квадратичной скорости порядка ($10^7 \div 10^8$) *см/сек*.

Все полученные выше формулы приближенно применимы не только при $T = 0$ °K, но и при достаточно низких температурах. Условием применимости этих формул, очевидно, является малость отношения $kT/\mu$. Действительно, при температурах, отличных от нуля, часть электронов переходит с уровней, лежащих ниже границы Ферми $\varepsilon = \mu_0$, на уровни, лежащие выше этой границы. В результате этого ступенька (рис. 53) расплывается и превращается в пунктирную кривую, изображенную на том же рисунке. Из формулы распределения Ферми—Дирака (44.2) легко видеть, что полуширина разности распределения есть величина $\Delta\varepsilon \sim kT$ и для применимости всех ранее выведенных формул необходимо выполнение неравенств

$$kT \ll \mu_0 = \varepsilon_{max} \quad \text{или} \quad T \ll T_0 = \mu_0/k = \varepsilon_{max}/k,$$

где $T_0$ естественно назвать температурой вырождения электронного газа (ср. § 35). Численная оценка величин $\varepsilon_{max}$ и $T_0$ приводит к значениям $\varepsilon_{max} \sim 10^{-12}$ *эрг* и $T_0 \sim (10^4 \div 10^5)$ °K. Следовательно, электронный газ в металлах при любых температурах вплоть до точки плавления остается вырожденным.

Если рассматривать электроны проводимости в металле как классический электронный газ, то, согласно закону равномерного распределения энергии по степеням свободы, эти электроны должны были бы дать добавочный вклад в теплоемкость, равный $^3/_2Nk$. В действительности вклад электронов в теплоемкость металла при комнатной температуре оказывается на два порядка меньше этого значения. Кроме того, оказывается, что электронная теплоемкость $C_V$ зависит от температуры ($C_V$ прямо пропорциональна $T$). Эти факты необъяснимы в статистике Максвелла—Больцмана и могут быть поняты лишь с точки зрения статистики Ферми—Дирака.

Качественно малая теплоемкость электронного газа объясняется тем, что *при низких температурах $T \ll T_0$ в тепловом движении принимают участие только те электроны, энергия которых близка к границе Ферми $\varepsilon_{max}$*. Так как их доля мала (она порядка отношения ширины размытости распределения Ферми $2kT$ к $\mu_0$), то вклад их в теплоемкость оказывается малым $C_V \sim \frac{3}{2}Nk2kT/\mu_0$ и линейно зависит от $T$.

Перейдем к количественному рассмотрению. Будем опять исходить из формул

$$N = AV \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2}\, d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT}+1}, \tag{44.10}$$

$$U = AV \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2}\, d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT}+1}, \tag{44.11}$$

где в случае электронного газа $A = 4\pi(2m/h^2)^{3/2}$, и покажем, что при низких температурах ($kT \ll \mu_0$) химический потенциал $\mu$ может быть исключен из формул (44.10) и (44.11). В «Математическом приложении», п. Н, вычислены интегралы

$$M_n = \int_0^\infty \frac{\varepsilon^n\, d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT}+1}$$

при условии $kT/\mu \ll 1$ и показано, что с точностью до членов $\sim(kT/\mu)^2$

$$M_n = \frac{\mu^{n+1}}{n+1}\left[1 + \frac{n(n+1)\,\pi^2}{6}\left(\frac{kT}{\mu}\right)^2\right].$$

Тогда уравнение (44.10) принимает вид

$$\frac{N}{AV} = M_{1/2} = \frac{2}{3}\mu^{3/2}\left[1 + \frac{\pi^2}{8}\left(\frac{kT}{\mu}\right)^2\right]. \tag{44.12}$$

При $T = 0$ °K мы вновь находим, подставляя значение $A$,

$$\mu_0 = \left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{2/3}\frac{h^2}{2m}.$$

При $T \neq 0$ °K уравнение (44.12) может быть переписано в виде

$$\mu_0^{3/2} = \mu^{3/2}\left[1 + \frac{\pi^2}{8}\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2\right]$$

(в малом слагаемом $(\pi^2/8)\,(kT/\mu)^2$ мы можем положить $\mu \approx \mu_0$), откуда с точностью до величин $\sim(kT/\mu_0)^2$ получаем

$$\mu = \mu_0\left[1 - \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2\right]. \tag{44.13}$$

Для нахождения внутренней энергии разделим (44.11) на (44.10)

$$\frac{U}{N} = \frac{M_{3/2}}{M_{1/2}} = \frac{3}{5}\mu\,\frac{1 + \frac{5\pi^2}{8}\left(\frac{kT}{\mu}\right)^2}{1 + \frac{\pi^2}{8}\left(\frac{kT}{\mu}\right)^2} \approx \frac{3}{5}\mu\left[1 + \frac{\pi^2}{2}\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2\right] \tag{44.14}$$

и при помощи формулы (44.13) (с точностью до членов $\sim (kT/\mu_0)^2$) имеем

$$U = \frac{3}{5} N\mu_0 \left[1 + \frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2\right]. \qquad (44.15)$$

Отсюда для теплоемкости электронного газа получим выражение

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{\pi^2}{2} Nk \frac{kT}{\mu_0} \qquad (44.16)$$

в соответствии с опытом и качественной оценкой, сделанной в начале параграфа.

Заметим, что хотя электронная теплоемкость существенно меньше *классической* теплоемкости решетки $3Nk$, она на самом деле становится больше решеточной теплоемкости при достаточно низкой температуре, так как в этой области $C_{V\text{реш}} \sim T^3$ (см. § 38), а $C_{V\text{эл}} \sim T$ (см. рис. 54).

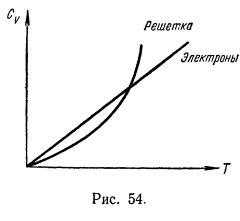



Рис. 54.

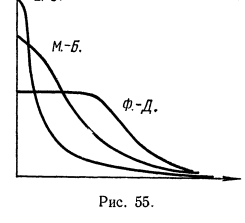



Рис. 55.

Для того чтобы найти энтропию и давление электронного газа, определим Ω-потенциал. Согласно (44.14) и (44.12)

$$\Omega = -\frac{2}{3} U = -\frac{2}{5} N\mu \left[1 + \frac{\pi^2}{2}\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2\right] =$$
$$= -\frac{4}{15} AV\mu^{5/2}\left[1 + \frac{5\pi^2}{8}\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2\right]. \qquad (44.17)$$

Отсюда энтропия газа с точностью до членов $(kT/\mu_0)^2$ равна

$$S = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_{V,\mu} = \frac{\pi^2}{3} AV\mu_0^{3/2} k \frac{kT}{\mu_0} = \frac{\pi^2}{2} Nk \frac{kT}{\mu_0}. \qquad (44.18)$$

Мы видим, что энтропия и теплоемкость электронного газа стремятся к нулю при $T \to 0$ °K в согласии с теоремой Нернста.

Давление электронного газа равно согласно (44.17)

$$P = -\frac{\Omega}{V} = \frac{2}{5}\frac{N\mu}{V}\left[1 + \frac{\pi^2}{2}\left(\frac{kT}{\mu}\right)^2\right] =$$

$$= \frac{2}{5}\frac{N\mu_0}{V}\left[1 + \frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2\right] = P_0\left[1 + \frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2\right], \qquad (44.19)$$

где $P_0$ — давление газа при $T = 0$ °K из формулы (44.9).

Сравним в заключение графики распределений Бозе—Эйнштейна, Ферми—Дирака и Максвелла—Больцмана при низких температурах (рис. 55). Функция распределения Бозе—Эйнштейна имеет резкий максимум при $\varepsilon = \varepsilon_1 = 0$ (явление бозе-эйнштейновской конденсации) и экспоненциально убывает с ростом $\varepsilon$. Кривая распределения Ферми—Дирака имеет пологое плато при $\varepsilon_i < \mu_0$, после чего идет вниз также по показательному закону. В области малых чисел заполнения обе кривые почти совпадают друг с другом и с кривой распределения Максвелла—Больцмана.

ГЛАВА IV

# СИСТЕМЫ ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ ЧАСТИЦ. МЕТОД ГИББСА

## § 45. Г-пространство. Теорема Лиувилля

До сих пор мы ограничивались рассмотрением таких задач, которые могли быть решены на базе метода «ящиков» и «ячеек», т. е. задачами о термодинамических свойствах идеальных газов — систем, состоящих из невзаимодействующих объектов.

В последующих параграфах мы познакомимся со значительно более общим методом решения задач статистической физики — методом Гиббса, позволяющим исследовать поведение произвольных макроскопических систем, частицы которых взаимодействуют друг с другом сколь угодно сильно. Ясно, что результаты, которые можно получить с помощью метода Гиббса, включают в качестве частных случаев и все результаты, полученные нами с помощью метода «ящиков» и «ячеек».

Предварительно нам потребуется ввести понятие фазового Г-пространства, являющееся прямым обобщением понятия μ-пространства. Если существует взаимодействие между частицами, то μ-пространства отдельных молекул уже не являются независимыми друг от друга и аппарат, использующий только понятие μ-пространства, неадекватен физической задаче. Назовем Г-*пространством* континуум $2Nf$ измерений, где $N$ — число частиц системы, а $f$ — число степеней свободы каждой частицы, координатами которого являются $Nf$ обобщенных координат и $Nf$ обобщенных импульсов всех частиц. Точка в Г-пространстве изображает состояние всей системы, а не одной молекулы, как это было в случае μ-пространства. С течением времени состояние системы эволюционирует и изображающая точка перемещается по фазовой траектории, которая в случае замкнутой системы лежит на гиперповерхности постоянной энергии:

$$E = \sum_i K_i + \sum_i \mathcal{U}(q_i) + \mathcal{W}(q_1, q_2, \ldots) \qquad (45.1)$$

($K_i$ — кинетическая энергия $i$-й частицы, $\mathcal{U}(q_i)$ — ее потенциальная

энергия во внешнем поле и $\mathcal{U}$ — потенциальная энергия взаимодействия частиц).

По аналогии с μ-пространством произведение дифференциалов всех координат и импульсов будем называть элементом фазового Γ-пространства

$$d\Gamma = \prod_i dq_i\, dp_i. \tag{45.2}$$

Так же, как и в случае идеального газа, будем при квазиклассическом описании (с помощью координат и импульсов) приписывать каждому квантовому состоянию фазовый объем $h^{Nf}$, так что выражение

$$d\Omega = \frac{d\Gamma}{h^{Nf}} \tag{45.3}$$

представляет собой число квантовых состояний, приходящихся на интервалы $(q_i, q_i + dq_i)$, $(p_i, p_i + dp_i)$ обобщенных координат и импульсов.

Принципиальная основа метода Гиббса заключается в следующем. Будем рассматривать избранную нами систему, погруженную во внешнюю среду (термостат). Благодаря взаимодействию со средой микросостояние системы будет с течением времени изменяться по весьма сложному закону. Предвычислить ход этих изменений благодаря огромному числу степеней свободы системы практически невозможно, да и не нужно, так как нас интересует макроскопическое состояние системы, а не состояние каждой ее молекулы. Мы можем только утверждать, что изображающая точка в фазовом пространстве будет двигаться по чрезвычайно запутанной траектории (эта траектория уже не лежит на поверхности постоянной энергии, так как благодаря взаимодействию со средой энергия системы также медленно меняется), проходящей многократно через любой весьма малый объем фазового пространства. Это позволяет ввести вероятность пребывания изображающей точки в любом элементе фазового объема, пропорциональную $d\Gamma$:

$$dW(p, q) = \rho(p, q)\, d\Gamma, \tag{45.4}$$

где $\rho(p,q)$ — плотность вероятности или функция распределения системы (символами $p$, $q$ мы для краткости будем обозначать всю совокупность обобщенных импульсов и координат). Функция $\rho(p, q)$ должна, очевидно, удовлетворять условию нормировки

$$\int \rho(p, q)\, d\Gamma = 1. \tag{45.5}$$

Среднее значение любой функции координат и импульсов может быть вычислено по формуле

$$\bar{F} = \int F(p, q)\, \rho(p, q)\, d\Gamma. \tag{45.6}$$

Если мы будем следить за изображающей точкой в фазовом про-

странстве и отмечать ее положения на фазовой траектории через малые промежутки времени, то совокупность этих мгновенных положений изображающей точки за достаточно большое время заполнит Г-пространство с плотностью, пропорциональной $\rho(p, q)$. Прием, предложенный Гиббсом, заключается в том, что вместо того, чтобы следить за движением одной изображающей точки с течением времени, мы представляем себе множество изображающих точек, распределенных в Г-пространстве с плотностью $\rho(p, q)$. Это значит, что мы должны представить себе множество экземпляров одной и той же физической системы, отличающихся только значениями $p_i$ и $q_i$ в некоторый момент времени, который можно выбрать за начало отсчета $t = 0$. Например, если мы изучаем поведение газа в сосуде, мы должны себе представить огромное число сосудов с газом, если мы рассматриваем кристалл, мы должны мыслить, что имеется огромное количество кристаллов и т. д. Все эти экземпляры имеют одинаковый объем, одинаковое число частиц и погружены в один и тот же термостат. Такой коллектив (воображаемых) экземпляров системы носит название *канонического ансамбля Гиббса*. Благодаря различию начальных условий и взаимодействию со средой (термостатом) состояние каждого экземпляра меняется с течением времени по-разному. Это значит, что каждая изображающая точка (описывающая состояние одного из экземпляров ансамбля) двигается по своей фазовой траектории. Совокупность этих точек образует газ (или скорее, как мы увидим, жидкость) с плотностью (в Г-пространстве) $\rho(p, q)$. В стационарном состоянии $\rho(p, q)$ не зависит от времени явно: $\partial\rho/\partial t = 0$, т. е. плотность изображающих точек в любом месте фазового пространства постоянна. Докажем, что и полная производная $\rho(p, q)$ по времени

$$\frac{d\rho}{dt} = \sum_i \left( \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) \tag{45.7}$$

также равна нулю, т. е. что воображаемый газ (жидкость) изображающих точек в Г-пространстве является несжимаемым и движется, сохраняя свою плотность. Это утверждение называется *теоремой Лиувилля*.

Действительно, уравнения механики в форме Гамильтона имеют вид

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \qquad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}, \tag{45.8}$$

где $H(p_i, q_i)$ — функция Гамильтона системы. Запишем уравнение (45.7) в виде

$$\frac{d\rho}{dt} = \sum_i \left[ \frac{\partial}{\partial q_i} (\rho \dot{q}_i) + \frac{\partial}{\partial p_i} (\rho \dot{p}_i) \right] - \rho \sum_i \left[ \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right]. \tag{45.9}$$

Первое слагаемое в правой части (45.9) представляет собой дивергенцию вектора плотности тока вероятности $\rho \boldsymbol{u}$ в Г-пространстве

($\boldsymbol{u}$ — вектор $6N$-мерной скорости) и равно нулю в силу уравнения непрерывности

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\operatorname{div}(\rho \boldsymbol{u}) = 0. \tag{45.10}$$

Второе слагаемое правой части также обращается в нуль вследствие уравнений (45.8). Действительно,

$$\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} = \frac{\partial^2 H}{\partial p_i \partial q_i}, \quad \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} = -\frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i}, \quad \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} = 0. \tag{45.11}$$

Таким образом, функция распределения $\rho(p, q)$ представляет собой интеграл движения. Более того, нетрудно видеть, что $\rho(p, q)$ есть величина мультипликативная, а ее логарифм есть аддитивный интеграл движения. Действительно, разбивая мысленно рассматриваемую систему на две макроскопические подсистемы I и II, мы можем считать их статистически независимыми. Благодаря малому радиусу действия молекулярных сил взаимодействуют друг с другом только частицы, находящиеся в тонком слое вблизи границы раздела подсистем, но число таких частиц и энергия взаимодействия пропорциональны $l^2$, в то время как полное число частиц и внутренние энергии пропорциональны $l^3$ ($l$ — порядок линейных размеров подсистем), и поэтому для макроскопических подсистем энергия взаимодействия очень мала по сравнению с внутренней энергией. Поэтому подсистемы являются квазизамкнутыми и мгновенное состояние одной подсистемы не влияет на состояние другой. (Заметим, однако, что за длительные промежутки времени взаимодействие подсистем друг с другом, так же как и взаимодействие системы со средой, проявляется хотя бы в том, что энергия каждой подсистемы и системы в целом медленно изменяется и изображающая точка переходит с одной гиперповерхности постоянной энергии на другую.) Ввиду статистической независимости подсистем мы можем, согласно теореме умножения вероятностей, записать для вероятности нахождения всей системы в элементе $d\Gamma$ фазового пространства

$$dW(p, q) = \rho(p, q)\, d\Gamma = \rho_1\, d\Gamma_1 \rho_2\, d\Gamma_2.$$

Так как $d\Gamma = d\Gamma_1\, d\Gamma_2$, то

$$\rho = \rho_1 \rho_2, \quad \ln\rho = \ln\rho_1 + \ln\rho_2. \tag{45.12}$$

Для большинства физических систем существует всего 7 независимых аддитивных интегралов движения: энергия, три проекции полного импульса системы $\boldsymbol{P}$ и три проекции момента импульса системы $\boldsymbol{M}$. Плотность вероятности $\rho(p, q)$ является их функцией. Мы будем в дальнейшем рассматривать системы, которые как целое не движутся поступательно, т. е. $\boldsymbol{P} = 0$, и не вращаются, т. е. $\boldsymbol{M} = 0$. В этом случае мы постулируем, что $\rho(p, q)$ является функцией одной только энергии

$$\rho(p, q) = f(E). \tag{45.13}$$

## § 46. Микроканоническое распределение Гиббса. Каноническое распределение Гиббса

Простейшее статистическое распределение, согласующееся с формулой (45.13), мы получим, если предположим, что система является замкнутой, изолированной. В этом случае $\rho(p, q)$ отлична от нуля только на гиперповерхности постоянной энергии. Поскольку интеграл $\int\int \rho(p, q)\, dp\, dq$ должен равняться единице, а гиперповерхность постоянной энергии $E(p, q) = \tilde{E}$ имеет число измерений на единицу меньше, чем Г-пространство, ясно, что $\rho(p, q)$ должна обращаться в бесконечность при $E(p, q) = \tilde{E}$. Это может быть компактно записано с помощью $\delta$-функции Дирака

$$\rho(p, q) = \Lambda\delta(E(p, q) - \tilde{E}), \tag{46.1}$$

где $\Lambda$ — постоянная, определяемая условием нормировки. Последняя формула выражает *микроканоническое распределение Гиббса*.

Часто бывает полезно указать явно условие того, что число частиц и объем системы фиксированы. В этом случае мы будем записывать макроканоническое распределение в виде

$$\rho(p, q) = \Lambda\delta(E(p, q) - \tilde{E})\,\delta(V - \tilde{V})\,\delta_{N,\tilde{N}}. \tag{46.2}$$

Перейдем к выводу статистического распределения для незамкнутой системы, взаимодействующей со средой. Мы выведем в этом параграфе такое распределение для произвольной макроскопической системы в следующих предположениях: 1) окружающая систему среда (термостат) представляет собой идеальный газ и 2) система погружена в сосуд с теплопередающими, но неподвижными и непроницаемыми для частиц стенками, так что имеет место передача энергии от термостата к системе и наоборот, но число частиц в системе и объем системы фиксированы $N = \text{const}$, $V = \text{const}$. (В следующем параграфе мы откажемся и от первого и от второго ограничения и выведем более общие распределения.)

Будем обозначать через

$$E(p_i, q_i), \quad \varepsilon(P_i, Q_i) = \sum_i \frac{P_i^2}{2m}, \quad \tilde{E}$$

энергию системы, энергию термостата и полную энергию соответственно ($q_i$, $p_i$ — обобщенные координаты и импульсы частиц системы, $Q_i$ и $P_i$ — координаты и импульсы частиц термостата) и через $N$ — число частиц в термостате.

Будем считать, что система + термостат представляет собой замкнутый объект, для которого имеет место микроканоническое распределение

$$\rho(p, q, P, Q) = \Lambda\delta(E + \varepsilon - \tilde{E}), \tag{46.3}$$

где $\Lambda$ — постоянная, определяемая условием нормировки.

Для того чтобы найти функцию распределения системы (она определяет вероятность того, что координаты и импульсы системы лежат в элементе фазового объема $d\Gamma$), надо проинтегрировать выражение (46.3) по координатам и импульсам частиц термостата $P$, $Q$. Вычислим интеграл

$$\int\int d^{3N}P\, d^{3N}Q\, \delta\left(\sum_i \frac{P_i^2}{2m} + E - \tilde{E}\right). \tag{46.4}$$

Интегрирование по координатам $Q_i$, в силу того, что подынтегральное выражение не зависит от $Q_i$, дает $V^N$. Для того чтобы выполнить интегрирование в пространстве импульсов частиц термостата, перейдем к сферическим координатам. Обозначим объем $3N$-мерного шара через $V_{3N} = C_{3N}R^{3N}$, где $C_{3N}$ — безразмерная постоянная, значение которой для нас несущественно, и $R$ — радиус шара в пространстве $3N$ измерений, определяемый равенством

$$R = \left[\sum_i P_i^2\right]^{1/2} = (2m\varepsilon)^{1/2}, \qquad dR = \left(\frac{m}{2\varepsilon}\right)^{1/2} d\varepsilon.$$

Тогда для элемента объема имеем

$$dV_{3N} = 3NC_{3N}R^{3N-1}\, dR = \frac{3}{2}\, NC_{3N}\,(2m)^{\frac{3N}{2}}\varepsilon^{\frac{3N}{2}-1}\, d\varepsilon$$

и, следовательно,

$$\int\int d^{3N}P\, d^{3N}Q\, \delta\left(\sum_{i=1}^{3N}\frac{P_i^2}{2m} + E - \tilde{E}\right) =$$

$$= \frac{3N}{2}\, C_{3N}V^N\,(2m)^{\frac{3N}{2}} \int \varepsilon^{\frac{3N}{2}-1}\delta(\varepsilon + E - \tilde{E}), \quad d\varepsilon = D(N)\left(1 - \frac{E}{\tilde{E}}\right)^{\frac{3N}{2}-1},$$

где $D(N)$ обозначает совокупность всех множителей, не зависящих от параметров системы.

Перейдем теперь к пределу $N \to \infty$, считая, что число степеней свободы системы остается большим, но конечным. Так как термостат представляет собой идеальный газ, то при этом $\frac{\tilde{E}}{N} \approx \frac{\varepsilon}{N} = \frac{3}{2}kT$ и

$$\left(1 - \frac{E}{\tilde{E}}\right)^{\frac{3N}{2}-1} \approx \left(1 - \frac{E}{kT}\,\frac{1}{3N/2}\right)^{\frac{3N}{2}} \to e^{-E(p_i, q_i)/kT}. \tag{46.5}$$

Вводя обозначение $\Lambda D(\infty) = 1/Z$, находим из формул (46.3), (46.4), (46.5)

$$\rho(p_i, q_i) = \frac{e^{-E(p_i, q_i)/kT}}{Z}. \tag{46.6}$$

Полученное распределение носит название *канонического распределения Гиббса*. Величина $Z$ определяется условием нормировки $\int \rho(p_i, q_i)\, d\Gamma = 1$ и называется статистическим интегралом

$$Z = \int \rho(p_i, q_i)\, d\Gamma. \tag{46.7}$$

Так как плотность вероятности $\rho(p_i, q_i)$ зависит согласно (46.6) только от энергии, то вероятность того, что энергия системы лежит в интервале $(E, E + dE)$, равна

$$dW(E) = \rho(E)\, dE = \frac{e^{-E(p_i, q_i)/kT}\, d\Gamma(E)}{Z}, \tag{46.8}$$

где $d\Gamma(E) = (d\Gamma/dE)dE$ — объем фазового пространства между гиперповерхностями $E(p_i, q_i) = E$ и $E(p_i, q_i) = E + dE$.

В изложенном выводе мы считали термостат идеальным максвелл-больцмановским газом. Физически ясно, что результат (каноническое распределение Гиббса) не должен зависеть от выбора термостата и должен оставаться справедливым и в том случае, если термостатом является бозе-газ, ферми-газ, реальный газ и т. д.

Однако интегрирование по Г-пространству термостата в (46.4) легко провести только в том случае, если термостат представляет собой максвелл-больцмановский газ, в котором отсутствуют корелляции между координатами и импульсами частиц. Во всех остальных случаях, в том числе и для бозе- и ферми-газов такие корреляции существуют (для фермионов существует «отталкивание» Паули между частицами, близкими друг к другу в Г-пространстве, для бозонов существует тенденция к накоплению частиц в одном состоянии). Это значит, что разные области Г-пространства становятся неэквивалентными, и интегрирование в (46.4) надо вести с некоторым весовым множителем, учитывающим корреляции, что сделало бы решение задачи весьма сложным.

Отметим теперь весьма важное свойство канонического распределения в форме (46.8). Для макроскопических систем функция $d\Gamma/dE$ очень быстро растет с увеличением $E$, в то время как экспонента $e^{-E/kT}$ очень быстро убывает с ростом $E$. Поэтому произведение этих двух функций имеет необычайно резкий максимум при некотором значении энергии $E = E_{\text{вер}}$. Это значит, что флуктуации энергии в каноническом ансамбле крайне малы и $d\mathcal{W}/dE = \rho(E)$ практически ведет себя как $\delta(E - E_{\text{вер}})$. Поэтому каноническое распределение Гиббса фактически эквивалентно микроканоническому распределению. В частности, это значит, что наиболее вероятная энергия $E_{\text{вер}}$ с огромной точностью совпадает со средней энергией $\bar{E} = U$.

Проиллюстрируем это на примере идеального газа. В этом случае, как мы видели,

$$\frac{d\Gamma}{dE} \sim E^{\frac{3N}{2}-1},$$

и мы имеем

$$\rho(E) = \text{const}\, E^{\frac{3N}{2}-1} e^{-E/kT}. \tag{46.9}$$

Найдем максимум $\rho(E)$. Дифференцируя (46.9) и приравнивая производную нулю, находим

$$E_{\text{вер}} = \left(\frac{3N}{2} - 1\right) kT, \tag{46.10}$$

и, сравнивая с $\bar{E} = \frac{3N}{2} kT$, мы видим, что

$$\frac{\bar{E} - E_{\text{вер}}}{\bar{E}} = \frac{2}{3N},$$

т. е. разность между $\bar{E}$ и $E_{\text{вер}}$ пренебрежимо мала для макроскопических систем. Найдем вид функции распределения $\rho(E)$ там, где она заметно отлична от нуля (вблизи $E_{\text{вер}}$). Запишем выражение (46.9) в виде

$$\rho(E) = e^{\varphi(E)}, \tag{46.11}$$

где

$$\varphi(E) = -\frac{E}{kT} + \left(\frac{3N}{2} - 1\right) \ln E + \ln \text{const}, \tag{46.12}$$

и разложим $\varphi(E)$ в ряд по степеням $E - E_{\text{вер}}$. Имеем

$$\varphi'(E) = -\frac{1}{kT} + \frac{\frac{3N}{2}-1}{E} = 0 \text{ при } E = E_{\text{вер}},$$

$$\varphi''(E) = -\frac{\frac{3N}{2}-1}{E^2}, \qquad \varphi''(E_{\text{вер}}) = -\frac{\frac{3N}{2}-1}{E_{\text{вер}}^2} \approx -\frac{3N}{2E_{\text{вер}}^2},$$

откуда

$$\rho(E) = \text{const}\, e^{-\frac{3N}{4}\left((E-E_{\text{вер}})/E_{\text{вер}}\right)^2}.$$

Таким образом, вблизи максимума каноническое распределение принимает вид распределения Гаусса. Для численной оценки остроты максимума положим $N \sim 10^{19}$ и $\frac{E - E_{\text{вер}}}{E_{\text{вер}}} \sim 10^{-3}\% = 10^{-5}$. Получим $\rho(E)/\rho(E_{\text{вер}}) \sim e^{-10^9}$. Следовательно, максимум канонического распределения является настолько острым, что не может быть изображен на графике ни в каком реально возможном масштабе, и практически распределение является $\delta$-образным и совпадает с микроканоническим.

## § 47. Статистические распределения для систем типа I, II, III, IV, *Z*-, *Q*- и *X*-суммы состояний

В предыдущем параграфе мы рассматривали статистическое распределение для систем, у которых энергия $E$ может флуктуировать, но число частиц в системе и объем ее считаются фиксированными. Это значит, что система, погруженная в среду (термостат $T = \text{const}$), находится в сосуде, стенки которого неподвижны ($V = \text{const}$) и непроницаемы для частиц системы и среды ($N = \text{const}$). Такие системы ($T = \text{const}$, $V = \text{const}$, $N = \text{const}$) мы будем называть в дальнейшем *системами типа* I.

На практике, однако, приходится иметь дело также с системами, у которых флуктуирует число частиц (например, жидкость или кристалл, находящиеся в равновесии с паром, или газ фотонов, либо фононов). Будем представлять себе систему в сосуде с неподвижными, но проницаемыми для частиц стенками. В этом случае система находится в равновесии с термостатом ($T = \text{const}$), с которым она может обмениваться не только энергией, но и частицами ($N \neq \text{const}$). При таком равновесии должны быть одинаковы химические потенциалы системы и среды, т. е. мы имеем условие $\mu = \text{const}$. Системы с $T = \text{const}$, $V = \text{const}$, $\mu = \text{const}$ мы будем называть *системами типа* II.

Наконец, можно представить себе систему, у которой флуктуирует помимо энергии объем, а число частиц остается неизменным (система заключена в сосуд с непроницаемыми для частиц, теплопроводящими стенками, закрытый невесомым, скользящим без трения поршнем). При этом, очевидно, должны быть одинаковыми давления в системе и в среде и мы имеем условие $P = \text{const}$. Системы с $T = \text{const}$, $N = \text{const}$ и $P = \text{const}$ будем называть *системами типа* III.

Мы выведем теперь статистическое распределение для системы самого общего типа, в которой может флуктуировать помимо энергии и число частиц и объем — *система типа* IV, а распределение для систем типа I, II и III получим затем как частные случаи.

Рассуждение, которое мы приведем, в математическом отношении весьма напоминает вывод распределения Максвелла—Больцмана методом ящиков и ячеек, но принципиальные его основы радикально отличны.

Мы будем рассматривать квантовомеханические системы с квантованными значениями энергии. Будем, кроме того, для упрощения обозначений считать, что объем системы $V$ (так же как и число частиц $N$ и энергия $E$) принимает квантованные дискретные значения — переход от суммирования по объему к интегрированию мы проведем в конце вывода.

Вводя понятие плотности вероятности для канонического распределения Гиббса, мы рассматривали множество экземпляров одной и той же системы с одинаковыми числами частиц и объемами

(канонический ансамбль Гиббса). Рассмотрим теперь более широкий ансамбль, состоящий из экземпляров одной и той же физической (макроскопической) системы, отличающихся друг от друга не только мгновенными состояниями (фазовыми траекториями), но и числом частиц $N$ и объемом $V$. Энергия каждого экземпляра зависит от полного набора квантовых чисел, определяющих состояние системы, и параметрически от числа частиц в системе и ее объема. Обозначая полный набор квантовых чисел одним символом $i$, имеем $E = E(i \mid N, V)$. Полное число экземпляров в ансамбле $L$ будем считать весьма большим ($L \to \infty$). Ансамбль, в котором меняется от экземпляра к экземпляру только микросостояние и число частиц, а объем всех экземпляров одинаков, принято называть *большим каноническим ансамблем Гиббса*. Ансамбль, в котором переменными являются микросостояние и объем, а число частиц во всех элементах одинаково, будем называть *расширенным ансамблем Гиббса*.

Обозначим через $n(N, V, E\ (i \mid N, V))$ число экземпляров ансамбля, для которых число частиц, объем и энергия принимают заданные значения $N$, $V$, $E\ (i \mid N, V)$. Принципиальная логическая основа вывода, который мы излагаем ниже, заключается в следующем. Заменим мысленно взаимодействие системы с термостатом, приводящее к изменениям энергии, числа частиц и объема системы, взаимодействием экземпляров ансамбля друг с другом (благодаря огромному числу экземпляров ансамбля возможность такой замены представляется весьма правдоподобной) и будем рассматривать «газ» экземпляров в Г-пространстве. При этом состояния с фиксированными $N$, $V$ и $E(i \mid N, V)$ будут играть такую же роль, как ячейки в методе Больцмана, а числа экземпляров $n(N, V, E\ (i \mid N, V))$ — роль чисел молекул в ячейках. (Очевидно, что понятие «ящика» в этой задаче отсутствует — имеется лишь один «ящик», включающий все возможные состояния «газа» экземпляров.)

Число способов, которым может быть осуществлено распределение экземпляров ансамбля по «ячейкам», равно

$$W = \frac{L!}{\prod\limits_{i, N, V} n(N, V, E\ (i \mid N, V))!} \tag{47.1}$$

(мы считаем экземпляры ансамбля различимыми, ибо речь идет не о микрочастицах, подчиненных квантовомеханическому принципу неразличимости, а о макроскопических экземплярах, с разными энергиями, числами частиц, объемами).

Далее, мы будем считать, что для «газа» экземпляров имеет место микроканоническое распределение Гиббса (так же как в предыдущем параграфе мы считали, что термостат и среда вместе образуют замкнутую систему.) Поэтому помимо полного числа экземпляров $L$ мы будем считать фиксированными полное число частиц

во всех экземплярах $\tilde{N}$, полный объем всех экземпляров $\tilde{V}$ и полную энергию всех экземпляров $\tilde{E}$. Имеем тогда

$$\sum_N \sum_V \sum_i n(N,\ V,\ E(i\,|\,N,\ V)) = L \tag{47.2}$$

— условие, фиксирующее полное число экземпляров в ансамбле,

$$\sum_N \sum_V \sum_i N n(N,\ V,\ E(i\,|\,N,\ V)) = \tilde{N} \tag{47.3}$$

— условие, фиксирующее полное число частиц в ансамбле,

$$\sum_N \sum_V \sum_i V n(N,\ V,\ E(i\,|\,N,\ V)) = \tilde{V} \tag{47.4}$$

— условие, фиксирующее полный объем ансамбля,

$$\sum_N \sum_V \sum_i E(i\,|\,N,\ V)\, n(N,\ V,\ E(i\,|\,N,\ V)) = \tilde{E} \tag{47.5}$$

— условие, фиксирующее полную энергию ансамбля.

Основной физический постулат, на котором основан весь дальнейший вывод, заключается в том, что наиболее вероятное состояние реальной системы (одного экземпляра ансамбля), в котором она проводит подавляющую часть времени, можно отождествить с чаще всего встречающимся распределением экземпляров ансамбля. В соответствии с этим постулатом мы должны исследовать на максимум выражение (47.1) (фактически удобнее это сделать для выражения $\sigma = \ln W$) с учетом дополнительных условий (47.2) —(47.5). Используя метод множителей Лагранжа и применяя формулу Стирлинга, мы ищем максимум выражения

$$\sigma + \alpha\tilde{N} - \gamma\tilde{V} - \beta\tilde{E} + (\delta + 1)L,$$

где

$$\sigma = \ln W = L \ln L - \sum_{N,\,V,\,i} n(N, V, E(i\,|\,N, V)) \ln n(N, V, E(i\,|\,N,\ V)).$$

Дифференцируя числа $n$ как независимые и приравнивая нулю первый дифференциал

$$\sigma + \alpha\tilde{N} - \gamma\tilde{V} - \beta\tilde{E} + (\delta + 1)L,$$

получим

$$\ln n + \gamma V + \beta E - \alpha N - \delta = 0,$$

откуда находим

$$n = e^{\delta + \alpha N - \gamma V - \beta E(i\,|\,N,\ V)}. \tag{47.6}$$

Множитель Лагранжа $\delta$ находится из (47.2)

$$e^{\delta} = \frac{L}{\sum\limits_{N,\,V,\,i} e^{\alpha N - \gamma V - \beta E(i\,|\,N,\ V)}}, \tag{47.7}$$

и мы получаем

$$n = L\frac{e^{\alpha N-\gamma V-\beta E(i\mid N,\ V)}}{Y(\alpha,\ \beta,\ \gamma)}, \tag{47.8}$$

где величина $Y(\alpha,\ \beta,\ \gamma)$, равная

$$Y(\alpha,\ \beta,\ \gamma)=\sum_{i,\ N,\ V} e^{\alpha N-\gamma V-\beta E(i\mid N,\ V)}, \tag{47.9}$$

называется статистической $Y$-суммой. Величины $\alpha$, $\beta$, $\gamma$ должны быть найдены из условий (47.3) — (47.5). Заметим, что в отличие от метода ящиков и ячеек Больцмана в приведенном выводе не возникает никаких трудностей, связанных с применением формулы Стирлинга, так как числа $n(N,\ V,\ E(i\mid N,\ V))$ пропорциональны числу экземпляров ансамбля $L$, которое может считаться сколь угодно большим.

Отношение

$$n/L = W(N,\ V,\ E(i\mid N,\ V))$$

представляет собой вероятность того, что система находится в состоянии с числом частиц $N$, объемом $V$ и энергией $E(i\mid N,\ V)$. Если энергетический уровень $E(i\mid N,\ V)$ вырожден, то вероятность того, что система находится в любом из состояний с числом частиц $N$, объемом $V$ и энергией $E(i\mid N,\ V)$, мы получим, умножая отношение $n/L$ на кратность вырождения $g(i\mid N,\ V)$. Тогда получим

$$W(N,\ V,\ E(i\mid N,\ V))=$$
$$=g(i\mid N,\ V)\frac{e^{\alpha N-\gamma V-\beta E(i\mid N,\ V)}}{\sum\limits_{N,\ V,\ i} g(i\mid N,\ V)\,e^{\alpha N-\gamma V-\beta E(i\mid N,\ V)}}. \tag{47.10}$$

Для нахождения термодинамического смысла параметров $\alpha$, $\beta$, $\gamma$ введем физический постулат, аналогичный принципу Больцмана в теории идеальных газов (§ 33). Мы будем отождествлять выражение

$$\frac{k\ln W}{L}=\frac{k\sigma}{L}$$

с термодинамической энтропией

$$S=\frac{k\sigma}{L}. \tag{47.11}$$

Основаниями для такого отождествления, так же как и в случае идеальных газов, являются, во-первых, аддитивность величин $S$ и $\sigma$, и, во-вторых, то, что величины $S$ и $\sigma$ достигают максимума в наиболее вероятном (равновесном в смысле термодинамики) состоянии. (Необходимость деления на $L$ в формуле (47.11) связана с тем, что мы хотим определить энтропию реальной системы, т. е. отнесенную к одному экземпляру ансамбля.) Подставляя значение $\sigma$ и пользуясь

формулой Стирлинга, имеем

$$S=\frac{k}{L}\ln\left[\frac{L!}{\prod\limits_{N,\,V,\,i} n\,(N,\,V,\,E\,(i\mid N,\,V))!}\right]=$$

$$=\frac{k}{L}\left[L\ln L-\sum_{N,\,V,\,i} n\ln n\right]=-k\sum_{N,\,V,\,i}\frac{n}{L}\ln\frac{n}{L}. \qquad (47.12)$$

Формула (47.12) определяет энтропию произвольного, как равновесного так и неравновесного, состояния системы. В равновесном состоянии, используя формулу (47.8), находим

$$S=k\,[\ln Y\,(\alpha,\ \beta,\ \gamma]-\alpha\bar{N}+\gamma\bar{V}+\beta\bar{E}], \qquad (47.13)$$

где $\bar{N}=\hat{N}/L$, $\bar{V}=\hat{V}/L$, $\bar{E}=\hat{E}/L$ — средние значения числа частиц, объема и энергии системы (мы предпочитаем для единства обозначений не применять в этом параграфе символ $U$ для обозначения внутренней энергии, совпадающей, по определению, со средней энергией. Точно так же величины $\bar{N}$ и $\bar{V}$ представляют собой число частиц $N$ и объем $V$ в термодинамическом смысле).

Рассмотрим теперь, в качестве частных случаев, системы типа I, II и III.

**Система типа I: $T=\text{const}$, $V=\text{const}$, $N=\text{const}$.**

В этом случае суммирование в (47.10) ведется только по набору квантовых чисел $i$, постоянный множитель $e^{\alpha N-\gamma V}$ выносится из-под знака суммы и сокращается с таким же множителем в числителе. Опуская постоянные параметры $N$ и $V$ в выражении для энергии, получим

$$W\,(i)=g\,(i)\frac{e^{-\beta E\,(i)}}{Z\,(\beta)}, \qquad (47.14)$$

где $W(i)$ — есть вероятность того, что энергия системы равна $E(i)$, а статистическая сумма равна

$$Z\,(\beta)=\sum_i g\,(i)\,e^{-\beta E\,(i)}. \qquad (47.15)$$

Выражение для средней энергии $\bar{E}$ имеет вид

$$\bar{E}=\sum_i E\,(i)\,W\,(i)=\frac{\sum\limits_i E\,(i)\,g\,(i)\,e^{-\beta E\,(i)}}{\sum\limits_i g\,(i)\,e^{-\beta E\,(i)}},$$

или

$$\bar{E}=-\frac{\partial}{\partial\beta}\,(\ln Z\,(\beta)). \qquad (47.16)$$

Выражение для энтропии (47.12) принимает для системы типа I следующий вид:

$$S = k\left\{\ln L - \sum_i \frac{g(i)\, e^{-\beta E(i)}}{Z}\,[\ln L - \ln Z - \beta E(i)]\right\}.$$

Выполняя суммирование и пользуясь формулой (47.15), получаем

$$S = k \ln Z(\beta) + k\beta\bar{E}. \tag{47.17}$$

Для нахождения смысла параметра $\beta$ вычислим дифференциал энтропии при постоянных $N$ и $V$ и сравним с термодинамической формулой для $dS$. Дифференцируя (47.17) по $\beta$ и пользуясь формулой (47.16), имеем

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \beta}\right)_{N,V} = k\beta \frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta},$$

откуда

$$(dS)_{N,V} = k\beta\,(d\bar{E})_{N,V}.$$

С другой стороны, в термодинамике (см. § 20)

$$dU = d\bar{E} = T\,dS - P\,d\bar{V} + \mu\,d\bar{N},$$

откуда

$$(dS)_{N,V} = \frac{1}{T}\,d\bar{E}.$$

Сравнивая эти две формулы, получаем

$$\beta = \frac{1}{kT}. \tag{47.18}$$

Найдем теперь термодинамический смысл функции $Z(\beta)$. Из (47.17), подставляя значение $\beta$, имеем

$$k \ln Z(\beta) = S - \frac{\bar{E}}{T} = -\frac{\bar{E} - TS}{T} = -\frac{F(T, N, V)}{T}, \tag{47.19}$$

где $F = \bar{E} - TS$ — свободная энергия системы. Выражение для вероятности (47.14) принимает вид

$$W(i) = g(i)\, e^{\frac{F(T, V, N) - E(i)}{kT}}. \tag{47.20}$$

Формулы (47.14) и (47.20) выражают каноническое распределение Гиббса, полученное нами ранее другим способом. Мы указали явно аргументы свободной энергии ($T$, $V$, $N$), чтобы подчеркнуть, что «собственные» аргументы свободной энергии — это как раз те параметры, которые являются фиксированными для канонического ансамбля Гиббса.

**Система типа II: $T = \text{const}$, $V = \text{const}$, $\mu = \text{const}$.**

Суммирование в (47.9) ведется по $i$ и $N$ и множитель $e^{-\gamma V}$ выпадает из выражения вероятности (47.10). Опуская параметр $V$, мы имеем

$$W(i, N) = g(i, N)\frac{e^{-\beta E(i|N)+\alpha N}}{Q(\alpha, \beta)}, \tag{47.21}$$

где $W(i, N)$ — вероятность того, что система содержит $N$ частиц и имеет энергию $E(i|N)$, а статистическая сумма $Q$ выражается формулой

$$Q(\alpha, \beta) = \sum_{i, N} g(i, N) e^{-\beta E(i|N)+\alpha N}. \tag{47.22}$$

Внутренняя энергия системы равна

$$\bar{E} = \sum_{i, N} E(i|N) W(i, N) = \frac{\sum_{i, N} g(i, N) E(i|N) e^{-\beta E(i|N)+\alpha N}}{Q(\alpha, \beta)}, \tag{47.23}$$

или

$$\bar{E} = -\frac{\partial}{\partial \beta}(\ln Q(\alpha, \beta)), \tag{47.24}$$

а среднее число частиц в системе $\bar{N}$ выражается формулой

$$\bar{N} = \sum_{i, N} NW(i, N) = \frac{\sum_{i, N} g(i, N) N e^{-\beta E(i|N)+\alpha N}}{Q(\alpha, \beta)}, \tag{47.25}$$

или

$$\bar{N} = \frac{\partial}{\partial \alpha}[\ln Q(\alpha, \beta)]. \tag{47.26}$$

Выражение для энтропии $S$ в случае системы типа II имеет вид

$$S = k\left[\ln L - \sum_{i, N} \frac{e^{\alpha N-\beta E(i|N)}}{Q(\alpha, \beta)}(\ln L - \ln Q + \alpha N - \beta E)\right].$$

Выполняя суммирование и пользуясь формулами (47.23) и (47.26), получаем

$$S = k \ln Q(\alpha, \beta) - k\alpha\bar{N} + k\beta\bar{E}. \tag{47.27}$$

Для нахождения термодинамического смысла параметра $\alpha$ найдем дифференциал энтропии при $V = \text{const}$ и сравним с соответствующей термодинамической формулой. Дифференцируя соотношение (47.27) по $\alpha$ (при $\beta = \text{const}$, $V = \text{const}$) и по $\beta$ (при $\alpha = \text{const}$, $V = \text{const}$), имеем, учитывая формулы (47.24) и (47.26),

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \alpha}\right)_{\beta, V} = -k\alpha\frac{\partial \bar{N}}{\partial \alpha} + k\beta\frac{\partial \bar{E}}{\partial \alpha}, \tag{47.28}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \beta}\right)_{\alpha, V} = -k\alpha\frac{\partial \bar{N}}{\partial \beta} + k\beta\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta}. \tag{47.29}$$

Умножая (47.28) на $d\alpha$, (47.29) на $d\beta$ и складывая полученные равенства, получим

$$(dS)_V = -k\alpha\,(d\bar{N})_V + k\beta\,(d\bar{E})_V.$$

Сравнивая с термодинамической формулой

$$(dS)_V = -\frac{\mu}{T}\,(d\bar{N})_V + \frac{1}{T}\,(d\bar{E})_V,$$

находим вновь $\beta = 1/kT$, а

$$\alpha = \mu/kT. \tag{47.30}$$

Подставляя значения $\alpha$ и $\beta$ в (47.27), найдем функцию $k \ln Q\,(\alpha, \beta)$:

$$k \ln Q = S + \frac{\mu\bar{N} - \bar{E}}{T}.$$

В силу термодинамических формул $\mu\bar{N} = \Phi = \bar{E} - TS + p\bar{V}$ и $\Omega = -p\bar{V}$ имеем

$$k \ln Q\,(\alpha, \beta) = -\frac{\Omega\,(T, V, \mu)}{T}, \tag{47.31}$$

$$Q = e^{-\frac{\Omega\,(T, V, \mu)}{kT}}. \tag{47.32}$$

Выражение для вероятности тогда принимает вид

$$W\,(i, N) = e^{\frac{\Omega\,(T, V, \mu) + \mu N - E\,(i\,|\,N)}{kT}}. \tag{47.33}$$

Эта формула выражает большое каноническое распределение Гиббса. Подчеркнем опять, что «собственные» аргументы $\Omega$-потенциала $(T, V, \mu)$ являются как раз теми параметрами, которые фиксированы для большого канонического ансамбля Гиббса.

**Система типа III: $T = \text{const}$, $N = \text{const}$, $P = \text{const}$.**

В этом случае суммирование в (47.9) ведется по $i$ и по объему, и множитель $e^{\alpha N}$ выпадает из распределения. Переходя к непрерывно меняющемуся объему, мы можем записать формулу (47.10) в виде

$$dW\,(i, V) = \frac{e^{-\beta E\,(i\,|\,V) - \gamma V}}{X\,(\beta, \gamma)}\,g\,(i, V)\,dV, \tag{47.34}$$

здесь $dW(i, V)$ есть вероятность того, что объем системы заключен в интервале $(V, V + dV)$ и энергия ее равна $E(i \mid V)$, $g(i, V)\,dV$ — кратность энергетического уровня $E\,(i \mid V)$ для того же интервала объема системы, а статистический интеграл $X(\beta, \gamma)$ выражается формулой

$$X\,(\beta, \gamma) = \int \sum_i e^{-\beta E\,(i\,|\,V) - \gamma V} g\,(i, V)\,dV. \tag{47.35}$$

Средняя энергия по-прежнему выражается формулой

$$\bar{E} = -\frac{\partial}{\partial \beta} [\ln X(\beta, \gamma)], \tag{47.36}$$

а средний объем системы

$$\bar{V} = \int \sum_i V\, dW(i, V) = \frac{\int \sum_i V e^{-\beta E(i|V) - \gamma V} g(i, V)\, dV}{X(\beta, \gamma)}, \tag{47.37}$$

или

$$\bar{V} = -\frac{\partial}{\partial \gamma} [\ln X(\beta, \gamma)]. \tag{47.38}$$

Найдем энтропию для системы типа III:

$$S = k\left[\ln L - \int \sum_i \frac{e^{-\gamma V - \beta E(i|V)}}{X(\beta, \gamma)} [\ln L - \ln X - \gamma V - \beta E]\, g(i, V)\, dV\right].$$

Выполняя суммирование и интегрирование и пользуясь определениями $\bar{E}$ и $\bar{V}$, получим

$$S = k \ln X(\beta, \gamma) + k\gamma \bar{V} + k\beta \bar{E}. \tag{47.39}$$

Для нахождения термодинамического смысла коэффициента $\gamma$ найдем вновь дифференциал $dS$ при постоянном $N$ и сравним с соответствующим выражением в термодинамике. Дифференцируя (47.39) по $\gamma$ и $\beta$ и учитывая (47.36) и (47.38), находим

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \gamma}\right)_{N,\beta} = k\gamma \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial \gamma}\right)_{N,\beta} + k\beta \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \gamma}\right)_{N,\beta},$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \beta}\right)_{N,\gamma} = k\gamma \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial \beta}\right)_{N,\gamma} + k\beta \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta}\right)_{N,\gamma},$$

откуда имеем

$$(dS)_N = k\gamma\, (d\bar{V})_N + k\beta\, (d\bar{E})_N. \tag{47.40}$$

Сравнивая с термодинамической формулой

$$(dS)_N = \frac{P\, d\bar{V}}{T} + \frac{1}{T} d\bar{E}, \tag{47.41}$$

находим вновь $\beta = 1/kT$ и

$$\gamma = \frac{P}{kT}. \tag{47.42}$$

Подставляя значения $\gamma$ и $\beta$ в (47.39), получим

$$k \ln X = S - \frac{P\bar{V} + \bar{E}}{T} = -\frac{\Phi(T, P, N)}{T}, \tag{47.43}$$

$$X = e^{-\frac{\Phi(T, P, N)}{kT}}. \tag{47.44}$$

Таким образом, выражение для вероятности в случае системы типа III запишется в виде

$$dW(i, V) = e^{\frac{\Phi(T, P, N) - PV - E(i|V)}{kT}} g(i, V)\, dV. \qquad (47.45)$$

Эта формула выражает расширенное распределение Гиббса. «Естественные» аргументы термодинамического потенциала ($T$, $P$, $N$) представляют собой как раз те параметры, которые фиксированы в расширенном ансамбле Гиббса.

Рассмотрим, наконец, систему типа IV, которая может обмениваться с термостатом частицами и менять объем, т. е. систему с $T = \text{const}$, $P = \text{const}$, $\mu = \text{const}$. Найдем для этой системы $Y$-сумму. Подставляя в формулу (47.13) значения параметров $\alpha$, $\beta$, $\gamma$, получим

$$k \ln Y = S + \frac{\mu\bar{N} - P\bar{V} - \bar{E}}{T} = 0 \qquad (47.46)$$

(так как $\mu\bar{N} = \Phi = \bar{E} - TS + P\bar{V}$). Поэтому распределение для этого случая имеет вид

$$dW(i, N, V) = e^{\frac{\mu N - PV - E(i|N, V)}{kT}} g(i, N, V)\, dV. \qquad (47.47)$$

Несмотря на то, что мы не будем пользоваться распределением (47.47), мы считаем полезным обратить внимание читателя на следующее кажущееся противоречие.

Мы могли бы получить (из 47.47) следующие формулы для средних значений энергии, числа частиц и объема:

$$\bar{E} = -\left(\frac{\partial Y}{\partial \beta}\right)_{\alpha, \gamma}, \qquad \bar{N} = \left(\frac{\partial Y}{\partial \alpha}\right)_{\beta, \gamma}, \qquad \bar{V} = \left(\frac{\partial Y}{\partial \gamma}\right)_{\alpha, \beta} \qquad (47.47a)$$

Однако, как видно из (47.46), $Y = \text{const} = 1$. Разгадка этого парадокса заключается в том, что условия $T = \text{const}$, $P = \text{const}$, $\mu = \text{const}$ для системы типа IV выполняются не при любых значениях $T$, $P$, $\mu$. Между интенсивными параметрами $T$, $P$, $\mu$ в равновесном состоянии существует зависимость, $\mu = \mu(T, P)$, эквивалентная равенству $Y(\alpha, \beta, \gamma) = 1$. Для применения формул (47.47а) мы должны были бы вычислить $Y$-сумму по формуле (47.9), считая $\alpha$, $\beta$, $\gamma$ произвольными, и использовать соотношение $\mu = \mu(T, P)$ ($Y(\alpha, \beta, \gamma) = 1$) только после вычисления производных в (47.47а).

В заключение приведем результаты, полученные в двух последних параграфах, в некую систему.

Имеются три пары сопряженных переменных ($T$, $S$), ($P$, $V$) и ($\mu$, $N$). Мы рассматриваем поведение системы в условиях, когда фиксировано по одному параметру из каждой пары. Будем рассматривать системы, погруженные в термостат, и считать, что из первой пары переменных фиксирована во всех случаях температура: $T = \text{const}$. Выбирая по-разному фиксированные параметры во второй

($P$, $V$) и третьей ($\mu$, $N$) паре, мы, естественным образом, приходим к системам типа I, II, III и IV.

Приведем сводку основных формул для каждого из этих случаев.

Система типа I: $T = \text{const}$, $N = \text{const}$, $V = \text{const}$.

$$W(i) = \frac{e^{-E(i)/kT}}{Z}\, g(i) = e^{\frac{F(T, V, N) - E(i)}{kT}}\, g(i),$$

$$Z = \sum_i g(i)\, e^{-E(i)/kT} = e^{-\frac{F(T, V, N)}{kT}}, \qquad (47.48)$$

$$\bar{E} = -\frac{\partial}{\partial \beta}(\ln Z) = kT^2 \frac{\partial}{\partial T}(\ln Z).$$

Система типа II: $T = \text{const}$, $\mu = \text{const}$, $V = \text{const}$.

$$W(i, N) = \frac{e^{\frac{\mu N - E(i \mid N)}{kT}}\, g(i \mid N)}{Q} = e^{\frac{\Omega(T, V, \mu) + \mu N - E(i \mid N)}{kT}}\, g(i, N),$$

$$Q = \sum_{i, N} e^{\frac{\mu N - E(i \mid N)}{kT}}\, g(i, N) = e^{-\frac{\Omega(T, V, \mu)}{kT}}, \qquad (47.49)$$

$$\bar{E} = kT^2 \frac{\partial}{\partial T}(\ln Q)_{\mu/T},$$

$$\bar{N} = \frac{\partial}{\partial \alpha}(\ln Q)_{\beta} = kT \frac{\partial}{\partial \mu}(\ln Q)_T.$$

Система типа III: $T = \text{const}$, $N = \text{const}$, $P = \text{const}$.

$$dW(i, V) = \frac{e^{-\frac{PV + E(i \mid V)}{kT}}}{X}\, g(i, V)\, dV =$$

$$= e^{\frac{\Phi(T, P, N) - PV - E(i \mid V)}{kT}}\, g(i, V)\, dV,$$

$$X = \int \sum_i e^{\frac{-PV - E(i \mid V)}{kT}}\, g(i, V)\, dV = e^{-\frac{\Phi(T, P, N)}{kT}}, \qquad (47.50)$$

$$\bar{E} = kT^2 \frac{\partial}{\partial T}(\ln X)_{P/T},$$

$$\bar{V} = -\frac{\partial}{\partial \gamma}(\ln X)_{\beta} = -kT \frac{\partial}{\partial P}(\ln X)_T.$$

Система типа IV: $T = \text{const}$, $\mu = \text{const}$, $P = \text{const}$.

$$dW(i, N, V) = e^{\frac{\mu N - PV - E(i \mid N, V)}{kT}}\, g(i, N, V)\, dV. \qquad (47.51)$$

Мы обращаем внимание читателя на то, что если пренебречь флуктуациями числа частиц и объема и заменить $N$ на $\bar{N}$ и $V$ на $\bar{V}$, то в показателе экспоненты во всех четырех распределениях перед слагаемым $-E$ стоит свободная энергия, выраженная в разных

переменных. Это вытекает непосредственно из термодинамических формул $F = \Omega + \mu\bar{N} = \Phi - P\bar{V}$. Следовательно, если нас не интересуют флуктуации числа частиц и объема, то четыре распределения становятся эквивалентными и выбор того или иного распределения для решения какой-либо конкретной задачи определяется исключительно соображениями математического удобства.

Следует при этом указать, что распределения по энергиям, по объемам и по числам частиц для систем типов II, III и IV имеют весьма острый максимум, так же как и распределение по энергиям для системы типа I (см. предыдущий параграф). Поэтому вероятности больших флуктуаций числа частиц $N$ и объема $V$ крайне малы. Тем самым эквивалентность всех рассматриваемых распределений становится еще более очевидной.

Мы могли бы в паре сопряженных переменных ($T$, $S$) фиксировать не температуру, а энтропию, т. е. рассматривать систему, погруженную не в термостат, а в адиабат. При этом опять возникает четыре возможности фиксирования двух параметров из пар ($P$, $V$) и ($\mu$, $N$). Однако практически является полезным только случай, когда $S$, $V$ и $N$ постоянны. Физически такая система должна мыслиться заключенной в сосуд с теплоизолирующими ($S$ = const), неподвижными ($V$ = const) и непроницаемыми для частиц ($N$ = = const) стенками. В этой ситуации система является полностью изолированной от окружающей среды и энергия ее неизменной. При этом мы получаем микроканоническое распределение Гиббса

$$\rho(E_i, N, V) = \Lambda\delta(E_i - \tilde{E})\,\delta(V - \tilde{V})\,\delta_{N,\tilde{N}}. \tag{47.52}$$

Обсудим теперь вопрос о переходе к классическому описанию с непрерывно меняющейся энергией. Этот переход должен совершаться с помощью замены величин $g(i)$, $g(i, N)$, $g(i, V)$ величиной $d\Gamma_N/h^{3N}N!$, где $d\Gamma_N = \prod_{i=1}^{3N} dp_i\,dq_i$. При этом суммирование по $i$ в формулах для $Z(\beta)$, $Q(\alpha, \beta)$, $X(\beta, \gamma)$ перейдет, очевидным образом, в интегрирование по $d\Gamma_N$, и мы получим

$$Z = \frac{1}{h^{3N}N!}\int e^{-\frac{E(p,q)}{kT}}\,d\Gamma_N, \tag{47.53}$$

$$Q = \sum_N \frac{e^{\mu N/kT}}{h^{3N}N!}\int e^{-\frac{E(p,q\,|\,N)}{kT}}\,d\Gamma_N, \tag{47.54}$$

$$X = \int dV \frac{e^{-PV/kT}}{h^{3N}N!}\int e^{-\frac{E(p,q\,|\,V)}{kT}}\,d\Gamma_N \tag{47.55}$$

(в формуле (47.55) энергия $E(p, q \mid V)$ и пределы интегрирования во внутреннем интеграле зависят в общем случае от $V$). Появление

в знаменателях этих выражений множителя $N!$ мотивируется при этом следующим образом. В силу квантовомеханического принципа неразличимости частиц (симметричность или антисимметричность волновых функций) состояния, отличающиеся перестановками частиц друг с другом, должны рассматриваться как одно и то же состояние. Суммирование по энергетическим уровням в выражениях для $Z$, $Q$, $X$ это автоматически учитывает. Однако при переходе к интегрированию по Г-пространству мы либо должны интегрировать не по всему Г-пространству (точки Г-пространства, отличающиеся перестановкой координат и импульсов молекул друг с другом, не должны учитываться как различные точки), либо если мы интегрируем по всем значениям $p_i$, $q_i$ независимо друг от друга, вносимая при этом ошибка должна компенсироваться делением на полное число перестановок $N$ молекул равное $N!$.

Отметим, что несмотря на внешнее сходство и несомненно имеющуюся глубокую связь этого приема с искусственным приемом Гиббса в теории идеального газа (§ 34), между ними существует принципиальное различие. Прием Гиббса применялся в рамках распределения Максвелла — Больцмана, основанного на неверной гипотезе о различимости частиц и имеющего смысл лишь как предельный случай правильных формул Ферми—Дирака и Бозе — Эйнштейна. Как мы уже подчеркивали, этот прием логически несостоятелен.

В противоположность этому, прием, описанный в этом параграфе, вообще не опирается ни на какие физические гипотезы и применяется в рамках точных статистических распределений (канонического, большого канонического и т. д.). Он представляет собой чисто математический прием, позволяющий проще вычислить интегралы по Г-пространству, не выделяя в нем физически эквивалентные области. Следует указать, что для системы типа I и III, для которых $N = \text{const}$, множитель $1/N!$ является постоянным и его наличие не играет важной роли. Однако для систем типа II и IV этот множитель становится существенно важным и не может быть опущен.

## § 48. Вывод распределений Бозе — Эйнштейна, Ферми — Дирака и Максвелла — Больцмана с помощью большого канонического ансамбля

В этом параграфе мы приведем вывод распределений Бозе — Эйнштейна, Ферми—Дирака и Максвелла—Больцмана для идеальных газов, не основанный на предположении $g_i \gg 1$.

Вычислим для этой цели $Q$-сумму состояний идеального газа. Согласно формулам (47.49)

$$Q = \sum_{N,\, i} e^{\frac{\mu N - E(i\,|\,N)}{kT}}\, g(i,\, N). \tag{48.1}$$

Пусть $\varepsilon_k$ — возможные значения энергии одной частицы газа. Полная энергия идеального газа $E$ и полное число частиц $N$ могут быть записаны в виде

$$E = \sum_k{}^{*} n_k \varepsilon_k, \qquad N = \sum_k{}^{*} n_k, \tag{48.2}$$

где символом $\sum_k{}^{*}$ мы обозначаем суммирование не по энергетическим уровням, а по различным состояниям частицы, так что если энергетический уровень $\varepsilon_k$ вырожден с кратностью вырождения $g_k$, то в первой сумме (48.2) член, содержащий $\varepsilon_k$, повторяется $g_k$ раз ($\varepsilon_k = \varepsilon_{k+1} = \ldots = \varepsilon_{k+g_k}$).

Таким образом, роль параметра $i$ в формуле (48.1) выполняет набор чисел $n_k$ для всех состояний, $i \to \{n_1, n_2, \ldots\}$. Кратность вырождения для всего газа $g(i, N)$ в формуле (48.1) для неразличимых частиц следует положить равной единице, так как задание всех чисел $n_k$ однозначно определяет состояние газа. Следовательно,

$$Q = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{n_1+n_2+\ldots=N} e^{\frac{\mu N - E}{kT}} = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{n_1+n_2+\ldots=N} e^{\frac{\mu(n_1+n_2+\ldots)-(\varepsilon_1 n_1+\varepsilon_2 n_2+\ldots)}{kT}}. \tag{48.3}$$

Заметим, что благодаря суммированию по $N$ в это выражение входят всевозможные наборы чисел $n_i$, с любыми значениями $n_1 + n_2 + \ldots$, и $Q$-сумма может быть переписана в виде

$$Q = \sum_{n_1} \sum_{n_2} \ldots e^{\frac{\mu-\varepsilon_1}{kT} n_1} e^{\frac{\mu-\varepsilon_2}{kT} n_2} \ldots \tag{48.4}$$

Читатель легко может убедиться в том, что каждый член суммы (48.3) входит (один раз) в сумму (48.4) и, наоборот, каждый член суммы (48.4) входит (один раз) в выражение (48.3), так что эти выражения эквивалентны. Наконец, выражение (48.4) может быть переписано в виде произведения по всем уровням

$$Q = \prod_i \sum_{n_i} e^{\frac{\mu-\varepsilon_i}{kT} n_i}. \tag{48.5}$$

Рассмотрим теперь раздельно случай газа бозонов и газа фермионов.

В случае системы бозонов числа $n_i$ могут принимать все значения $n_i = 0, 1, 2, \ldots$, и суммируя геометрическую прогрессию, получим

$$\sum_{n_i=0}^{\infty} \left(e^{\frac{\mu-\varepsilon_i}{kT}}\right)^{n_i} = \frac{1}{1 - e^{\frac{\mu-\varepsilon_i}{kT}}},$$

откуда

$$Q=\prod_i \frac{1}{1-e^{\frac{\mu-\varepsilon_i}{kT}}}. \tag{48.6}$$

В случае системы фермионов числа $n_i$ принимают только два значения $n_i = 0,1$, и мы имеем

$$Q=\prod_i \left(1+e^{\frac{\mu-\varepsilon_i}{kT}}\right). \tag{48.7}$$

Так как $\Omega$-потенциал газа определяется по формуле $\Omega = -kT \ln Q$, то мы получаем

$$\Omega=\pm kT \sum_i \ln\left(1\mp e^{(\mu-\varepsilon_i)/kT}\right) \tag{48.8}$$

в случае газа бозонов (верхние знаки) и газа фермионов (нижние знаки), т. е. формулу (36.10), полученную для бозонов и фермионов в § 36.

Дифференцируя $\Omega$ по химическому потенциалу, находим

$$N=-\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right)_{T,V}=\sum_i \frac{1}{e^{(\varepsilon_i-\mu)/kT}\mp 1}$$

или в случае, если $g_i$ уровней сливаются в один:

$$N=\sum_i \frac{g_i}{e^{(\varepsilon_i-\mu)/kT}\mp 1}.$$

Для парциальных чисел заполнения $N_i$ имеем отсюда

$$N_i=\frac{g_i}{e^{(\varepsilon_i-\mu)/kT}\mp 1},$$

т. е. основные формулы распределений Бозе—Эйнштейна и Ферми—Дирака соответственно.

Для классических (различимых) частиц кратности вырождения $g(k, N)$ уже не могут считаться равными единице. Так как $N$ различимых частиц можно разбить на группы по $n_k$ частиц $N!/\prod_k n_k!$ способами, то

$$Q=\sum_{N=0}^{\infty} N! \sum_{n_1+n_2+\ldots=N} \frac{e^{[\mu(n_1+n_2+\ldots)-(\varepsilon_1 n_1+\varepsilon_2 n_2+\ldots)]/kT}}{n_1!\, n_2!\ldots} \tag{48.9}$$

и, из-за наличия множителя $N!$, суммирование в (48.9) не сводится к независимому суммированию по числам $n_k$. Воспользуемся приемом Гиббса (§ 34), согласно которому состояния, отличающиеся

только перестановками частиц, должны считаться тождественными, и поделим каждый член суммы в (48.9) на $N!$. Тогда получим

$$Q = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{n_1+n_2+\ldots=N} \frac{e^{[\mu(n_1+n_2+\ldots)-(\varepsilon_1 n_1+\varepsilon_2 n_2+\ldots)]/kT}}{n_1!\, n_2! \ldots} =$$

$$= \prod_i \sum_{n_i=0}^{\infty} \frac{(e^{(\mu-\varepsilon_i)/kT})^{n_i}}{n_i!} = \prod_i \exp\,(e^{(\mu-\varepsilon_i)/kT}), \qquad (48.10)$$

откуда имеем

$$\Omega = -kT \ln Q = -kT \sum_i e^{(\mu-\varepsilon_i)/kT}, \qquad (48.11)$$

$$N = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = \sum_i e^{(\mu-\varepsilon_i)/kT} \qquad (48.12)$$

или для $g_i$-кратных уровней

$$N = \sum_i g_i e^{(\mu-\varepsilon_i)/kT}.$$

Для парциальных чисел заполнения $N_i$ имеем

$$N_i = g_i e^{(\mu-\varepsilon_i)/kT},$$

т. е. формулу распределения Максвелла—Больцмана.

ГЛАВА V

# ТЕОРИЯ ФЛУКТУАЦИЙ

## § 49. Флуктуации в системах типа I, II, III

Различие между статистической и чисто термодинамической трактовкой наиболее наглядным образом проявляется в существовании флуктуационных процессов. Реальное наблюдение флуктуаций, т. е. самопроизвольных переходов из более вероятных в менее вероятные состояния, свидетельствуют о недостаточной общности чисто термодинамической концепции равновесного состояния и явилось в свое время подтверждением атомно-молекулярного учения. Как мы упоминали уже в § 33, в макроскопической системе только очень малые флуктуации обладают заметной вероятностью, однако в системе с небольшим числом степеней свободы возможны и флуктуации большого масштаба, в связи с чем применение термодинамических законов в таких системах становится, вообще, незаконным.

В подавляющем большинстве конкретных задач нам достаточно характеризовать флуктуационные процессы того или иного типа с помощью так называемой *средней квадратичной флуктуации* (*дисперсии*) некоторой физической величины $L$, определяемой формулой

$$(\mathrm{D}L)^2 = \overline{(L-\bar{L})^2} = \bar{L}^2 - (\bar{L})^2, \tag{49.1}$$

и относительной флуктуации

$$\delta L = \frac{\mathrm{D}L}{\bar{L}}. \tag{49.2}$$

Займемся вычислением флуктуаций основных термодинамических величин в системах типа I, II и III.

Для системы типа I ($T$, $N$, $V$ = const) имеем

$$\bar{E} = U = -\frac{\partial}{\partial \beta}(\ln Z(\beta))$$

и

$$\bar{E}^2 = \frac{\sum_i E_i^2 e^{-\beta E(i)} g(i)}{Z(\beta)} = \frac{\frac{d^2 Z}{d\beta^2}}{Z(\beta)}, \tag{49.3}$$

откуда находим

$$(\mathrm{D}E)^2 = \frac{d^2}{d\beta^2}(\ln Z(\beta)) = -\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta}. \tag{49.4}$$

Переходя к переменной $T = 1/k\beta$, получим

$$(\mathrm{D}E)^2 = kT^2\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right)_V = kT^2 C_V. \tag{49.5}$$

Обсудим некоторые частные случаи формулы (49.5).

В случае идеального газа $\bar{E} = (l/2)NkT$, $C_V = (l/2)Nk$ и, следовательно,

$$\mathrm{D}E = kT\sqrt{\frac{l}{2}N}, \tag{49.6}$$

и относительная флуктуация $\delta E$ равна

$$\delta E = \frac{\mathrm{D}E}{\bar{E}} = \sqrt{\frac{2}{lN}} \tag{49.7}$$

и очень мала для макроскопических систем.

Для случая кристалла при $T \ll \Theta$ имеем (см. § 38)

$$\bar{E} = U = \frac{3\pi^4 NkT^4}{5\Theta^3}, \qquad C_V = \frac{12\pi^4 NkT^3}{5\Theta^3}, \tag{49.8}$$

откуда для дисперсии и относительной флуктуации находим выражения

$$\mathrm{D}E = 2\pi^2 k\left(\frac{3N}{5\Theta^3}\right)^{1/2} T^{5/2}, \tag{49.9}$$

$$\delta E = \left(\frac{20}{3\pi^4}\right)^{1/2}\left(\frac{\Theta}{T}\right)^{3/2}\frac{1}{\sqrt{N}}. \tag{49.10}$$

Относительная флуктуация энергии убывает с ростом числа частиц по обычному закону $\sim N^{-1/2}$, однако по мере убывания температуры она растет и может стать весьма значительной. Физическое объяснение этого факта заключается в том, что с уменьшением температуры убывает эффективное число степеней свободы («вымерзание» колебаний, см. §§ 52, 54) и вследствие этого флуктуации в системе с небольшим числом степеней свободы, как всегда, становятся существенными.

Отметим, наконец, что флуктуации энергии становятся весьма большими в изотермических системах ($C_V \to \infty$), например, в системе жидкость — насыщенный пар при неизменном давлении (кипение). В связи с этим весь процесс кипения имеет неупорядоченный, флуктуационный характер.

Вычислим флуктуации в системе типа III ($T$, $N$, $P$ = const): $X$-сумма состояний имеет вид

$$X(\beta, \gamma) = \int \sum_i dV e^{-\gamma V - \beta E(i\,|\,V)}\, g(i, V).$$

Средняя энергия и средний объем равны

$$\bar{E} = -\frac{\partial}{\partial \beta} (\ln X(\beta, \gamma))_\gamma, \qquad \bar{V} = -\frac{\partial}{\partial \gamma} (\ln X(\beta, \gamma))_\beta. \quad (49.11)$$

Дисперсия энергии и дисперсия объема могут быть вычислены так же, как и для системы I, и оказываются равными

$$(\mathrm{D}E)^2 = -\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta}\right)_\gamma = kT^2 \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right)_\gamma, \quad (49.12)$$

$$(\mathrm{D}V)^2 = -\left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial \gamma}\right)_\beta = -kT \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial P}\right)_T. \quad (49.13)$$

Вычислим производную $(\partial \bar{E}/\partial T)_\gamma$. Перейдем в якобиане $\partial(\bar{E}, \gamma)/\partial(T, \gamma)$ к переменным $(T, V)$ для того, чтобы выделить теплоемкость $(\partial \bar{E}/\partial T)_V = C_V$. Имеем

$$\frac{\partial(\bar{E}, \gamma)}{\partial(T, \gamma)} = \frac{\partial(\bar{E}, \gamma)}{\partial(T, V)} \frac{\partial(T, V)}{\partial(T, \gamma)} = \frac{(\partial \bar{E}/\partial T)_V (\partial \gamma/\partial V)_T - (\partial \bar{E}/\partial V)_T (\partial \gamma/\partial T)_V}{(\partial \gamma/\partial V)_T} =$$

$$= C_V - (\partial \bar{E}/\partial V)_T \frac{\partial(\gamma, V)/\partial(T, V)}{\partial(\gamma, T)/\partial(V, T)}.$$

Перейдем во втором слагаемом правой части к переменным $(T, P)$, от которых зависит величина $\gamma = P/kT$:

$$\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right)_\gamma = C_V + \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \bar{V}}\right)_T \frac{\partial(\gamma, V)/\partial(P, T)}{\partial(\gamma, T)/\partial(P, T)}.$$

Вычисление множителя при $(\partial \bar{E}/\partial \bar{V})_T$ приводит окончательно к результату

$$\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right)_\gamma = C_V + \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \bar{V}}\right)_T \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + \frac{P}{T}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T\right],$$

откуда для дисперсии энергии находим

$$(\mathrm{D}E)^2 = kT^2 \left[C_V + \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \bar{V}}\right)_T \left(\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + \frac{P}{T}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T\right)\right]. \quad (49.14)$$

Производная $(\partial \bar{E}/\partial V)_T$ была нами в свое время вычислена:

$$\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial V}\right)_T = -P + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V.$$

В частности, для идеального газа $(\partial \bar{E}/\partial V)_T = 0$, следовательно, дисперсия энергии равна $(\mathrm{D}E)^2 = kT^2 C_V$ так же, как и для системы типа I. Этот результат естествен, так как для идеального газа $\gamma = P/kT = R/kV$ и условие $\gamma = \text{const}$ эквивалентно $V = \text{const}$.

Пользуясь формулой (49.13), мы можем получить выражение для флуктуации плотности $\rho = m/V$. Имеем

$$\mathrm{D}\rho = -\frac{m}{V^2}\mathrm{D}V = -\rho\frac{\mathrm{D}V}{V},$$

откуда

$$(\mathrm{D}p)^2 = -\frac{p^2 kT}{V^2}\left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial \bar{p}}\right)_T. \tag{49.15}$$

В случае системы типа II ($T$, $V$, $\mu$ = const) аналогичные выкладки приводят к следующим формулам для дисперсии энергии и числа частиц:

$$(\mathrm{D}E)^2 = -\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta}\right)_\alpha, \tag{49.16}$$

$$(\mathrm{D}N)^2 = \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \alpha}\right)_\beta. \tag{49.17}$$

Перейдем от переменных $\beta = 1/kT$, $\alpha = \mu/kT$ к переменным ($T$, $\mu$). Имеем

$$\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \beta}\right)_\alpha = \frac{\partial(\bar{E}, \alpha)/\partial(T, \mu)}{\partial(\beta, \alpha)/\partial(T, \mu)} = \frac{(\partial \bar{E}/\partial T)_\mu (\partial \alpha/\partial \mu)_T - (\partial \bar{E}/\partial \mu)_T (\partial \alpha/\partial T)_\mu}{(\partial \beta/\partial T)_\mu (\partial \alpha/\partial \mu)_T} =$$

$$= -kT^2\left[\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right)_\mu + \frac{\mu}{T}\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial \mu}\right)_T\right]; \quad \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \alpha}\right)_\beta = kT\left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu}\right)_T. \tag{49.18}$$

Для того, чтобы выразить $(\mathrm{D}E)^2$ и $(\mathrm{D}N)^2$ через легко измеримые величины, следовало бы преобразовать производные $(\partial \bar{E}/\partial T)_\mu$, $(\partial \bar{E}/\partial \mu)_T$, $(\partial \bar{N}/\partial \mu)_T$ так, чтобы химический потенциал был из них исключен. Однако мы опускаем эти вычисления ввиду их громоздкости.

## § 50. Формула Эйнштейна для вероятности флуктуаций

Будем исходить из условия нормировки для ансамбля, в котором флуктуирует и энергия, и число частиц, и объем (система типа IV), и выведем формулу для вероятности произвольной флуктуации (формула Эйнштейна). Запишем условие нормировки

$$\sum_{i,\,N,\,V} g(i, N, V)\, e^{[\mu N - pV - E(i\,|\,N,\,V)]/kT} = 1. \tag{50.1}$$

Функция, стоящая под знаком суммы, имеет чрезвычайно резкий максимум в точке $E = \bar{E}$, $N = \bar{N}$, $V = \bar{V}$ (отличием средних значений $\bar{E}$, $\bar{N}$, $\bar{V}$ от наиболее вероятных значений $E_{\text{вер}}$, $N_{\text{вер}}$, $V_{\text{вер}}$ в макроскопической системе можно пренебречь). Это позволяет вынести в выражении (50.1) экспоненциальный множитель в точке $E = \bar{E}$, $N = \bar{N}$, $V = \bar{V}$ за знак суммы и ограничиться при суммировании только значениями $N$, $V$ и $E(i\,|\,N, V)$, близкими к точке максимума. Величина области суммирования определяется при этом практически однозначно, благодаря крайне быстрому спаданию суммируемой функции при удалении от точки максимума.

Формула (50.1) принимает при этом вид

$$e^{(\mu\bar{N}-P\bar{V}-\bar{E})/kT}\sum_{i,N,V}^{*} g(i,N,V)=e^{-S/k}\mathscr{N}^{*}=1. \qquad (50.2)$$

Мы воспользовались здесь термодинамической формулой

$$\mu\bar{N}-P\bar{V}-\bar{E}=\Phi-P\bar{V}-\bar{E}=-TS,$$

где $S$ — энтропия равновесного состояния, а через $\mathscr{N}^{*}$ мы обозначили число микросостояний, соответствующих макроскопическому равновесному состоянию $\mathscr{N}^{*}=\sum_{i,N,V}^{*} g(i,N,V)$, где символ $\sum_{i,N,V}^{*}$ означает суммирование по микросостояниям, близким к наиболее вероятному микросостоянию.

Из (50.2) следует, что

$$\mathscr{N}^{*}=e^{S/k}. \qquad (50.3)$$

Пусть в системе, взаимодействующей с термостатом, произошла самая общая флуктуация энергии, числа частиц и объема. Мы можем себе представить, что система при этом искусственно приведена в равновесное состояние (с измененными энергией, числом частиц и объемом) благодаря тому, что мы изолировали ее от термостата, поместив ее в сосуд с теплоизолирующими, неподвижными и непроницаемыми для частиц стенками. Тогда формула (50.3) может быть записана и для нового состояния системы

$$\mathscr{N}^{*\prime}=e^{S'/k},$$

где $S'$ — энтропия системы в состоянии флуктуации, а $\mathscr{N}^{*\prime}$ — число микросостояний, соответствующих новому макроскопическому состоянию. Очевидно, вероятность флуктуации $W$ должна быть определена как отношение $\mathscr{N}^{*\prime}$ к $\mathscr{N}^{*}$, и мы получим *формулу Эйнштейна*

$$W=\frac{\mathscr{N}^{*\prime}}{\mathscr{N}^{*}},$$

или

$$W=e^{(S'-S)/k}. \qquad (50.4)$$

## § 51. Флуктуации в фотонном газе. Флуктуации в газе бозонов и фермионов

В 1909 году в статье «К современному состоянию проблемы излучения» А. Эйнштейн рассмотрел флуктуации энергии равновесного излучения и высказал в связи с этим весьма глубокие соображения о природе излучения. Мы познакомимся здесь с содержанием этой работы.

Будем вначале рассматривать излучение чисто классически как систему стоячих электромагнитных волн. Флуктуации плотности

энергии происходят вследствие интерференции этих волн, благодаря которой мгновенное значение плотности энергии поля в данной точке может быть то больше, то меньше. Согласно известной электродинамической формуле плотность энергии поля в точке $\boldsymbol{r}$ в момент времени $t$ равна

$$u(t) = \frac{1}{8\pi}\left(\mathscr{E}^2(\boldsymbol{r}, t) + \mathscr{H}^2(\boldsymbol{r}, t)\right), \tag{51.1}$$

где $\mathscr{E}(\boldsymbol{r}, t)$ и $\mathscr{H}(\boldsymbol{r}, t)$ — напряженности электрического и магнитного полей, которые представляют собой суперпозиции большого числа монохроматических волн с разными частотами, направлениями поляризации и случайно распределенными начальными фазами. Благодаря некогерентности этих волн (интерференционные члены исчезают при усреднении по фазам) средняя энергия поля пропорциональна среднему квадрату амплитуды волн, в то время как квадрат дисперсии пропорционален среднему значению четвертой степени амплитуды. Вследствие этого квадрат дисперсии пропорционален квадрату средней энергии поля. Точное количественное рассмотрение (которое мы не приводим ввиду его громоздкости) позволяет найти и коэффициент пропорциональности. Введем в рассмотрение среднюю энергию излучения $dE(\nu)$ в единице объема и в интервале частот $(\nu, \nu + d\nu)$. Можно показать, что формула, связывающая $\mathrm{D}\,dE(\nu)$ и $dE(\nu)$, имеет вид

$$(\mathrm{D}\,dE(\nu))^2 = \frac{(dE(\nu))^2}{dn(\nu)}, \tag{51.2}$$

где

$$dn(\nu) = \frac{8\pi\nu^2\,d\nu}{c^3} \tag{51.3}$$

— число волн (на единицу объема) с частотами в интервале $(\nu, \nu + d\nu)$. Эту формулу можно получить из общей формулы для дисперсии энергии (49.5)

$$(\mathrm{D}E)^2 = kT^2\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right)_V, \tag{51.4}$$

если вместо $\bar{E}$ подставить справедливое в волновом пределе выражение для $dE(\nu)$, следующее из закона Релея — Джинса:

$$dE(\nu) = \frac{8\pi kT}{c^3}\nu^2\,d\nu. \tag{51.5}$$

Вычислим теперь $(\mathrm{D}\,dE(\nu))^2$, пользуясь формулой Планка

$$dE(\nu) = \frac{8\pi h}{c^3}\frac{\nu^3\,d\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

и формулой для флуктуации энергии (51.4). Находим

$$(\mathrm{D}\,dE(\nu))^2 = \frac{8\pi h^2}{c^3}\frac{e^{h\nu/kT}\nu^4\,d\nu}{(e^{h\nu/kT} - 1)^2} = h\nu\,dE(\nu) + \frac{[dE(\nu)]^2}{dn(\nu)}. \tag{51.6}$$

Второе слагаемое в (51.6) совпадает с (51.2) и имеет, как мы видели, волновое происхождение: оно представляет собой результат беспорядочной интерференции электромагнитных волн или флуктуацию классического волнового поля. Для того чтобы понять смысл первого слагаемого в (51.6), разделим обе части этого соотношения на $(h\nu)^2$ и введем число квантов в интервале $(\nu, \nu + d\nu)$, обозначив его $dN(\nu) = dE(\nu)/h\nu$. Формула (51.6) принимает вид

$$[\mathrm{D}\, dN(\nu)]^2 = dN(\nu) + \frac{(dN(\nu))^2}{dn(\nu)}. \tag{51.7}$$

Заметим, что отношение второго члена (51.7) (или (51.6)) к первому согласно формуле Планка равно

$$D(\nu) = \frac{dN(\nu)}{dn(\nu)} = \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}, \tag{51.8}$$

где $D(\nu)$ — плотность числа фотонов, и, следовательно, первое слагаемое в (51.7) или (51.6) превалирует над вторым в области $h\nu \gg kT$ (область Вина), а второе слагаемое превалирует над первым в области $h\nu \ll kT$ (область Релея — Джинса). Таким образом, в области Вина мы имеем формулу для флуктуации числа квантов

$$[\mathrm{D}\, dN(\nu)]^2 = dN(\nu), \tag{51.9}$$

совпадающую с формулой (49.16) для флуктуации числа молекул идеального газа.

Итак, мы видим, что в области больших частот $h\nu \gg kT$ и малых интенсивностей света $D(\nu) \ll 1$ излучение ведет себя как идеальный газ независимых друг от друга частиц — световых квантов. Наоборот, в области малых частот $h\nu \ll kT$ и больших интенсивностей $D(\nu) \gg 1$ излучение ведет себя как система классических электромагнитных волн. Таким образом, в явлениях флуктуаций света особенно наглядно проявляется его двойственная корпускулярно-волновая природа.

Рассмотрим флуктуации излучения в области Вина с несколько иной точки зрения и найдем вероятность флуктуации объема заданного количества энергии излучения. Будем пользоваться формулой Эйнштейна для вероятности флуктуации

$$W = e^{[S(V) - S(V_0)]/kT}, \tag{51.10}$$

где $S(V_0)$ — энтропия в равновесном состоянии (излучение занимает равновесный объем $V_0$) и $S(V)$ — энтропия в состоянии флуктуации (излучение заняло объем $V$). Имеем согласно формуле (33.5) для энтропии интервала частот $(\nu, \nu + d\nu)$

$$\frac{dS(\nu)}{k} = V\, dn(\nu)\,[(D(\nu) + 1)\ln(D(\nu) + 1) - D(\nu)\ln D(\nu)]. \tag{51.11}$$

В области Вина $D(\nu) \ll 1$, и это выражение имеет вид

$$\frac{dS(\nu)}{k} = V\,dn(\nu)\,D(\nu)\,[1 - \ln D(\nu)]. \tag{51.12}$$

Для энергии того же спектрального интервала имеем

$$dE(\nu) = V\,dn(\nu)\,D(\nu)\,h\nu. \tag{51.13}$$

Исключая из этих формул $D(\nu)$, находим

$$\frac{dS(\nu)}{k} = \frac{dE(\nu)}{h\nu}\left[1 - \ln\left(\frac{dE(\nu)}{Vh\nu\,dn(\nu)}\right)\right].$$

Для разности энтропий $dS(V_0) - dS(V)$ имеем

$$\frac{dS(V_0) - dS(V)}{k} = \frac{dE(\nu)}{h\nu}\ln\left(\frac{V_0}{V}\right).$$

Следовательно, согласно (51.10) вероятность флуктуации равна

$$W = \left(\frac{V}{V_0}\right)^{dE(\nu)/h\nu} = \left(\frac{V}{V_0}\right)^{dN(\nu)}. \tag{51.14}$$

Интерпретация этого соотношения весьма проста: если в объеме $V_0$ имеется $dN(\nu)$ фотонов, то для каждого фотона вероятность очутиться в меньшем объеме $V$ равна $V/V_0$, а для всех фотонов она равна в силу их независимости $(V/V_0)^{dN(\nu)}$. Это лишний раз подчеркивает, что в области Вина превалируют корпускулярные свойства света.

Как известно, согласно квантовой механике, корпускулярно-волновой дуализм присущ не только фотонам, но и всем микрочастицам. Для иллюстрации этого вычислим флуктуации числа частиц для идеального газа бозонов, фермионов и классических «неразличимых» частиц.

Согласно формулам (49.17) и (49.18)

$$(\mathrm{D}N)^2 = kT\left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu}\right)_{T,V}. \tag{51.15}$$

В случае идеального газа распределения частиц для каждого уровня $\varepsilon_i$ независимы друг от друга, и мы можем записать эту формулу для каждого $N_i$ отдельно

$$(\mathrm{D}N_i)^2 = kT\left(\frac{\partial \bar{N}_i}{\partial \mu}\right)_{T,V}.$$

Подставляя вместо $\bar{N}_i$ выражение

$$\bar{N}_i = \frac{g_i}{e^{(\varepsilon_i - \mu)/kT} + \zeta},$$

где $\zeta = -1, 1, 0$ для газа бозонов, фермионов и классических частиц соответственно, получим

$$(\mathrm{D}N_i)^2 = \frac{g_i e^{(\varepsilon_i - \mu)/kT}}{(e^{(\varepsilon_i - \mu)/kT} + \zeta)^2} = \bar{N}_i - \zeta\frac{(\bar{N}_i)^2}{g_i},$$

или

$$(\mathsf{D}N_i)^2 = \bar{N}_i + \frac{(\bar{N}_i)^2}{g_i} \tag{51.16}$$

для газа бозонов,

$$(\mathsf{D}N_i)^2 = \bar{N}_i - \frac{(\bar{N}_i)^2}{g_i} \tag{51.17}$$

для газа фермионов и

$$(\mathsf{D}N_i)^2 = \bar{N}_i \tag{51.18}$$

для газа классических частиц. В формулах (51.16), (51.17) (аналогично формуле (51.8) для фотонного газа) первые слагаемые являются отражением корпускулярных свойств системы фермионов и бозонов соответственно, в то время как вторые слагаемые этих формул указывают на наличие у этих частиц также и волновых свойств (сопутствующие волны де Бройля). В отличие от этого для газа классических частиц (формула (51.18)) второе слагаемое отсутствует и эти частицы не обладают волновыми свойствами.

## § 52. Теория голубого цвета неба

Рассмотрим в качестве иллюстрирующего примера теорию рассеяния света флуктуациями плотности в атмосфере, известную под названием «теории голубого цвета неба» (Релей).

Представим себе параллельный пучок световых лучей, падающий на вещество. Если бы вещество было совершенно однородным — имело бы во всех точках одинаковую плотность, то показатель преломления вещества был бы также одинаков во всех точках и рассеяние пучка отсутствовало бы. В этом случае среда, через которую распространяется свет, была бы невидимой. Находясь на поверхности Земли, мы «видели» бы абсолютно черное «небо» и ослепительно яркое Солнце.

На самом деле благодаря хаотическому движению молекул в атмосфере происходят флуктуации плотности и в отдельных малых объемах возникают сгустки и разрежения молекул. Вследствие этого флуктуирует показатель преломления и возникает беспорядочное преломление всех лучей света в атмосфере. Первоначально параллельный пучок лучей становится расходящимся — происходит рассеяние света. Теперь мы видим в рассеянных лучах среду, через которую проходит свет и спектральный состав рассеянного света определяет цвет этой среды.

Перейдем к количественному рассмотрению.

Из электродинамической формулы для вектора поляризации среды

$$\mathscr{P} = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi}\mathscr{E}, \tag{52.1}$$

где $\varepsilon$ — диэлектрическая проницаемость среды и $\mathscr{E}$ — напряженность поля, имеем для дисперсии выражение

$$\mathrm{D}\mathscr{P} = \frac{\mathrm{D}\varepsilon}{4\pi}\mathscr{E} = \frac{\mathrm{D}\varepsilon}{4\pi}\mathscr{E}_0 e^{i\omega t}, \tag{52.2}$$

где $\mathscr{E} = \mathscr{E}_0 e^{i\omega t}$ — напряженность поля падающей электромагнитной волны с частотой $\omega$, а полем рассеянных волн мы пренебрегаем, так как они дают эффект второго порядка малости по $\mathrm{D}\varepsilon$. Благодаря флуктуации поляризации элемент объема $v$ приобретает дополнительный дипольный момент, равный $v\mathrm{D}\mathscr{P} = \boldsymbol{p}$. Энергия, излучаемая этим элементом объема через единичную площадку на расстоянии $r$ от него за 1 секунду, определяется формулой

$$\Delta W = \frac{|\ddot{\boldsymbol{p}}|^2 \sin^2\theta}{4\pi c^3 r^2} = \frac{(\mathrm{D}\varepsilon)^2 \omega^4 \mathscr{E}_0^2 \sin^2\theta v^2}{(4\pi)^3 c^3 r^2}, \tag{52.3}$$

где $\theta$ — угол между падающей и рассеянной волнами. Поток энергии в падающей волне равен вектору Пойнтинга

$$\boldsymbol{W}_0 = \frac{c}{4\pi}[\mathscr{E}_0 \mathscr{H}_0], \tag{52.4}$$

и в силу соотношений $\mathscr{H}_0 = \sqrt{\varepsilon}\,\mathscr{E}_0$, $\mathscr{H}_0 \perp \mathscr{E}_0$ (магнитная проницаемость воздуха может считаться равной единице) имеем

$$W_0 = \frac{c\varepsilon^{1/2}}{4\pi}\mathscr{E}_0^2. \tag{52.5}$$

Отсюда отношение потока энергии в волне, рассеянной под углом $\theta$, к потоку энергии в падающей волне равно

$$\frac{\Delta W}{W_0} = \frac{\pi^2 (\mathrm{D}\varepsilon)^2 v^2 \sin^2\theta}{\varepsilon^{1/2}\lambda^4 r^2}. \tag{52.6}$$

В этой формуле $v$ есть объем, линейные размеры которого малы по сравнению с длиной волны (условие применимости формулы (52.3) — поток энергии от «точечного» диполя). Фактически рассеяние происходит от объемов, больших по сравнению с $\lambda^3$. Разбивая такой объем на объемы $v$, мы должны учесть, что объемы газа квазинезависимы и флуктуации в них происходят независимым образом. Благодаря этому волны, рассеянные двумя объемами $v_1$ и $v_2$, некогерентны и складываются не их амплитуды, а интенсивности. В связи с этим интенсивность волны, рассеянной объемом $V$, получим, умножив выражение (52.6) на число объемов $v$ в объеме $V$, т. е. на $V/v$:

$$\frac{\Delta W}{W_0} = \frac{\pi^2 (\mathrm{D}\varepsilon)^2 V v \sin^2\theta}{\varepsilon^{1/2}\lambda^4 r^2}. \tag{52.7}$$

Выразим дисперсию диэлектрической проницаемости через дисперсию плотности. Имеем

$$(\mathrm{D}\varepsilon)^2 = \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho}\right)^2 (\mathrm{D}\rho)^2 \tag{52.8}$$

или с помощью формулы (49.14)

$$(\mathrm{D}\varepsilon)^2 = \left(\rho\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho}\right)^2 \frac{kT\left|\left(\frac{\partial v}{\partial \bar{P}}\right)_{T,N}\right|}{v^2}. \qquad (52.9)$$

Формула для интенсивности рассеянного света принимает вид

$$\frac{\Delta W}{W_0} = \frac{\pi^2\left(\rho\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho}\right)^2 kTV\beta\sin^2\theta}{\varepsilon^{1/2}\lambda^4 r^2}, \qquad (52.10)$$

где $\beta$ — изотермическая сжимаемость

$$\beta = \frac{1}{v}\left|\left(\frac{\partial v}{\partial \bar{P}}\right)_T\right|. \qquad (52.11)$$

Если рассматривать атмосферу как идеальный газ, то $\beta = 1/P$. Зависимость диэлектрической проницаемости от плотности имеет вид

$$\varepsilon = 1 + 4\pi\alpha\rho,$$

где $\alpha$ — поляризуемость. Отсюда

$$\rho\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho} = 4\pi\alpha\rho = \varepsilon - 1 \approx n^2 - 1 \approx 2(n-1),$$

где $n$ — показатель преломления газа (близкий к 1). Тогда получим из (52.10)

$$\frac{\Delta W}{W_0} = \frac{4\pi^2(n-1)^2 kTV\sin^2\theta}{\lambda^4 r^2 P}. \qquad (52.12)$$

Наиболее характерной чертой этой формулы Релея является сильная зависимость интенсивности рассеянного света от длины волны $\lambda$. Как видно из этой формулы, наиболее сильно (в видимой части спектра) рассеиваются фиолетовые и синие лучи, что и приводит к характерной окраске атмосферы. Наоборот, пришедшие без рассеяния лучи Солнца обогащены красной и желтой компонентами спектра, чем объясняется окраска Солнца (особенно при восходе и закате, когда солнечные лучи проходят значительно больший путь в атмосфере, чем днем). Формула (52.9) так же, как и формулы (49.13), (49.14) для флуктуаций числа частиц объема и плотности, теряют смысл в критическом состоянии газа ($(\partial P/\partial V)_T = 0$).

Увеличение интенсивности флуктуаций плотности вблизи от критической точки приводит к сильному рассеянию света, придающему газу характерную мутную окраску (критическая опалесценция). Точная теория этого явления требует учета корреляции флуктуаций в близлежащих объемах газа (в состоянии с большой сжимаемостью эти флуктуации уже не могут рассматриваться как независимые). Эта теория рассмотрена, например, в [2б].

ГЛАВА VI

# КОНКРЕТНЫЕ ЗАДАЧИ — ИДЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ

В этой главе мы рассмотрим ряд конкретных задач статистической физики, решаемых на основе метода «ящиков» и «ячеек» (системы невзаимодействующих частиц). Мы начнем с рассмотрения максвелл-больцмановского предельного случая (невырожденный газ).

## § 53. Распределение Максвелла

В этом параграфе мы рассмотрим поступательное движение частиц максвелл-больцмановского идеального газа, пренебрегая квантованием энергии. Это пренебрежение допустимо, как мы видели в § 41, вплоть до любых достижимых температур. Из формул (см. § 34)

$$dN = e^{(\mu-\varepsilon)/kT}\frac{d\Gamma}{h^f}, \tag{53.1}$$

$$N = \int e^{(\mu-\varepsilon)/kT}\frac{d\Gamma}{h^f} \tag{53.2}$$

получаем выражение для вероятности нахождения изображающей точки в элементе объема $d\Gamma$-пространства

$$dW = \frac{dN}{N} = \frac{e^{-\varepsilon/kT}\,d\Gamma}{\int e^{-\varepsilon/kT}\,d\Gamma}, \tag{53.3}$$

где выражение, стоящее в знаменателе, есть статистический интеграл $Z$. Мы будем рассматривать газ, состоящий из молекул с произвольным числом $n$ атомов в молекуле. Поскольку, однако, нас интересует сейчас только поступательное движение, мы выделим из всех обобщенных координат и импульсов молекулы три координаты центра масс $(x, y, z)$ и соответствующие им проекции полного импульса молекулы $(\xi, \eta, \zeta)$ и представим энергию молекулы в виде

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} + \mathcal{U}(x, y, z) + \varepsilon' \tag{53.4}$$

где $p^2 = \xi^2 + \eta^2 + \zeta^2$ — квадрат импульса молекулы как целого, $\mathcal{U}(x, y, z)$ — потенциальная энергия молекулы во внешнем поле

(предполагается, что она не зависит от ориентации молекулы) и $\varepsilon'$ — энергия остальных степеней свободы, не зависящая от $(x, y, z, \xi, \eta, \zeta)$. Интегрируя выражение (53.3) по всем степеням свободы кроме поступательных, мы найдем вероятность того, что центр масс молекулы лежит в объеме $dV$, а импульс ее заключен в интервале $(p, p + dp)$. Эта вероятность распадается на два сомножителя: один зависит только от импульса, а другой — только от координат

$$dW = \frac{e^{-p^2/2mkT}\,dV_p}{\int e^{-p^2/2mkT}dV_p}\cdot\frac{e^{-\mathcal{U}(x,\,y,\,z)/kT}\,dV}{\int e^{-\mathcal{U}(x,\,y,\,z)/kT}\,dV}. \tag{53.5}$$

Это значит, что распределение молекул по импульсам и распределение их по координатам не зависят друг от друга. Интегрируя выражение (53.5) по координатам, получим

$$dW\,(p) = \frac{e^{-p^2/2mkT}\,dV_p}{\int e^{-p^2/2mkT}\,dV_p}. \tag{53.6}$$

Записав элемент объема пространства импульсов в виде $dV_p = 4\pi p^2 dp$ и вычисляя интеграл, стоящий в знаменателе

$$4\pi\int\limits_0^\infty e^{-\frac{p^2}{2mkT}}p^2\,dp = 4\pi J_2 = (2\pi mkT)^{3/2},$$

получим распределение молекул газа по импульсам

$$dW\,(p) = \frac{4\pi}{(2\pi mkT)^{3/2}}e^{-\frac{p^2}{2mkT}}p^2\,dp. \tag{53.7}$$

Переходя от импульса к скорости, имеем

$$dW\,(v) = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}e^{-\frac{mv^2}{2kT}}v^2\,dv. \tag{53.8}$$

Формулы (53.7), (53.8) называются *формулами распределения Максвелла* и позволяют решать ряд конкретных задач.

Найдем наиболее вероятную скорость молекул газа. Для этой скорости выражение (53.8) должно иметь максимум:

$$\frac{d}{dv}\left(v^2e^{-\frac{mv^2}{2kT}}\right) = ve^{-\frac{mv^2}{2kT}}\left(2 - \frac{mv^2}{kT}\right) = 0,$$

откуда

$$v_B = \sqrt{\frac{2kT}{m}}. \tag{53.9}$$

Легко также найти среднюю и среднюю квадратичную скорость молекул

$$\bar{v} = \int v\, dW(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \int_0^\infty v^3 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}\, dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}, \quad (53.10)$$

$$\overline{v^2} = \int v^2\, dW(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \int_0^\infty v^4 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}\, dv = \frac{3kT}{m}. \quad (53.11)$$

Отсюда средняя энергия поступательного движения молекул равна

$$\bar{E}_к = \frac{m\overline{v^2}}{2} = \frac{3}{2} kT.$$

График распределения Максвелла имеет вид, изображенный на рис. 56. С повышением температуры максимум кривой смещается

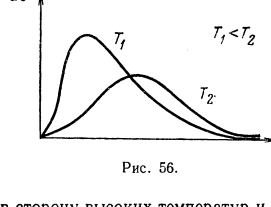



Рис. 56.

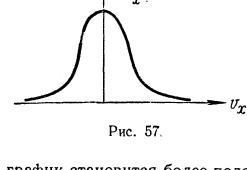



Рис. 57.

в сторону высоких температур и сам график становится более пологим с более существенным «хвостом», тянущимся в область больших скоростей.

Если рассекать импульсное пространство не на шаровые слои, а на параллелепипеды $dv_x\, dv_y\, dv_z$, то распределение (53.6) можно записать в виде произведения трех множителей вида

$$dW(v_i) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} e^{-\frac{mv_i^2}{2kT}}\, dv_i \qquad (i = x,\ y,\ z). \quad (53.12)$$

Это свидетельствует о том, что распределения по величине разных проекций скорости независимы. График распределения Максвелла по проекциям скорости имеет вид, изображенный на рис. 57.

Нетрудно понять из физических соображений и проверить путем прямого вычисления, что среднее значение проекций $v_x$, $v_y$, $v_z$ равно нулю. Сделаем в заключение следующее замечание. Хотя мы вывели распределение Максвелла для идеального газа, оно на самом деле имеет значительно более широкую область применимости. Оно спра-

ведливо для всех систем взаимодействующих частиц, если температура настолько высока, что можно пренебрегать квантованием энергии. Это следует из того, что распределение Максвелла может быть получено из канонического распределения Гиббса (46.8), если представить энергию системы в виде $E = mv_i^2/2 + E'$, где $E'$ — энергия системы (включая и энергию взаимодействия молекул) за вычетом кинетической энергии центра инерции $i$-й молекулы, и проинтегрировать функцию распределения по координатам всех молекул и по всем обобщенным скоростям, кроме скорости центра инерции $i$-й молекулы.

## § 54. Распределение молекул в пространстве

Вернемся к формуле (53.5) и проинтегрируем ее по проекциям импульсов:

$$dW(x, y, z) = \frac{e^{-\mathcal{U}(x, y, z)/kT}\, dx\, dy\, dz}{\int e^{-\mathcal{U}(x, y, z)/kT}\, dx\, dy\, dz}. \tag{54.1}$$

Последняя формула описывает распределение молекул газа в пространстве. Как и следовало ожидать, она показывает, что молекулы газа скапливаются в тех областях пространства, где минимальна потенциальная энергия.

Рассмотрим частный случай газа в поле тяжести на небольших высотах (по сравнению с радиусом Земли), так что потенциальная энергия $\mathcal{U}(z) = mgz$. Интегрируя (54.1) по $x$ и $y$, получим

$$dW(z) = \frac{e^{-mgz/kT}\, dz}{\int\limits_0^\infty e^{-mgz/kT}\, dz} = \frac{mg}{kT} e^{-\frac{mgz}{kT}}\, dz. \tag{54.2}$$

Перейдем от вероятности $dW(z)$ к $n(z)$ — числу молекул в единице объема на высоте $z$ с помощью очевидного соотношения

$$\frac{n(z)}{n(0)} = \frac{dW(z)}{dW(0)}.$$

Имеем

$$n(z) = n(0)\, e^{-mgz/kT} \tag{54.3}$$

и отсюда с помощью формулы $p = nkT$ получаем

$$p(z) = p(0)\, e^{-mgz/kT}. \tag{54.4}$$

Формулы (54.3) и (54.4) носят название *барометрических формул*. Следует, однако, отметить, что выводы, вытекающие из этих формул относительно изменения с высотой давления, плотности, химического состава (зависимость от $m$), применимы лишь к газу, находящемуся в замкнутом, теплоизолированном сосуде, и неприменимы

к реальной атмосфере. Это объясняется тем, что атмосфера, во-первых, не является замкнутой системой (получает энергию от Земли и от Солнца) и, во-вторых, вообще, не может находиться в статистическом равновесии. Последнее утверждение становится особенно очевидным, если вместо приближенного выражения для потенциальной энергии воспользоваться выражением, вытекающим из закона тяготения Ньютона

$$\mathcal{U}(r) = -\frac{\gamma mM}{r} = -mg\frac{R^2}{r}$$

($R$ — средний радиус земного сфероида).

Тогда для плотности вероятности встретить молекулу на расстоянии $r$ от центра Земли получим

$$\frac{dW(r)}{4\pi r^2\, dr} \sim e^{mgR^2/kTr}. \tag{54.5}$$

Мы видим, что это выражение остается конечным при $r \to \infty$ и нормировочный интеграл $\int dW(r)$ оказывается расходящимся. Это значит, что в поле, убывающем с расстоянием, как $1/r$, статистическое равновесие невозможно и у любой планеты происходит растекание атмосферы. К этому выводу можно было прийти и иным образом. Как известно, для того чтобы уйти из поля притяжения планеты, любое тело должно обладать скоростью, превышающей вторую космическую скорость $v_2 = \sqrt{2g\bar{R}}$. Но согласно формуле распределения Максвелла при любой температуре существует «хвост», тянущийся в область скоростей, превышающих $v_2$. Поэтому часть молекул атмосферы непрерывно уходит от своей планеты. Эта часть тем больше, чем меньше вторая космическая скорость $v_2$.

## § 55. Двухатомный газ. Квантование энергии

В § 42, вычисляя энергию и теплоемкость многоатомного идеального газа с точки зрения классической физики, мы доказали закон равнораспределения энергии (теплоемкости) по степеням свободы. Полученный нами результат был записан в виде

$$U = l\frac{RT}{2}, \qquad C_V = l\frac{R}{2}, \qquad C_P = (l+2)\frac{R}{2}, \qquad \gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{l+2}{l}, \tag{55.1}$$

где $l$ — число поступательных и вращательных степеней свободы молекулы плюс удвоенное число колебательных степеней свободы. Как мы видели в том же параграфе, этот результат для всех газов, кроме одноатомных, не согласуется с опытными данными. Например, для двухатомных газов теплоемкость $C_V$ вместо того, чтобы равняться $^7/_2R$, меняется с температурой по ступенчатой кривой, качественно изображенной на рис. 58 (пунктиром изображен участок кривой, который достигается только для $H_2$ и $D_2$). Кроме этого

противоречия с опытными данными закон равнораспределения противоречит теореме Нернста, согласно которой теплоемкость должна стремиться к нулю при $T \to 0$ °K.

Оба эти противоречия могут быть устранены, если мы воспользуемся приближением, упомянутым в § 39, и, считая газ невырожденным и пользуясь распределением Больцмана, учтем дискретность энергетических уровней. При этом квантованными оказываются все виды энергии молекулы: поступательная, вращательная и колебательная. Однако минимальные порции (кванты) всех этих видов энергии резко различаются по величине. Для порядка величин квантов поступательной $\Delta\varepsilon_t$, вращательной $\Delta\varepsilon_r$ и колебательной $\Delta\varepsilon_v$ энергии имеет место соотношение

$$\Delta\varepsilon_t \ll \Delta\varepsilon_r \ll \Delta\varepsilon_v.$$

Следовательно, и характеристические температуры для поступательного ($T_t$), вращательного ($T_r$) и колебательного ($T_v$) движений удовлетворяют такому же неравенству:

$$T_t \ll T_r \ll T_v.$$

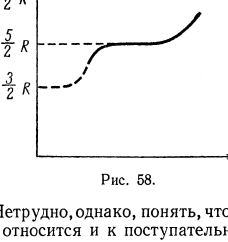


Рис. 58.

В § 41 мы изучили квантование поступательного движения для одноатомного идеального газа. Нетрудно, однако, понять, что вся изложенная там теория полностью относится и к поступательному движению многоатомного газа. Повторим поэтому вкратце полученные в § 41 результаты. Мы видели, что характеристические температуры поступательного движения $T_t$ необычайно низки, и поэтому при любых достижимых температурах $T_t \ll T$ и $\Delta\varepsilon_t \ll kT$. Это значит, что поступательное движение вносит полностью «классический вклад» во внутреннюю энергию газа ($^3/_2RT$) и в его теплоемкость ($^3/_2R$). Напомним, что температура вырождения газа гораздо выше характеристической температуры $T_t$ и при $T < T_t$ газ, вообще, не подчинялся бы распределению Максвелла — Больцмана (не говоря уже о том, что при таких температурах все газы сжижаются или отвердевают).

Рассмотрим теперь качественно поведение вращательных и колебательных степеней свободы двухатомного газа.

Пока средняя энергия молекулы $\sim kT$ меньше $\Delta\varepsilon_r$ (при $T < T_r$), вращательные, а тем более колебательные степени свободы молекул при столкновениях не возбуждаются и газ ведет себя, как одноатомный. При более высоких температурах $\Delta\varepsilon_r < kT < \Delta\varepsilon_v$ и при столкновениях возбуждаются вращательные степени свободы, но остаются замороженными колебания — теплоемкость $C_V$ равна $^5/_2R$. Наконец,

при $\Delta\varepsilon_v < kT$ начинают возбуждаться колебания атомов в молекуле, но параллельно с этим происходит и разрыв квазиупругих связей в молекулах — диссоциация молекул на атомы, и поэтому полный «классический вклад» в энергию и теплоемкость ($RT$ и $R$ на каждую степень свободы) колебания фактически никогда не вносят. Таково качественное объяснение ступенчатой кривой рис. 58.

Перейдем к количественному рассмотрению и начнем с вращательных степеней свободы.

В квантовой механике доказывается, что энергия вращающейся частицы с двумя вращательными степенями свободы (пространственный ротатор) определяется формулой

$$E_j = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 I} j(j+1), \tag{55.2}$$

где $I$ — момент инерции частицы (в нашем случае $I = \mu l^2$, где $\mu = m_1 m_2/(m_1 + m_2)$ — приведенная масса атомов, образующих молекулу, а $l$ — расстояние между атомами, которое мы будем считать постоянным, пренебрегая влиянием колебаний атомов на вращательное движение) и $j$ — вращательное квантовое число $j = 0, 1, 2, \ldots$

Как известно, энергетические уровни (55.2) вырождены и кратность вырождения $g_j$ равна

$$g_j = 2j + 1, \tag{55.3}$$

так как при заданном значении квадрата момента количества движения $M^2 = \frac{\hbar^2}{4\pi^2} j(j+1)$ его проекция на некоторое выделенное направление может принимать все значения от $-j(h/2\pi)$ до $+j(h/2\pi)$.

Таким образом, сумма состояний равна

$$Z = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1)\, e^{-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 I k T} j(j+1)}. \tag{55.4}$$

Вводя характеристическую вращательную температуру $T_r = \hbar^2/8\pi^2 I k$, запишем это выражение в виде

$$Z = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1)\, e^{-\frac{T_r}{T} j(j+1)}. \tag{55.5}$$

Ряд (55.5) не суммируется в конечном виде, и мы рассмотрим два предельных случая:

1. Высокие температуры: $T \gg T_r$. В этом случае расстояния между вращательными энергетическими уровнями малы по сравнению со средней энергией

$$\frac{\Delta\varepsilon_r}{kT} \sim \frac{\hbar^2}{8\pi^2 I k T} = \frac{T_r}{T} \ll 1 \tag{55.6}$$

и квантованием энергии можно пренебречь, считая вращательную энергию непрерывно меняющейся величиной. Поэтому сумма состояний должна в этом приближении совпадать со статистическим интегралом, деленным на фазовый объем ячейки для вращательных степеней свободы $Z_{кл}/a$ (ср. § 41).

С точки зрения классической механики энергия вращения выражается формулой

$$\varepsilon_r = \frac{I}{2}[\dot\theta^2 + \sin^2\theta\,\dot\varphi^2],$$

где $\theta$ и $\varphi$ — углы, определяющие направление оси молекулы (рис. 59), выбранные нами в качестве обобщенных координат. Соответствующие обобщенные импульсы равны

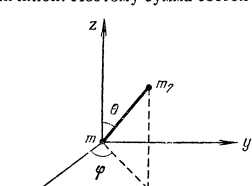


Рис. 59.

$$p_\theta = \frac{\partial \varepsilon_r}{\partial \dot\theta} = I\dot\theta, \quad p_\varphi = \frac{\partial \varepsilon_r}{\partial \dot\varphi} = (I\sin^2\theta)\,\dot\varphi.$$

Энергия, как функция обобщенных координат и импульсов, выражается формулой

$$\varepsilon_r = \frac{p_\theta^2 + (\sin^{-2}\theta)\,p_\varphi^2}{2I}. \tag{55.7}$$

Следовательно, интеграл состояний будет иметь вид

$$Z_{кл} = \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-\infty}^{\infty} dp_\theta \int_{-\infty}^{\infty} dp_\varphi e^{-\frac{p_\theta^2 + (\sin^{-2}\theta)\,p_\varphi^2}{2IkT}}.$$

Интегрируя сначала по $\varphi$, $p_\theta$ и $p_\varphi$ и затем по $\theta$, получаем

$$Z_{кл} = 4\pi^2 IkT \int_0^\pi \sin\theta\, d\theta = 8\pi^2 IkT. \tag{55.8}$$

С другой стороны, выражение для суммы состояний в рассматриваемом предельном случае может быть также заменено интегралом по $j$, так как при $T_r/T \ll 1$ суммируемое выражение

$$(2j+1)\,e^{-\frac{T_r}{T}j(j+1)}$$

меняется очень незначительно при изменении $j$ на единицу. Поэтому

$$Z_r = \int_0^\infty e^{-\frac{T_r}{T}j(j+1)}(2j+1)\,dj = \int_0^\infty e^{-\frac{T_r}{T}y}\,dy = \frac{T}{T_r} = \frac{8\pi^2 IkT}{h^2}. \tag{55.9}$$

Приравнивая это предельное значение статистической суммы величине $Z_{кл}/a_r$ ($a_r$ — фазовый объем ячейки для вращательных систем свободы), находим

$$a_r = h^2. \tag{55.10}$$

Для внутренней энергии и теплоемкости вращательного движения имеем в этом приближении

$$U_r = NkT^2 \frac{\partial}{\partial T} (\ln Z_r) = NkT, \tag{55.11}$$

$$C_{Vr} = \left(\frac{\partial U_r}{\partial T}\right)_V = Nk, \tag{55.12}$$

т. е. получаем классический результат.

2. Низкие температуры: $T \ll T_r$. В этом предельном случае в сумме состояний (55.4) слагаемые очень быстро убывают с ростом $j$ и достаточно оставить два первых члена ряда

$$Z_r = 1 + 3e^{-2T_r/T}. \tag{55.13}$$

Тогда имеем

$$U_r = NkT^2 \frac{\partial}{\partial T} [\ln (1 + 3e^{-2T_r/T})] \approx 6N_k T_r e^{-2T_r/T}, \tag{55.14}$$

$$C_{Vr} = 12Nk \left(\frac{T_r}{T}\right)^2 e^{-2T_r/T}. \tag{55.15}$$

В согласии с теоремой Нернста $C_{Vr}$ (и $U_r$) стремится к нулю при $T \to 0$ °K. Таким образом, вращательные степени свободы полностью возбуждены и вносят полный вклад во внутреннюю энергию и теплоемкость ($RT/2$ и $R/2$ на каждую степень свободы) при $T \gg T_r$ и «вымерзают» при $T \ll T_r$.

Заметим, что вращательные характеристические температуры обратно пропорциональны моменту инерции $I$, и поэтому максимальные значения $T_r$ имеют газы, молекулы которых построены из легких атомов и имеют малые размеры. Для большинства газов $T_r$ имеют порядок $(1 \div 10)$ °K, т. е. характеристическая температура ниже температуры конденсации, и для таких газов «вымерзания» вращательных степеней свободы наблюдать не удается.

«Вымерзание» вращательных степеней свободы, связанное с квантованием энергии, можно наблюдать только для водорода $H_2$ и дейтерия $D_2$, у которых вращательные характеристические температуры составляют 85,4 и 43 °K соответственно, что выше температуры сжижения этих газов.

Перейдем к рассмотрению колебательных степеней свободы. Как известно, энергия одномерного осциллятора определяется в квантовой механике формулой

$$\varepsilon_n = h\nu \left(n + \frac{1}{2}\right), \tag{55.16}$$

где $\nu = (1/2\pi)\sqrt{\varkappa/m}$ — частота соответствующего классического осциллятора ($m$ — приведенная масса атомов, $\varkappa$ — коэффициент квазиупругой силы) и $n$ — квантовое число, принимающее значения: $n = 0, 1, 2...$ Энергетические уровни осциллятора не вырождены, так что все $g_n = 1$.

Сумма состояний имеет вид

$$Z_\nu = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-h\nu\left(n+\frac{1}{2}\right)/kT} = e^{-h\nu/2kT} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-h\nu n/kT}.$$

Суммируя геометрическую прогрессию, имеем

$$Z_\nu = \frac{e^{-h\nu/2kT}}{1-e^{-h\nu/kT}}.$$

Вводя характеристическую температуру колебаний $T_\nu = h\nu/k$, запишем это выражение в виде

$$Z_\nu = \frac{e^{-T_\nu/2T}}{1-e^{-T_\nu/T}} = \frac{e^{T_\nu/2T}}{e^{T_\nu/T}-1}. \qquad (55.17)$$

Рассмотрим два предельных случая:

1. Высокие температуры: $T \gg T_\nu$. В этом случае квантование энергии несущественно и сумма состояний должна переходить приближенно в классический интеграл состояний, деленный на $a_\nu$ (фазовый объем ячейки для колебательного движения).

В классической механике энергия колебаний записывается в виде

$$\varepsilon_\nu = \frac{p^2}{2m} + \frac{\varkappa q^2}{2},$$

где $p$ — колебательный импульс ($p = mq$), $\varkappa$ — квазиупругая постоянная и $q$ — разность между мгновенным расстоянием между атомами и равновесным $l$ (обобщенная координата). Поэтому интеграл состояний имеет вид

$$Z_{кл} = \int_{-\infty}^{\infty} dq\, e^{-\varkappa q^2/2kT} \int_{-\infty}^{\infty} dp\, e^{-p^2/2mkT}.$$

Вычислив интегралы, получим

$$Z_{кл} = 2\pi kT\sqrt{\frac{m}{\varkappa}} = \frac{kT}{\nu}. \qquad (55.18)$$

С другой стороны, при $T \gg T_\nu$, сохраняя лишь первые члены в разложении экспоненты в (55.17), получим для статистической суммы выражение

$$Z_\nu = \frac{T}{T_\nu}\left(1 - \frac{T_\nu^2}{2T^2}\right) \approx \frac{T}{T_\nu} = \frac{kT}{h\nu}. \qquad (55.19)$$

Приравнивая это предельное значение $Z_v$ величине $Z_{кл}/a_v$, находим для фазового объема ячейки

$$a_v = h. \tag{55.20}$$

Таким образом, мы еще раз проиллюстрировали на примере вращательных и колебательных степеней свободы правило определения фазового объема ячейки $a = h^f$ ($f$ — число степеней свободы).

Для энергии и теплоемкости колебательных степеней свободы имеем в этом предельном случае

$$U_v \approx NkT^2 \frac{\partial}{\partial T}\left[\ln\left(\frac{T}{T_v}\left(1-\frac{T_v^2}{24T^2}\right)\right)\right] \approx NkT\left(1+\frac{T_v^2}{12T^2}\right) \approx NkT, \tag{55.21}$$

$$C_{Vv} \approx Nk\left[1-\frac{1}{12}\left(\frac{T_v}{T}\right)^2\right] \approx Nk, \tag{55.22}$$

т. е. результат, согласующийся с законом равнораспределения.

2. Низкие температуры: $T \ll T_v$. В этом случае имеем из формулы (55.17)

$$Z_v = e^{-T_v/2T}\left(1+e^{-T_v/T}\right).$$

Отсюда

$$U_v = NkT^2 \frac{\partial}{\partial T}\left[-\frac{T_v}{2T}+\ln\left(1+e^{-T_v/T}\right)\right] = NkT_v\left(\frac{1}{2}+e^{-T_v/T}\right), \tag{55.23}$$

$$C_{Vv} = Nk\left(\frac{T_v}{T}\right)^2 e^{-T_v/T}. \tag{55.24}$$

В соответствии с теоремой Нернста $C_{Vv} \to 0$ при $T \to 0\,°\mathrm{K}$. Внутренняя энергия колебательных степеней свободы при $T \to 0\,°\mathrm{K}$ стремится к $NkT_v/2 = Nh\nu/2$. Последнее выражение представляет собой сумму нулевых энергий $N$ осцилляторов.

Заметим, что поскольку характерные частоты молекулярных колебаний порядка ($10^{14} \div 10^{15}$) $сек^{-1}$, характеристические температуры колебаний для разных газов лежат в пределах ($10^3 \div 10^4$) °K и при комнатных температурах колебания практически заморожены и вносят лишь весьма малый вклад в теплоемкость. Поэтому теплоемкость газов в грубых расчетах для температур, лежащих в пределах $T_r \ll T \ll T_v$, рассчитывают по формуле

$$C_V = \frac{i}{2}R, \tag{55.25}$$

где $i$ — суммарное число поступательных и вращательных степеней свободы ($i = 3$ для одноатомных газов, $i = 5$ для многоатомных линейных и $i = 6$ для нелинейных молекул).

Обратим внимание на то, что в указанном интервале температур теплоемкость $C_V$ можно считать приближенно постоянной, а газ — совершенным. Этим приближением мы существенно пользовались в феноменологической термодинамике (гл. I).

Запишем еще раз условия, при выполнении которых можно пренебречь дискретностью энергетических уровней поступательного, вращательного и колебательного движения соответственно. Эти условия имеют вид:

$$T \gg T_t = \frac{h^2}{8\pi m k L^2} \tag{55.26}$$

для поступательного движения (см. § 41),

$$T \gg T_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I k} \tag{55.27}$$

для вращательного движения и

$$T \gg T_v = \frac{h\nu}{k} \tag{55.28}$$

для колебательного движения.

Сравним эти условия с критерием невырожденности газа (условия применимости распределения Максвелла — Больцмана). Это условие для многоатомного газа (так же как и для одноатомного) имеет вид $e^{-\mu/kT} \gg 1$, и если оно выполнено, мы можем найти $e^{-\mu/kT}$ по формуле

$$e^{-\mu/kT} = \frac{g}{N} \int e^{-\varepsilon/kT}\, d\Gamma = \frac{g}{N} Z = \frac{g}{N} Z_t Z_r Z_v.$$

Подставляя значения $Z_t$, $Z_r$, $Z_v$ в максвелл-больцмановском предельном случае из формул (41.28), (55.9), (55.19), получим критерий невырожденности газа в виде

$$\frac{g}{N} Z_t Z_r Z_v \gg 1,$$

или

$$\frac{V}{N}\left(\frac{2\pi m k T}{h^2}\right)^{3/2} \frac{8\pi^2 I k T}{h^2} \frac{kT}{h\nu} \gg 1. \tag{55.29}$$

Подставляя числовые значения плотности молекулярного газа при атмосферном давлении $N/V \sim 10^{19}$ *см*$^{-3}$, массы молекулы $m \sim (10^{-23} \div 10^{-24})$ *г*, линейных размеров $l \sim (10^{-7} \div 10^{-8}$ *см*) ($I \sim ml^2$), частоты молекулярных колебаний $\nu \sim (10^{14} \div 10^{15})$ *сек*$^{-1}$ и значения постоянных, получаем оценку

$$T \gg T_{\text{вырожд}} \approx (1 \div 10)\ ^\circ\text{K}. \tag{55.30}$$

С увеличением давления температура вырождения газа растет пропорционально $(N/V)^{2/7} \sim p^{2/7}$, т. е. весьма медленно, и эта оценка могла бы существенно измениться только при таких больших плотностях, при которых газ уже нельзя считать идеальным. Сравнивая (55.26) с условием (55.30), мы видим, что условие невырожденности газа гораздо сильнее, чем (55.26), т. е. если применимо распределение Больцмана, то заведомо можно пренебречь квантованием поступательного движения. Обратное, однако, неверно, и существует

область температур ($T < (1 \div 10)$ °K), в которой энергию поступательного движения заведомо можно считать неквантованной, но газ следует описывать с помощью распределения Бозе — Эйнштейна или Ферми — Дирака. Условие (55.27), при котором можно пренебречь квантованием вращательной энергии, может, вообще говоря, оказаться и более сильным, чем условие применимости распределения Максвелла — Больцмана, и почти совпадающим с ним. Например, для молекулярного водорода и дейтерия характеристические вращательные температуры высоки (85,4 °K и 43 °K) и в интервале от $\sim$10 °K до $T_г$ вращательную энергию следует считать квантованной (вращательные степени свободы вымерзают), а газ

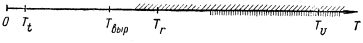



Рис. 60.

невырожденным. Для молекулярного азота и кислорода ($T_г = 2{,}85$ °K и $T_г = 2{,}07$ °K) критерии (55.27) и (55.30) практически совпадают и выше соответствующей температуры газ следует считать невырожденным и вращательную энергию неквантованной, а при температурах ниже ее — наоборот.

Наконец, условие (55.28), при котором можно пренебречь квантованием колебательной энергии, является гораздо более сильным, чем условие невырожденности, и, как мы знаем, практически ни для одного из газов не выполняется. Поэтому начиная с температур (1 ÷ 10) °K и почти вплоть до температуры диссоциации колебательную энергию двухатомной молекулы следует считать квантованной (колебательные степени свободы замороженными), причем описывать газ с помощью распределения Больцмана. Приведем для наглядности рис. 60 (масштаб неверен!) для газов типа $H_2$, $D_2$. Косой штриховкой обозначена область применимости распределения Больцмана, прямой штриховкой — область, где вращательную энергию можно считать неквантованной.

## § 56. Парамагнитный газ в магнитном поле

Рассмотрим газ, состоящий из молекул, имеющих постоянный магнитный момент $\boldsymbol{\mu}$ и находящийся в однородном постоянном магнитном поле с напряженностью $\mathcal{H}$.

Потенциальная энергия такой молекулы определяется формулой

$$V(\theta) = -\boldsymbol{\mu}\mathcal{H} = -\mu\mathcal{H}\cos\theta, \qquad (56.1)$$

где $\theta$ —угол между направлениями магнитного момента $\boldsymbol{\mu}$ и поля $\mathcal{H}$. Поскольку потенциальная энергия зависит только от направления $\boldsymbol{\mu}$, то распределение молекул в пространстве равномерно.

Рассмотрим сначала классические частицы, для которых направление магнитного момента в пространстве может изменяться непрерывно, и возможны любые его ориентации. В этом случае распределение по направлениям $\mu$ дается формулой Больцмана

$$\frac{dN}{N} = \frac{e^{-\beta V(\theta)}\, d\Omega}{\int e^{-\beta V(\theta)}\, d\Omega}, \quad \beta = \frac{1}{kT},$$

где $d\Omega = \sin\theta\, d\theta\, d\varphi$ — элемент телесного угла. Интегрируя это выражение по $\varphi$, получим распределение по $\theta$:

$$\frac{dN(\theta)}{N} = \frac{e^{\beta\mu\mathscr{H}\cos\theta}\sin\theta\, d\theta}{\int\limits_0^\pi e^{\beta\mu\mathscr{H}\cos\theta}\sin\theta\, d\theta}. \tag{56.2}$$

Интеграл, стоящий в знаменателе, равен

$$\int\limits_0^\pi e^{\beta\mu\mathscr{H}\cos\theta}\sin\theta\, d\theta = \frac{1}{\mathscr{H}}\int\limits_{-1}^{+1} e^{\beta\mu z}\, dz = \frac{2\,\mathrm{sh}\,(\beta\mu\mathscr{H})}{\beta\mu\mathscr{H}}. \tag{56.3}$$

Найдем среднее значение проекции магнитного момента на направление поля (очевидно, средние значения проекции момента на направления, перпендикулярные полю, равны нулю). Имеем

$$\overline{\mu\cos\theta} = \mu\int\cos\theta\frac{dN(\theta)}{N} = \mu\frac{\int\limits_0^\pi e^{\beta\mu\mathscr{H}\cos\theta}\cos\theta\sin\theta\, d\theta}{\int\limits_0^\pi e^{\beta\mu\mathscr{H}\cos\theta}\sin\theta\, d\theta} =$$

$$= \frac{1}{\mathscr{H}}\frac{\partial}{\partial\beta}\left[\ln\int\limits_0^\pi e^{\beta\mu\mathscr{H}\cos\theta}\sin\theta\, d\theta\right].$$

Подставляя значение (56.3), находим

$$\overline{\mu\cos\theta} = \frac{1}{\mathscr{H}}\frac{\partial}{\partial\beta}\left[\ln\frac{\mathrm{sh}\,(\beta\mu\mathscr{H})}{\beta}\right] = \mu\left[\mathrm{cth}\,(\beta\mu\mathscr{H}) - \frac{1}{\beta\mu\mathscr{H}}\right].$$

Вводя обозначение $L(x) = \mathrm{cth}\, x - 1/x$, получим для намагничения $M = N\overline{\mu\cos\theta}$ результат:

$$M = N\mu L\left(\frac{\mu\mathscr{H}}{kT}\right) = M_0 L\left(\frac{M_0\mathscr{H}}{RT}\right), \tag{56.4}$$

где $M_0 = N\mu$ представляет собой максимальное значение намагничения (достигаемое при $\mathscr{H}\to\infty$, $T\to 0$ °K): функция $L(x)$ называется функцией Ланжевена и характеризует степень ориентации элементарных магнитных моментов при заданном поле и температуре. Мы пользовались этой функцией (в неявном виде) в §§ 15, 26 части I. Параметр $x = \mu\mathscr{H}/kT = M_0\mathscr{H}/RT$ по порядку величины представляет

собой отношение средней магнитной энергии к средней энергии теплового движения.

Рассмотрим детальнее поведение функции $L(x)$ в двух предельных случаях:

1) $x = \mu\mathscr{H}/kT \gg 1$ — сильные поля и низкие температуры. В этом случае имеем

$$L(x) \approx 1 - \frac{1}{x} \xrightarrow[x\to\infty]{} 1. \tag{56.5}$$

Мы имеем явление насыщения — намагничение при сильных полях и низких температурах становится максимальным.

2) $x = \mu\mathscr{H}/kT \ll 1$ — слабые поля и высокие температуры. В этом случае, разлагая экспоненты $e^{\pm x}$ по степеням $x$ до членов $\sim x^3$, получим

$$\operatorname{cth} x \approx \frac{1}{x}\left(1 + \frac{x^2}{3}\right), \tag{56.6}$$

$$L(x) \approx \frac{x}{3} \ll 1. \tag{56.7}$$

Степень ориентации магнитных диполей мала при слабых полях и высоких температурах. Мы видим, что параметр $L'(0)$, которым мы пользовались в §§ 15, 26, равен $L'(0) = 1/3$.

Формула (56.4) является чисто классической и не учитывает квантования проекций магнитного момента. Как доказывается в квантовой механике, проекция магнитного момента электрона на направление магнитного поля может принимать лишь дискретные значения. Например, для свободной частицы со спином $j$ она может быть равной $-\mu$, $-\mu\frac{j-1}{j}, \ldots, \mu\frac{j-1}{j}, \mu$, где $\mu$ — максимальное значение проекции магнитного момента, равное

$$\mu = (eh/2\pi mc)\, j = 2\mu_B j;$$

$\mu_B = eh/4\pi mc$ — магнетон Бора, а $j$ — спиновое квантовое число, которое может быть как целым, так и полуцелым. Для вычисления $\bar{\mu}_z = \mu\cos\bar{\theta}$ мы получаем теперь выражение

$$\bar{\mu}_z = \mu \frac{\sum_{s=-j}^{j} \frac{s}{j} e^{\beta\mu\mathscr{H}\frac{s}{j}}}{\sum_{s=-j}^{j} e^{\beta\mu\mathscr{H}\frac{s}{j}}} = \frac{1}{\mathscr{H}}\frac{\partial}{\partial\beta}\left(\ln \sum_{s=-j}^{j} e^{\beta\mu\mathscr{H}\frac{s}{j}}\right).$$

Сумма геометрической прогрессии под знаком логарифма равна $\dfrac{\operatorname{sh}\left(\beta\mu\mathscr{H}\dfrac{j+1/2}{j}\right)}{\operatorname{sh}\left(\dfrac{\beta\mu\mathscr{H}}{2j}\right)}$ и для намагничения получим выражение

$$M = M_0 L_j(\beta\mu\mathscr{H}) = M_0 L_j\left(\frac{\mu\mathscr{H}}{kT}\right), \tag{56.8}$$

где квантовые функции Ланжевена $L_j\left(\frac{\mu\mathscr{H}}{kT}\right)=L_j\left(\frac{M_0\mathscr{H}}{RT}\right)$ определяются формулой

$$L_j(x)=\frac{j+1/2}{j}\operatorname{cth}\left(\frac{j+1/2}{j}x\right)-\frac{1}{2j}\operatorname{cth}\left(\frac{x}{2j}\right) \tag{56.9}$$

и существенно зависят от $j$. Заметим, однако, что все квантовые функции $L_j(x)$ стремятся к 1 при $x\to\infty$ (сильные поля и низкие температуры), что приводит к эффекту насыщения (предельного намагничения). Действительно, при $x\to\infty$ $\operatorname{cth} ax\to 1$ и согласно формуле (56.9) $L_j(x)\to 1$. В противоположном предельном случае $x\ll 1$ (слабые поля и высокие температуры) имеем согласно разложению (56.6)

$$L_j(x)\approx\frac{j+1}{3j}x\ll 1 \tag{56.10}$$

и намагничение является слабым.

Угловой коэффициент кривой $L_j(x)$ в начале координат равен $L_j'(0)=(j+1)/3j$ и существенно зависит от $j$. В частности, при $j=1/2$ (например, электронный газ) имеем

$$M=M_0L_{1/2}\left(\frac{\mu\mathscr{H}}{kT}\right)=M_0\operatorname{th}\left(\frac{\mu\mathscr{H}}{kT}\right),\quad L_{1/2}'(0)=1. \tag{56.11}$$

Нетрудно видеть, что классическая функция Ланжевена представляет собой предел функции $L_j(x)$ при $j\to\infty$.

### 57*. Магнетизм электронного газа [17]

Рассмотрим электронный газ, находящийся в магнитном поле с напряженностью $\mathscr{H}$. Наличие поля вызывает два эффекта. Один из них — это ориентация магнитных спиновых моментов вдоль направления поля, рассмотренный нами (в приближении статистики Максвелла — Больцмана) в предыдущем параграфе. Из формулы (56.11) при слабых полях и высоких температурах имеем

$$M=M_0\frac{\mu_B\mathscr{H}}{kT}=\varkappa\mathscr{H},$$

где парамагнитная восприимчивость $\varkappa$ равна

$$\varkappa=\frac{M_0\mu_B}{kT}=\frac{N\mu_B^2}{kT} \tag{57.1}$$

и обратно пропорциональна температуре. Электронный газ обладает, однако, кроме того, диамагнитным моментом, направленным в сторону, противоположную внешнему полю. Заметим прежде всего, что диамагнитный эффект имеет чисто квантовое происхождение и в классическом электронном газе он отсутствует. Это следует из того, что сила Лоренца, действующая на частицу в магнитном поле,

$\boldsymbol{f}=\frac{e}{c}[\boldsymbol{v}\mathscr{H}]$, перпендикулярна направлению скорости и, следовательно, не совершает над частицей работу. Поэтому его энергия, если не учитывать потенциальную энергию спина — $\mu_B\mathscr{H}$, приводящую к парамагнитному эффекту, не зависит от поля и магнитный момент $\mu=-\partial\varepsilon/\partial\mathscr{H}=0$. Однако, как обнаружил в 1930 году Л. Д. Ландау, в квантовомеханической теории магнетизма дело обстоит иначе. Дело в том, что в постоянном магнитном поле заряд двигается по винтовым линиям, ось которых совпадает с направлением поля. По этой причине движение электрона в направлении поля инфинитно и, следовательно, неквантовано. Движение же электрона в плоскости, перпендикулярной полю, происходит по окружности с ларморовской частотой $\omega_L=e\mathscr{H}/mc$ и, являясь финитным, оказывается квантованным.

Как показал Л. Д. Ландау (см. [5]), уровни энергии электрона в постоянном магнитном поле, направленном по оси $Oz$ определяются формулой

$$\varepsilon(p_z, \mathscr{H})=\mu_B\mathscr{H}(2n+1)+\frac{p_z^2}{2m}\pm\mu_B\mathscr{H}, \quad n=0, 1, 2, \ldots, \quad (57.2)$$

где $\mu_B\mathscr{H}(2n+1)$ — квантованные уровни «поперечной» части кинетической энергии, а $p_z^2/2m$ — ее неквантованная «продольная» часть. Благодаря квантованию «поперечной» энергии кинетическая энергия электрона оказывается зависящей от напряженности магнитного поля. Уровни энергии (57.2), благодаря наличию неквантованной части $p_z^2/2m$, образуют сплошной энергетический спектр, и число состояний с фиксированным $n$ и продольным импульсом в интервале $(p_z, p_z+dp_z)$ равно

$$\rho(p_z)\,dp_z=\frac{V}{h^2}\frac{e\mathscr{H}}{c}\,dp_z. \quad (57.3)$$

Запишем выражение для $\Omega$-потенциала электронного газа следующим образом:

$$\Omega(\mu, \mathscr{H}, T)=-kT\sum_{(q)}\ln\left(1+e^{(\mu-\varepsilon(q))/kT}\right), \quad (57.4)$$

где символом $q$ обозначена совокупность аргументов $n, \mathscr{H}, p_z$, от которых зависит энергия и символ $\sum_{(q)}$ означает суммирование по $n$ и по двум направлениям спина и интегрирование по $p_z$:

$$\sum_{(q)}\ldots=\sum_{\text{спин}}\sum_{n=0}^{\infty}\int dp_z\rho(p_z)\ldots \quad (57.5)$$

Для дифференциала $\Omega(\mu, \mathscr{H}, T)$ имеем согласно формуле (36.18) выражение ($V=\text{const}$)

$$d\Omega=-S\,dT-MV\,d\mathscr{H}-N\,d\mu, \quad (57.6)$$

из которого число частиц, намагничение $M$ и магнитная восприимчивость $\varkappa = M/\mathscr{H}$ могут быть найдены по формулам

$$N = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right)_{T,\,\mathscr{H}}, \quad M = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mathscr{H}}\right)_{T,\,\mu}, \quad \varkappa = -\frac{1}{V\mathscr{H}}\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mathscr{H}}\right)_{T,\,\mu}. \tag{57.7}$$

Заметим, что, пользуясь формулой (57.2), для энергии мы рассматриваем совместно и диамагнитный (первый член в (57.2)) и парамагнитный ($\pm\mu_B\mathscr{H}$) эффекты. В выражении (57.4) невозможно непосредственно осуществить предельный переход $T \to 0$ °K, так как подынтегральное выражение становится сильно разрывным. Для наших целей важно преобразовать сумму (57.4) в некоторый контурный интеграл в плоскости комплексного аргумента $\lambda$. Воспользуемся следующими тремя формулами, доказательство которых вынесено в «Математическое приложение», (L.3 — L.5):

$$\frac{1}{2\pi i}\int\limits_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty}\frac{\pi\lambda}{\sin\pi\lambda}\,\frac{e^{\lambda\xi}}{\lambda^2}\,d\lambda = \ln(1+e^{\xi}), \tag{57.8}$$

$$\frac{1}{2\pi i}\int\limits_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty}\frac{e^{\lambda\xi}}{\lambda^2}\,d\lambda = \xi\sigma(\xi) \tag{57.9}$$

($\sigma(\xi)$ — ступенчатая функция $\sigma(\xi) = \begin{cases} 1 & \text{при } \xi > 0 \\ 0 & \text{при } \xi < 0 \end{cases}$),

$$\int\limits_{-\infty}^{\infty}\frac{e^{\lambda\xi}\,d\xi}{4\operatorname{ch}^2\dfrac{\xi}{2}} = \frac{\pi\lambda}{\sin\pi\lambda}. \tag{57.10}$$

Используя формулу (57.8), приведем выражение (57.4) к виду

$$\Omega(\mu, \mathscr{H}, T) = -\frac{1}{2\pi i}\int\limits_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty}\frac{\pi\lambda kT}{\sin(\pi\lambda kT)}\,\frac{\sum\limits_{(q)} e^{\lambda(\mu-\varepsilon(q))}}{\lambda^2}\,d\lambda$$

и с помощью (57.10) найдем

$$\Omega(\mu, \mathscr{H}, T) = -\frac{1}{2\pi i}\int\limits_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty}\frac{d\lambda}{\lambda^2}\int\limits_{-\infty}^{\infty}d\xi\,\frac{\sum\limits_{(q)} e^{\lambda(\xi kT+\mu-\varepsilon(q))}}{4\operatorname{ch}^2\dfrac{\xi}{2}}. \tag{57.11}$$

В формуле (57.11) уже легко совершить предельный переход $T \to 0$ °K. Положив в этой формуле $T = 0$ °K и интегрируя по $\xi$, получим

$$\Omega(\mu, \mathscr{H}, 0) = -\frac{1}{2\pi i}\int\limits_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty}d\lambda\,\frac{\sum\limits_{(q)} e^{\lambda(\mu-\varepsilon(q))}}{\lambda^2}\int\limits_{-\infty}^{\infty}\frac{d\xi}{4\operatorname{ch}^2\dfrac{\xi}{2}} =$$

$$= -\frac{1}{2\pi i}\int\limits_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty}d\lambda\,\frac{\sum\limits_{(q)} e^{\lambda(\mu-\varepsilon(q))}}{\lambda^2}. \tag{57.12}$$

Изменив в (57.11) порядок интегрирования и учитывая (57.12) (с заменой $\mu \to \mu + \xi kT$), находим

$$\Omega(\mu, \mathscr{H}, T) = \int_{-\infty}^{\infty} d\xi \frac{\Omega(\mu + kT\xi, \mathscr{H}, 0)}{4\operatorname{ch}^2 \frac{\xi}{2}} = \frac{1}{kT} \int_{-\infty}^{\infty} d\eta \frac{\Omega(\eta, \mathscr{H}, 0)}{4\operatorname{ch}^2\left(\frac{\eta-\mu}{2kT}\right)}. \tag{57.13}$$

Отсюда следует важное свойство $\Omega$-потенциала: зависимость от $\mu$ при температуре $T$ однозначно определяется зависимостью $\Omega$ от $\mu$ при $T = 0$ °K. Следовательно, для термодинамического описания электронного газа достаточно знать $\Omega(\mu, \mathscr{H}, T)$ при $T = 0$ °K. Имеем согласно формулам (57.12) и (57.9)

$$\Omega(\mu, \mathscr{H}, 0) = -\frac{1}{2\pi i} \int_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty} d\lambda \frac{\sum_{(q)} e^{\lambda(\mu - \varepsilon(q))}}{\lambda^2} = -\sum_{(q)} (\mu - \varepsilon(q)) \sigma(\mu - \varepsilon(q)). \tag{57.14}$$

Проведем в этом выражении сначала суммирование по $n$ и по двум направлениям спина. Легко заметить, что разность $(\mu - \varepsilon)$ для значения квантового числа $(n - 1)$ и спина, направленного по полю, будет равна такой же разности для значения $n$ и спина, направленного против поля, для всех значений $n$

$$\mu - (2n-1)\mu_B\mathscr{H} - \mu_B\mathscr{H} - \frac{p_z^2}{2m} = \mu - (2n+1)\mu_B\mathscr{H} + \mu_B\mathscr{H} - \frac{p_z^2}{2m} = \mu - 2n\mu_B\mathscr{H} - \frac{p_z^2}{2m}.$$

Благодаря этому все слагаемые суммы по $n$ удваиваются (кроме члена суммы с $n = 0$ и спином, направленным против поля) и мы получим

$$\Omega(\mu, \mathscr{H}, 0) = -\frac{V}{h^2} \frac{e\mathscr{H}}{c} \int \left[\mu - \frac{p_z^2}{2m} + 2\sum_{n=1}^{\infty} \left(\mu - 2n\mu_B\mathscr{H} - \frac{p_z^2}{2m}\right)\right] dp_z, \tag{57.15}$$

причем благодаря опущенному в этом выражении множителю

$$\sigma\left(\mu - 2n\mu_B\mathscr{H} - \frac{p_z^2}{2m}\right),$$

интегрирование в каждом члене суммы ведется по промежутку между двумя нулями подынтегральной функции (от $-\sqrt{2m(\mu - 2n\mu_B\mathscr{H})}$ до $+\sqrt{2m(\mu - 2n\mu_B\mathscr{H})}$).

Для значений $\mu$ в интервале $2l\mu_B\mathscr{H} < \mu < 2(l+1)\mu_B\mathscr{H}$, где $l$ — целое число, выполняя интегрирование, получаем:

$$-\Omega(\mu, \mathscr{H}, 0) = N\mu_B\mathscr{H}\left[\left(\frac{\mu}{\mu_0}\right)^{3/2} + 2\sum_{n=1}^{l}\left(\frac{\mu - 2n\mu_B\mathscr{H}}{\mu_0}\right)^{3/2}\right], \quad (57.16)$$

где через $\mu_0$ обозначен химический потенциал электронного газа в отсутствие магнитного поля и при температуре 0 °K;

$$\mu_0 = \left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{2/3}\frac{h^2}{2m}.$$

Для наших целей удобнее переписать выражение (57.16) в виде

$$-\Omega(\mu, \mathscr{H}, 0) = N\mu_0\left(\frac{\mu_B\mathscr{H}}{\mu_0}\right)^{3/2}\left[\left(\frac{\mu}{\mu_B\mathscr{H}}\right)^{3/2} + 2\sum_{n=1}^{l}\left(\frac{\mu}{\mu_B\mathscr{H}} - 2n\right)^{3/2}\right]. \quad (57.17)$$

Введем следующие обозначения:

$$x = \frac{\mu(\mathscr{H}, 0)}{\mu_B\mathscr{H}}, \quad (57.18)$$

$$R_a(x) = ax^{a-1} + 2a\sum_{n=1}^{\infty}(x-2n)^{a-1}\sigma(x-2n). \quad (57.19)$$

Дифференцируя выражение для функции $R_a(x)$, получим

$$\frac{dR_a}{dx} = a\left[(a-1)x^{a-2} + 2(a-1)\sum_{n=1}^{\infty}(x-2n)^{a-2}\sigma(x-2n)\right] + 2a\sum_{n=1}^{\infty}(x-2n)^{a-1}\delta(x-2n),$$

где $\delta(x)$ — дельта-функция Дирака. Отсюда видно, что при любых $a > 1$ имеет место соотношение

$$\frac{dR_a}{dx} = aR_{a-1}, \quad (57.20)$$

но при $a \leqslant 1$ производная функции $R_a(x)$ обращается в бесконечность при $x = 2l$ ($l$ — целое число), а сама $R_a(x)$ испытывает в этих точках скачки (конечные при $a = 1$ и бесконечные при $a < 1$).

Подставляя (57.18), (57.19) в формулу (57.17), получим

$$-\Omega(\mu, \mathscr{H}, 0) = \frac{2}{5}N\mu_0\left(\frac{\mu_B\mathscr{H}}{\mu_0}\right)^{5/2}R_{5/2}(x), \quad (57.21)$$

откуда согласно формулам (57.18) и (57.20) находим

$$N = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right)_{T,\mathscr{H}} = N\left(\frac{\mu_B\mathscr{H}}{\mu_0}\right)^{3/2} R_{3/2}(x), \tag{57.22}$$

$$\varkappa(\mathscr{H}, 0) = -\frac{1}{V\mathscr{H}}\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mathscr{H}}\right)_{\mu, T} = \frac{N}{V}\frac{\mu_B^2}{\mu_0}\left(\frac{\mu_B\mathscr{H}}{\mu_0}\right)^{1/2}(R_{3/2}(x) - xR_{3/2}(x)). \tag{57.23}$$

Из формулы (57.22) следует

$$\frac{\mu_0}{\mu_B\mathscr{H}} = [R_{3/2}(x)]^{2/3}, \tag{57.24}$$

и, используя определение (57.18), находим

$$\frac{\mu(\mathscr{H}, 0)}{\mu_0} = x[R_{3/2}(x)]^{-2/3}. \tag{57.25}$$

Наконец, подставляя значение (57.24) в (57.23), получаем

$$\frac{\varkappa(\mathscr{H}, 0)}{\varkappa_0} = [R_{3/2}(x) - xR_{3/2}(x)]\{R_{3/2}(x)\}^{-1/3}, \tag{57.26}$$

где

$$\varkappa_0 = \frac{N}{V}\frac{\mu_B^2}{\mu_0}.$$

Формулы (57.24) — (57.26) дают в параметрическом виде зависимость $\mu(\mathscr{H}, 0)/\mu_0$ и $\varkappa(\mathscr{H}, 0)/\varkappa_0$ от $\mu_0/\mu_B\mathscr{H}$ (рис. 61), т. е. от напряженности магнитного поля при температуре абсолютного нуля. Из этих

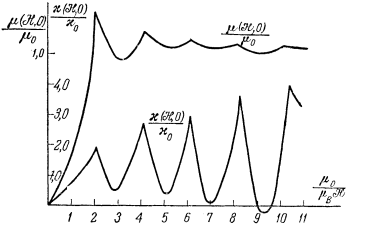



Рис. 61.

формул видно, что поведение величин $\mu(\mathscr{H}, 0)/\mu_0$ и $\varkappa(\mathscr{H}, 0)/\varkappa_0$ определяется свойствами функций $R_{3/2}(x)$ и $R_{3/2}(x)$. Так как производная функции $R_{3/2}(x)$, равная $^3/_2\, R_{1/2}(x)$, имеет разрывы (бесконечные) в точках $x = 2l$, то на графике рис. 61 наблюдаются характерные пики. Мы видим, что как $\mu(\mathscr{H}, 0)$, так и $\varkappa(\mathscr{H}, 0)$ являются

осциллирующими функциями от $\mu_0/\mu_B\mathscr{H}$. С уменьшением напряженности поля $\mathscr{H}$ колебания химического потенциала $\mu(\mathscr{H}, 0)$ быстро затухают и при $\mu_0/\mu_B\mathscr{H} \sim 10$ химический потенциал $\mu$ практически достигает своего предельного значения $\mu_0$.

Восприимчивость $\varkappa(\mathscr{H}, 0)$ испытывает более значительные колебания. Как видно из рис. 61, в некоторых диапазонах значений $\mathscr{H}$ восприимчивость становится отрицательной, что свидетельствует о преобладании диамагнитного эффекта над парамагнитным. Критические поля $\mathscr{H} = \mathscr{H}_l$, при которых функции $\mu(\mathscr{H}, 0)$, $\varkappa(\mathscr{H}, 0)$ испытывают разрывы производных, определяются из условия

$$x_l = \frac{\mu(\mathscr{H}_l, 0)}{\mu_B\mathscr{H}_l} = 2l.$$

Мы можем теперь установить связь между периодом осцилляции восприимчивости $\Delta\mathscr{H}_l$ и напряженностью поля $\mathscr{H}_l$, при котором эта осцилляция наблюдается. Запишем формулы:

$$\frac{\mu(\mathscr{H}_l, 0)}{\mu_B\mathscr{H}_l} = 2l, \quad \frac{\mu(\mathscr{H}_l+\Delta_l\mathscr{H}_l, 0)}{\mu_B(\mathscr{H}_l+\Delta_l\mathscr{H}_l)} = 2(l-1).$$

Беря разность этих выражений и учитывая относительно слабую зависимость $\mu(\mathscr{H}, 0)$ от $\mathscr{H}$ (особенно при больших $l$), получим

$$\frac{\mu(\mathscr{H}_l, 0)}{\mathscr{H}_l} - \frac{\mu(\mathscr{H}_l+\Delta_l\mathscr{H}_l, 0)}{\mathscr{H}_l+\Delta_l\mathscr{H}_l} = 2\mu_B,$$

или

$$\frac{\left(\mu_0+\frac{\partial\mu}{\partial\mathscr{H}}\mathscr{H}_l\right)(\mathscr{H}_l+\Delta_l\mathscr{H}_l) - \left[\mu_0+\frac{\partial\mu}{\partial\mathscr{H}}(\mathscr{H}_l+\Delta_l\mathscr{H}_l)\right]\mathscr{H}_l}{\mathscr{H}_l(\mathscr{H}_l+\Delta_l\mathscr{H}_l)} = 2\mu_B,$$

откуда окончательно находим правило

$$\frac{2\mathscr{H}_l(\mathscr{H}_l+\Delta_l\mathscr{H}_l)}{\Delta\mathscr{H}_l} = \frac{\mu_0}{\mu_B} = \text{const},$$

которое хорошо согласуется с данными эксперимента.

Рассмотрим некоторые предельные случаи:

А. Случай сильных полей: $x = \frac{\mu}{\mu_B\mathscr{H}} < 2$.

Как видно из графика 61 в области $0 < x < 2$, что соответствует интервалу $0 < \frac{\mu_0}{\mu_B\mathscr{H}} < [R_{3/2}(2)]^{2/3} = 4{,}5^{1/3}$, исчезают характерные для слабых полей осцилляции химического потенциала и восприимчивости и $\mu(\mathscr{H}, 0)$ и $\varkappa(\mathscr{H}, 0)$ монотонно убывают с ростом поля. Эта область не представляет практического интереса и едва ли достижима.

Формула (57.19) при $0 < x < 2$ дает

$$R_{3/2}(x) = {}^5/_2 x^{3/2}, \quad R_{3/2}(x) = {}^3/_2 x^{1/2},$$

и, используя (57.24) — (57.26), находим

$$\frac{\mu(\mathscr{H}, 0)}{\mu_0} = \left(\frac{2}{3}\right)^{2/3} x^{2/3}, \quad \frac{\varkappa(\mathscr{H}, 0)}{\varkappa_0} = \frac{2}{3} x^{4/3}, \quad \frac{\mu_0}{\mu_B \mathscr{H}} = \left(\frac{3}{2}\right)^{2/3} x^{1/3}.$$

Исключая из этих формул параметр $x$, получаем

$$\frac{\mu(\mathscr{H}, 0)}{\mu_0} = \frac{4}{9}\left(\frac{\mu_0}{\mu_B \mathscr{H}}\right)^2, \quad \frac{\varkappa(\mathscr{H}, 0)}{\varkappa_0} = \frac{8}{27}\left(\frac{\mu_0}{\mu_B \mathscr{H}}\right)^4. \quad (57.27)$$

Б. Случай слабых полей: $x \gg 1$. Выведем асимптотические выражения для функций $R_a(x)$ при больших значениях аргумента $x$. По формуле (57.19) имеем

$$a^{-1} R_a(2l) = (2l)^{a-1} + 2^a [1^{a-1} + 2^{a-1} + \ldots + (l-1)^{a-1}] = \\ = 2^a \sum_{n=1}^{l} n^{a-1} - (2l)^{a-1}. \quad (57.28)$$

Воспользуемся для оценки этого выражения формулой суммирования Эйлера

$$\sum_{n=0}^{l} f(n) = \int_0^l f(x)\, dx + \frac{1}{2}[f(0) + f(l)] + \ldots$$

Имеем согласно этой формуле

$$\sum_{n=0}^{l} n^{a-1} = \frac{l^a}{a}\left(1 + \frac{a}{2l} + \ldots\right),$$

откуда получим для больших значений $x$

$$R_a(x) = x^a\left[1 + \frac{a(a-1)}{3x^2} + \ldots\right].$$

Вычисляем по формулам (57.25), (57.26)

$$\frac{\mu(\mathscr{H}, 0)}{\mu_0} \approx 1 - \frac{1}{6x^2}, \quad \frac{\varkappa(\mathscr{H}, 0)}{\varkappa_0} \approx 1 - \frac{1}{20x^2}, \quad x = \frac{\mu_0}{\mu_B \mathscr{H}}.$$

Исключая $x$, получаем

$$\frac{\mu(\mathscr{H}, 0)}{\mu_0} \approx 1 - \frac{1}{6}\left(\frac{\mu_B \mathscr{H}}{\mu_0}\right)^2, \quad \frac{\varkappa(\mathscr{H}, 0)}{\varkappa_0} \approx 1 - \frac{1}{20}\left(\frac{\mu_B \mathscr{H}}{\mu_0}\right)^2. \quad (57.29)$$

В области низких температур $kT \ll \mu_B \mathscr{H}$ зависимость $\varkappa(\mathscr{H}, T)$ и $\mu(\mathscr{H}, T)$ от магнитного поля имеет качественно тот же характер, что и при абсолютном нуле, только пики при значениях параметра $x = 2l$ с повышением температуры исчезают и заменяются плавными переходами с шириной порядка $kT/\mu_B \mathscr{H}$. При повышении температуры ширина этих переходных областей растет, кривые сглаживаются и характерный для сильных полей осциллирующий характер кривых смягчается.

Рассмотрим предельный случай высоких температур $kT \gg \mu_0$. В этом случае, как мы убедимся ниже, $\mu/kT$ является большим по абсолютной величине отрицательным числом и $e^{(\mu-\varepsilon)/kT} \ll 1$. Удобно поэтому, не пользуясь общей формулой (57.13), непосредственно вычислить $\Omega(\mu, \mathscr{H}, T)$ по формуле (57.4). Имеем, подставляя $\varepsilon(q)$ из (57.2) и переходя к интегрированию,

$$-\Omega(\mu, \mathscr{H}, T) = kT \sum_{(q)} e^{\beta(\mu-\varepsilon(q))} = e^{\mu/kT} \frac{V}{h^2} \frac{e\mathscr{H}kT}{c} \times$$
$$\times \int_{-\infty}^{\infty} \left(e^{\beta\mu_B\mathscr{H}} + e^{-\beta\mu_B\mathscr{H}}\right) \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\mu_B\mathscr{H}(2n+1)} e^{-\beta p_z^2/2m}\, dp_z.$$

Выполняя интегрирование

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta p_z^2/2m}\, dp_z = \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{1/2} = (2\pi mkT)^{1/2}$$

и суммирование

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\mu_B\mathscr{H}(2n+1)} = \left(e^{\mu_B\mathscr{H}/kT} - e^{-\mu_B\mathscr{H}/kT}\right)^{-1},$$

получим

$$-\Omega(\mu, \mathscr{H}, T) = \frac{V}{4}\left(\frac{8\pi m}{h^2}\right)^{3/2} (kT)^{3/2} e^{\mu/kT} \frac{\mu_B\mathscr{H}}{kT} \operatorname{cth} \frac{\mu_B\mathscr{H}}{kT}. \quad (57.30)$$

Отсюда по формулам (57.7) получим

$$N = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right)_{T,\mathscr{H}} = \frac{V}{4}\left(\frac{8\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} e^{\mu/kT} \frac{\mu_B\mathscr{H}}{kT} \operatorname{cth} \frac{\mu_B\mathscr{H}}{kT} \quad (57.31)$$

и, логарифмируя, находим химический потенциал

$$\mu = -kT \ln\left\{\frac{V}{4N}\left(\frac{8\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} \frac{\mu_B\mathscr{H}}{kT} \operatorname{cth} \frac{\mu_B\mathscr{H}}{kT}\right\}. \quad (57.32)$$

Последняя формула показывает, что $\mu(\mathscr{H}, T)/kT$ действительно при $kT \gg \mu_0$ и любых $\mathscr{H}$ является большим отрицательным числом. Аналогично имеем

$$M(\mathscr{H}, T) = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mathscr{H}}\right)_{\mu,T} =$$
$$= \frac{(kT)^{5/2}}{4\mathscr{H}}\left(\frac{8\pi m}{h^2}\right)^{3/2} e^{\mu/kT}\left[\frac{\mu_B\mathscr{H}}{kT}\operatorname{cth}\frac{\mu_B\mathscr{H}}{kT} - \left(\frac{\mu_B\mathscr{H}}{kT}\right)^2 \operatorname{sh}^{-2}\frac{\mu_B\mathscr{H}}{kT}\right].$$

Исключая $\mu$ с помощью (57.32) и вводя максимальное намагничение единицы объема $M_0 = N\mu_B/V$, получим

$$\frac{M(\mathscr{H}, T)}{M_0} = \frac{kT}{\mu_B \mathscr{H}}\left[1 - \frac{2\mu_B\mathscr{H}/kT}{\operatorname{sh}(2\mu_B\mathscr{H}/kT)}\right]. \qquad (57.33)$$

Формула (57.33), выведенная для высоких температур с учетом как диамагнитного, так и парамагнитного эффектов, существенно отличается от формулы (56.11), полученной без учета диамагнитного эффекта. В то время как выражение (56.11) приводит к насыщению в сильных полях ($M \to M_0$ при $\mathscr{H} \to 0$), выражение (57.33) приводит к монотонному убыванию намагничения $M$ в сильных полях $M \sim \mathscr{H}^{-1}$. Этот результат иллюстрируется рис. 62, где приведены кривая $L_{1/2}(\mu_B \mathscr{H}/kT)$ (кривая *1*) и кривая, вычисленная по формуле (57.33) (кривая *2*). Естественно, всякие следы осцилляций для величин $\mu(\mathscr{H}, T)/\mu_0$ и $\varkappa(\mathscr{H}, T)/\varkappa_0$ при высоких температурах полностью стираются.

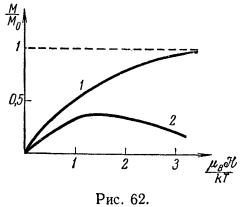



Рис. 62.

ГЛАВА VII

# КОНКРЕТНЫЕ ЗАДАЧИ — СИСТЕМЫ ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ ЧАСТИЦ

В этой главе будут рассмотрены задачи, связанные с описанием систем взаимодействующих частиц с помощью метода ансамблей Гиббса, а также с помощью квантовомеханического метода вторичного квантования.

## § 58. Неидеальные газы

В качестве примера задачи, которая не может быть решена с помощью распределения Максвелла — Больцмана, но может быть исследована методом Гиббса, рассмотрим поведение одноатомного газа, взаимодействием между атомами которого нельзя пренебречь. Будем считать, что потенциальная энергия взаимодействия между атомами сводится к сумме энергий попарных взаимодействий, зависящих только от расстояний между атомами

$$\mathcal{U}_N(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \ldots, \boldsymbol{r}_N) = \sum_{i<k=1}^{N} \mathcal{U}(|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_k|). \tag{58.1}$$

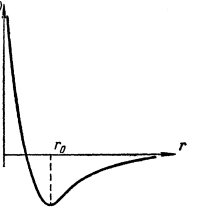


Рис. 63.

Потенциальная энергия взаимодействия двух атомов обладает следующими свойствами (рис. 63). При $r = |\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_k| > r_0$ преобладают слабые Ван-дер-Ваальсовы силы притяжения, которые весьма быстро спадают с расстоянием (в квантовой механике доказывается, что в весьма общих предположениях, в этой области $\mathcal{U}(r\ldots) \sim r^{-6}$). Поэтому при $r$, существенно превышающих $r_0$, значение $-\mathcal{U}(r)/kT \ll 1$ ($\mathcal{U}(r) < 0$). При $r \lesssim r_0$ превалируют весьма быстро нарастающие силы отталкивания, связанные с деформацией электронных оболочек. В грубом приближении непроницаемых сфер мы будем считать в дальнейшем

$\mathcal{U}(r) \to \infty$ при $r < r_0$. При $r = r_0$ ($r_0$ приближенно представляет собой диаметр атома) силы притяжения и силы отталкивания уравновешиваются, а потенциальная энергия взаимодействия имеет минимум.

Будем исходить из формулы, связывающей $\Omega$-потенциал газа с $Q$-суммой состояний:

$$e^{-\frac{\Omega}{kT}} = Q = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\frac{\mu N}{kT}} \sum_{i} e^{-\frac{E(i|N)}{kT}} g(i, N). \tag{58.2}$$

В задаче о поведении неидеального газа квантование энергетических уровней несущественно, и мы перейдем к классическому описанию, заменяя кратность вырождения $g(i, N)$ выражением

$$\frac{d\Gamma_N}{h^{3N} N!} = \frac{\prod_i dq_i\, dp_i}{h^{3N} N!},$$

а энергию $E(i|N)$ выражением

$$E_N(p, r) = \sum_{k=1}^{N} \frac{p_k^2}{2m} + \mathcal{U}_N(r_1, r_2, \ldots, r_N), \qquad N \geqslant 2,$$

$$E_0(p, r) = 0, \quad E_1(p, r) = p^2/2m. \tag{58.3}$$

Таким образом,

$$Q(z, V, T) = \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{z}{\lambda^3}\right)^n \frac{Z_n(V, T)}{n!}, \tag{58.4}$$

где $z = e^{\mu/kT}$, $\lambda = \left(\frac{h^2}{2\pi m k T}\right)^{1/2}$ — длина волны де Бройля, соответствующая средней тепловой энергии,

$$Z_n(V, T) = \int d^3r_1 \ldots d^3r_n e^{-\beta \sum_{i<k=1}^{n} \mathcal{U}(r_{ik})} \tag{58.5}$$

— конфигурационный интеграл.

Введем величины $f_{ik} = e^{-\beta \mathcal{U}(r_{ik})} - 1$. В соответствии со свойствами потенциальной энергии взаимодействия молекул $\mathcal{U}(r_{ik})$ величины $f_{ik}$ становятся весьма малыми при $r_{ik} > r_0$, стремятся к $-1$ при $r_{ik} \to r_0$ и являются ограниченными в промежуточной области расстояний. После введения величин $f_{ik}$ выражение для конфигурационного интеграла принимает вид

$$Z_n(V, T) = \int d^3r_1 \ldots d^3r_n \prod_{i<k=1}^{n} (1 + f_{ik}) =$$

$$= \int d^3r_1 \ldots d^3r_n [1 + (f_{12} + f_{13} + \ldots + f_{N-1,N}) + (f_{12}f_{13} + f_{12}f_{14} + \ldots) + \ldots]. \tag{58.6}$$

Разложение подынтегральной функции по степеням величин $f_{ik}$ в выражении (58.6) особенно удобно для рассмотрения поведения разреженных газов. Дело в том, что каждый множитель $f_{ik}$ эффективно ограничивает одно из интегрирований в интеграле $\int d^3r_i\, d^3r_k$ объемом порядка $r_0^3$ и, следовательно, вносит в результат малый множитель $r_0^3/V$ (по сравнению с интегралом, не содержащим $f_{ik}$).

Это значит, что в разные слагаемые (58.7) вносят вклад разные области конфигурационного пространства. В интеграл $\int d^3r_1\, d^3r_2 \ldots d^3r_N$ (соответствующий слагаемому 1 в прямых скобках) вносит вклад все конфигурационное пространство. В интеграл, содержащий множитель $\sum f_{ik}$, вклад вносят только те области конфигурационного пространства, в которых $|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_k| \leqslant r_0$ (произошло «столкновение» двух молекул). В интеграл, содержащий множитель $\sum f_{ik}f_{jl}$, вносят вклад те области конфигурационного пространства, которые соответствуют «столкновению» трех молекул (один из индексов $j$ или $l$ совпадает с одним из индексов $i$ или $k$) и одновременному «столкновению» двух пар молекул ($i$-я с $k$-й и $j$-я с $l$-й) и т. д.

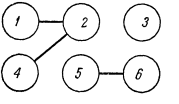


Рис. 64.

Так как в разреженном газе столкновения комплексов из большого числа молекул должны происходить редко, интуитивно ясно, что разложение (58.6) должно более или менее быстро сходиться.

Для наглядного изучения структуры выражения (58.6) сопоставим каждому члену этого разложения некоторый наглядный образ, который принято именовать графом. Каждой из переменных $\boldsymbol{r}_1$, $\boldsymbol{r}_2$, ..., $\boldsymbol{r}_n$ мы приведем в соответствие пронумерованный кружок, а каждому множителю $f_{ik}$ — линию, соединяющую $i$-й и $k$-й кружок. Например, интегралу $\int d^3r_1 \ldots d^3r_6 f_{12}f_{24}f_{56}$ сопоставляется граф рис. 64. (Для наших целей достаточно рассматривать только такие графы, в которых два кружка могут быть соединены только одной линией — простые графы.) Нетрудно видеть, что выражению (58.6) соответствует сумма всевозможных графов из $n$ кружков ($n$-частичные графы). При этом первому члену в квадратных скобках соответствует граф без соединительных линий, второму члену разложения ($f_{12} + f_{13} + \ldots$) соответствуют $n$ ($n - 1$)/2 графов с одной линией, третьему члену ($f_{12}f_{13} + f_{12}f_{14} + \ldots$) — графы с двумя линиями и т. д. Графы могут быть подразделены на связные, т. е. такие, в которых все кружки связаны друг с другом прямо или косвенно (через другие кружки), и несвязные, в которых имеются изолированные друг от друга группы кружков или отдельные кружки. Например, граф рис. 65, *а* — связный, граф рис. 65, *б* — двусвязный, граф рис. 65, *в* — трехсвязный и т. д.

Так как каждому графу однозначно сопоставляется интеграл и каждому интегралу — граф, мы будем в дальнейшем часто для

краткости употреблять слово «граф» вместо «интеграл», говорить о сумме или произведении графов вместо суммы или произведения соответствующих интегралов.

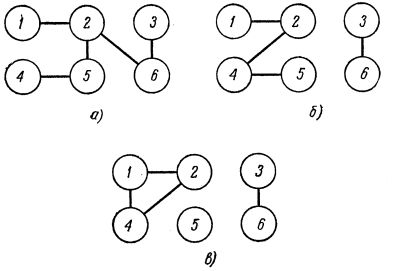



Рис. 65.

Ясно, что любой интеграл, соответствующий $k$-связному графу, распадается на произведение интегралов меньшей кратности. Например, интеграл, соответствующий рис. 65, *б*, равен

$$\int d^3r_1\, d^3r_2\, d^3r_4\, d^3r_5\, f_{12}f_{24}f_{45} \int d^3r_3\, d^3r_6\, f_{36},$$

а интеграл, соответствующий рис. 65, *в*, равен

$$\int d^3r_1\, d^3r_2\, d^3r_4\, f_{12}f_{24}f_{14} \int d^3r_5 \int d^3r_3\, d^3r_6\, f_{36}.$$

Будем называть $k$-группой любой $k$-частичный связный граф и введем понятие группового интеграла, определив его как произведение нормирующего множителя $1/k!V\lambda^{3k-3}$ на сумму интегралов,

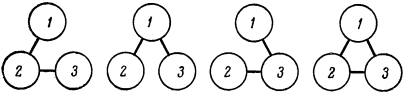



Рис. 66.

соответствующих всем различным $k$-группам. В этом определении различными $k$-группами считаются как графы, отличающиеся друг от друга числом и расположением соединительных линий, так и графы, отличающиеся нумерацией, соединенных друг с другом и не соединенных друг с другом кружков. Так, при $k = 3$ существуют четыре различных 3-группы, изображенные на рис. 66. При

$k = 4$ существует 38 различных 4-групп. На рис. 67 изображены 13 типов существенно различных 4-групп, которые не могут быть получены друг из друга путем вращения рисунка в своей плоскости. Рис. 67, *а—д* изображают группы с тремя соединяющими линиями, рис. 67, *е—к* — группы с четырьмя линиями, рис. 67, *л, м* — группы с пятью линиями и рис. 67, *н* — группу с шестью линиями. Цифры, стоящие над рисунками, указывают, сколько групп, отличающихся

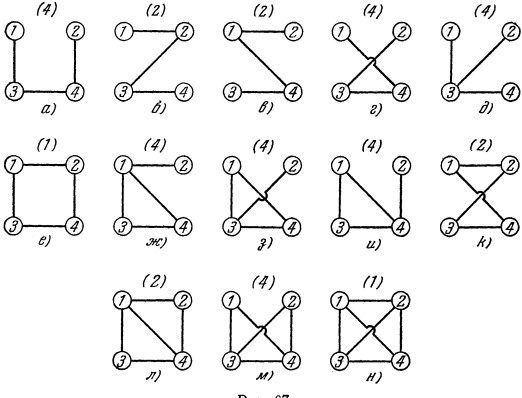



Рис. 67.

нумерацией соединенных и несоединенных кружков (включая и изображенную на рисунке), можно получить из данного рисунка, вращая его в своей плоскости (номера *1, 2, 3, 4* остаются при этом вращении на своих местах). Так, из графа 67, *а* можно получить еще три эквивалентных графа, поворачивая рисунок на 90°, 180°, 270°, из графа 67, *б* — еще один эквивалентный граф, вращая рисунок на 90°, графы 67, *е* и 67, *н* инвариантны по отношению к вращению на 90° и каждый из них определяет только одну 4-группу и т. д.

Групповые интегралы обладают двумя важными свойствами: 1) $b_k(V, T)$ есть величина безразмерная (это непосредственно видно), 2) $b_k(V, T)$ имеет конечный предел при $V \to \infty$. Последнее свойство следует из того, что все множители $f_{im}$ стремятся к нулю при $r_{im} \gg r_0$, что эффективно ограничивает (для связных графов) ($k$ — 1) интегрирований областью с объемом $\sim r_0^3$, и лишь одно интегрирование ведется по всему объему $V$. При $k = 1$ граф (*1*) (на рис. 67 единица

в кружке) является 1-группой и соответственно этому

$$b_1 = \frac{1}{V}\int d^3r_1 = 1, \tag{58.7}$$

2-группой является граф (*1*)—(*2*) (на рис. 67 цифры в кружке) и

$$b_2 = \frac{1}{2!\,V\lambda^3}\int d^3r_1\, d^3r_2 f_{12}(r_{12}) = \frac{1}{2!\,\lambda^3}\int d^3r_{12} f(r_{12}) \tag{58.8}$$

(мы перешли к интегрированию по координатам центра инерции $R = (r_1 + r_2)/2$ и относительному радиусу-вектору $r_{12}$).

Четыре различные 3-группы изображены на рис. 66 и групповой интеграл $b_3$ равен

$$b_3 = \frac{1}{3!\,V\lambda^6}\int d^3r_1\, d^3r_2\, d^3r_3 [f_{12}f_{23} + f_{12}f_{13} + f_{13}f_{23} + f_{12}f_{23}f_{13}]. \tag{58.9}$$

Любой $n$-частичный граф представляет собой произведение нескольких групп (с числом кружков, не превышающим $n$). Если число $k$-групп есть $m_k$, то имеет место соотношение

$$\sum_{k=1}^{n} km_k = n.$$

Ясно при этом, что $m_n \leqslant 1$, причем если $m_n = 1$, то все остальные $m_k = 0$ ($k \neq n$). Мы получаем при этом связный $n$-частичный граф.

Заданный набор чисел $m_k$ определяет не один $n$-частичный граф, а множество таких графов, так как, во-первых, $k$-частичные графы (при $k \geqslant 3$) могут быть различными (см. рис. 66, 67) и, во-вторых, номера переменных $r_1, r_2, \ldots, r_n$ могут по-разному распределяться по группам.

Обозначим $S(m_k)$ сумму интегралов, сопоставляемых всем графам, соответствующим набору чисел $m_k$. Очевидно, что конфигурационный интеграл $Z_n$ тогда равен

$$Z_n = \sum_{\{m_k\}} S(m_k), \tag{58.10}$$

где суммирование ведется по всем наборам чисел $m_k$, удовлетворяющим условию

$$\sum_{k=1}^{n} km_k = n. \tag{58.11}$$

Выражение для суммы $S(m_k)$ можно получить следующим образом: фиксируем некоторую определенную нумерацию кружков и разобьём $n$ кружков на $k$-группы с заданными значениями чисел $k$-групп $m_k$. Далее, заменим каждую из $k$-групп на сумму всевозможных различных $k$-групп. Соответствующий этому $k$-частичному графу интеграл, согласно определению группового интеграла $b_k$, равен

$$k!V\lambda^{3k-3}b_k.$$

Интеграл же, соответствующий всему $n$-частичному графу, очевидно, равен

$$\prod_{k=1}^{n} [k! V\lambda^{3k-3}b_k]^{m_k}.$$

Для того чтобы получить $S(m_k)$, нам остается проделать всевозможные перестановки номеров кружков 1, 2, ..., $n$ (переменных $\boldsymbol{r}_1, \ldots, \boldsymbol{r}_n$), приводящие к новым существенно различным графам. Так как значения интегралов не зависят от обозначения переменных интегрирования, то все получаемые слагаемые одинаковы и нам достаточно для получения $S(m_k)$ умножить полученное выше выражение на число существенно различных графов. При этом существенно различными графами являются только такие, которые отличаются друг от друга набором переменных $\boldsymbol{r}_1, \ldots, \boldsymbol{r}_k$, входящих хотя бы в две $k$-группы. Нахождение числа таких графов представляет собой уже известную нам задачу комбинаторики. Обозначим интересующее нас число существенно различных графов через $W$. В каждом таком графе мы можем проделать $k!$ перестановок номеров внутри каждой $k$-группы и $m_k!$ перестановок $k$-групп между собой. Ни те, ни другие перестановки не приводят к новым существенно различным графам. Полное число полученных таким образом графов

$$W\prod_k (k!)^{m_k}\prod_k m_k!$$

равно, очевидно, $n!$, так как первый множитель учитывает перестановки номеров между $k$-группами, второй — перестановки внутри $k$-групп и третий — перестановки $k$-групп друг с другом, и мы перебираем, таким образом, все перестановки $n$ номеров.

Имеем поэтому

$$W = \frac{n!}{\prod_{k=1}^{n} (k!)^{m_k} m_k!} \tag{58.12}$$

и, следовательно, для $S(m_k)$ получаем выражение

$$S(m_k) = n! \prod_{k=1}^{n} \frac{(V\lambda^{3k-3}b_k)^{m_k}}{m_k!} = n!\lambda^{3n} \prod_{k=1}^{n} \frac{1}{m_k!}\left(\frac{Vb_k}{\lambda^3}\right)^{m_k}, \tag{58.13}$$

где мы воспользовались условием $\sum_{k=1}^{n} km_k = n$.

Согласно (58.10) для конфигурационного интеграла $Z_n$ получаем

$$Z_n = \sum_{\{m_k\}} S(m_k) = n!\lambda^{3n} \sum_{\{m_k\}} \prod_{k=1}^{n} \frac{1}{m_k!}\left(\frac{Vb_k}{\lambda^3}\right)^{m_k}. \tag{58.14}$$

Переход от $Z_n$ к $Q$-сумме по формуле (58.4) позволяет освободиться от условия (58.11):

$$Q(z, V, T) = \sum_{m_k=0}^{\infty} \prod_{k=1}^{\infty} \frac{1}{m_k!} \left(\frac{Vz^k b_k}{\lambda^3}\right)^{m_k} = e^{\frac{V}{\lambda^3} \sum_{k=1}^{\infty} b_k z^k}, \quad (58.15)$$

откуда для $\Omega$-потенциала получаем

$$\frac{\Omega}{kT} = -\ln Q = -\frac{V}{\lambda^3} \sum_{k=1}^{\infty} b_k z^k. \quad (58.16)$$

Для давления и числа частиц находим выражения

$$P = -\frac{\Omega}{V} = \frac{kT}{\lambda^3} \sum_{k=1}^{\infty} b_k z^k, \quad (58.17)$$

$$N = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = -\frac{\partial \Omega}{\partial z}\frac{dz}{d\mu} = -\frac{z}{kT}\frac{\partial \Omega}{\partial z},$$

откуда

$$N = \frac{V}{\lambda^3} \sum_{k=1}^{\infty} k b_k z^k. \quad (58.18)$$

Для того чтобы получить уравнение состояния, следует из формул (58.17) и (58.18) исключить параметр $z = e^{\mu/kT}$.

Как показали Ли и Янг (см., например, [7]), для разреженных газов можно перейти в уравнениях (58.17), (58.18) к пределу $V \to \infty$, $N \to \infty$ при условии, что $\omega = V/N$ остается конечным, и заменить групповые интегралы $b_k(V, T)$ их предельными значениями $\beta_k(T)$

$$\beta_k(T) = \lim_{V \to \infty} b_k(V, T).$$

Тогда получим

$$P = \frac{kT}{\lambda^3} \sum_{k=1}^{\infty} \beta_k z^k, \quad (58.19)$$

$$\frac{1}{\omega} = \frac{1}{\lambda^3} \sum_{k=1}^{\infty} k \beta_k z^k. \quad (58.20)$$

Будем искать уравнение состояния в форме так называемого вириального разложения

$$\frac{P\omega}{kT} = \sum_{i=1}^{\infty} a_i(T) \left(\frac{\lambda^3}{\omega}\right)^{i-1}, \quad (58.21)$$

где величины $a_1(T)$, $a_2(T)$, ... называются первым, вторым и т. д. вириальными коэффициентами.

Подставляя в левую и правую часть разложения (58.21) выражения (58.19) и (58.20), получим

$$\frac{\sum\limits_{k=1}^{\infty}\beta_k z^k}{\sum\limits_{k=1}^{\infty}k\beta_k z^k}=\sum_{i=1}^{\infty}a_i(T)\left(\sum_{k=1}^{\infty}k\beta_k z^k\right)^{i-1},$$

или в развернутой записи

$$(\beta_1 z+2\beta_2 z^2+3\beta_3 z^3+\ldots)\left[a_1+a_2\sum_{k=1}^{\infty}k\beta_k z^k+a_3\left(\sum_{l=k}^{\infty}k\beta_k z^k\right)^2+\ldots\right]=$$
$$=\beta_1 z+\beta_2 z^2+\beta_3 z^3+\ldots \quad (58.22)$$

Это соотношение должно выполняться тождественно при любых $z$. Приравнивая коэффициенты при одинаковых степенях $z$, получим

$$a_1(T)=\beta_1=1,\quad a_2(T)=-\beta_2,\quad a_3(T)=4\beta_2^2-2\beta_3,\ldots \quad (58.23)$$

и, следовательно, все вириальные коэффициенты могут быть выражены через предельные значения групповых интегралов при $V\to 0$.

Вычислим приближенно $a_2(T)=-\beta_2$, пользуясь сведениями об энергии взаимодействия $\mathcal{U}(r)$, изложенными в начале параграфа. Имеем

$$\beta_2=\frac{1}{2\lambda^3}\int d^3r f_{12}(r)=$$
$$=\frac{2\pi}{\lambda^3}\left[\int_0^{r_0}(e^{-\beta\mathcal{U}(r)}-1)\,r^2\,dr+\int_{r_0}^{\infty}(e^{-\beta\mathcal{U}(r)}-1)\,r^2\,dr\right].$$

Заменяя в первом интеграле $\mathcal{U}(r)=\infty$ (молекула рассматривается как абсолютно твердая сфера с радиусом, равным $r_0/2$) и разлагая во втором интеграле экспоненту $e^{-\beta\mathcal{U}(r)}=1+|\mathcal{U}(r)|/kT$, получим

$$\beta_2=\frac{1}{\lambda^3}\left(\frac{a}{kT}-b\right), \quad (58.24)$$

где

$$b=4\cdot\frac{4}{3}\pi\left(\frac{r_0}{2}\right)^3 \quad (58.25)$$

— учетверенный объем атома, а величина

$$a=\frac{1}{2}\,4\pi\int_{r_0}^{\infty}|\mathcal{U}(r)|\,r^2\,dr \quad (58.26)$$

связана со средним значением потенциальной энергии сил притяжения между молекулами.

Таким образом, при учете только парных соударений, имеем

$$P=\frac{NkT}{V}\left(1+\frac{Nb}{V}-\frac{aN}{kTV}\right).$$

Мы можем переписать это уравнение в виде

$$P+\frac{aN^2}{V^2}=\frac{NkT}{V}\left(1+\frac{Nb}{V}\right). \tag{58.27}$$

Интерполяционную формулу, описывающую приближенно не только свойства газа, но и жидкости, мы можем получить путем замены

$$1+\frac{Nb}{V}\approx\frac{1}{1-\frac{Nb}{V}}.$$

Такая замена грубо учитывает плохую сжимаемость жидкости (при $P\to\infty$, $V\to Nb$). Полученное таким образом уравнение

$$\left(P+\frac{aN^2}{V^2}\right)(V-Nb)=NkT \tag{58.28}$$

есть известное уравнение Ван-дер-Ваальса.

Детальное исследование системы уравнений (58.19), (58.20), как и полное вычисление вириальных коэффициентов, представляет собой чрезвычайно сложную задачу, до сих пор полностью не решенную. Эти уравнения должны в принципе описывать не только однофазные состояния системы, но и фазовые переходы (как первого рода — типа конденсации, так и второго рода). При этом точки фазового перехода должны быть сингулярными точками рядов, входящих в (58.20) и (58.21). В связи с этим оказывается полезным считать переменную $z$ комплексной и рассматривать поведение соответствующих рядов в комплексной плоскости $z$, следя за поведением их особых точек. Таким образом, был получен ряд довольно общих результатов, относящихся к аналитическому поведению $Q$-суммы как функции $z$. Мы отсылаем читателя, интересующегося деталями, к книгам [6, 7] и к оригинальным работам [8, 9].

## § 59*. Предельные и отрицательные температуры [18]

Подавляющее большинство физических систем, с которыми приходится иметь дело в статистической физике, — мы будем в дальнейшем их называть *нормальными системами* — обладают следующими двумя свойствами: 1) они имеют неограниченный сверху спектр энергий (хотя бы потому, что кинетическая энергия неограничена по величине, а любая система состоит из движущихся частиц), 2) плотность числа состояний с данной энергией $g(E_i)$ возрастает

с ростом энергии по степенному закону (например, для идеального газа, как мы видели в § 46, $g(E) \sim d\Gamma/dE \sim E^{(3N/2)-1}$). Для таких систем температура обязана быть положительной и может принимать любые значения в интервале $0 \leqslant T < \infty$. Действительно, сходимость ряда для статистической суммы $Z = \sum_i g(E_i)\, e^{-E_i/kT}$, во-первых, требует выполнения неравенства $T \geqslant 0$ и, во-вторых, при выполнении этого условия, допускает любые положительные значения температуры $T$, так как степенной рост функции $g(E_i)$ при любой $T$ более чем компенсируется экспоненциальным убыванием множителя $e^{-E_i/kT}$. Можно, однако, представить себе «особые» физические системы, для которых условия 1) и 2) нарушаются. Рассмотрим несколько возможных «аномальных» систем:

А. Пусть $g(E_i)$ растет при больших энергиях не по степенному, а по показательному закону: $g(E_i) \sim e^{aE_i}$ $(a > 0)$. В этом случае общий член ряда в выражении для $Z$ ведет себя при больших $E_i$ как $e^{(a-1/kT)E_i}$ и для сходимости этого ряда необходимо выполнение условия $0 \leqslant T < 1/ak$. Таким образом, температура является положительной, но существует предельная температура $T_{\text{пр}} = 1/ak$, выше которой система не может быть нагрета.

Рассмотрим теперь систему, в которой плотность числа состояний $g(E_i)$ не растет, а убывает с ростом энергии. Если $g(E_i)$ убывает по степенному закону, то свойства такой системы, как нетрудно видеть, совпадают со свойствами нормальной системы, и для интервала изменения температуры по-прежнему имеем $0 \leqslant T < \infty$.

Б. Если $g(E_i)$ при больших значениях $E_i$ убывает по показательному закону $g(E_i) \sim e^{-aE_i}$, то общий член ряда для статистической суммы $Z$ ведет себя при больших $E_i$ как $e^{-(a+1/kT)E_i}$. Тогда условием сходимости этого ряда является выполнение неравенства

$$a + \frac{1}{kT} = \frac{kTa+1}{kT} \geqslant 0.$$

Отсюда имеем либо $T \geqslant 0$, либо $T < -1/ak$, т. е. для такой системы температура может быть как положительной $(0 \leqslant T < \infty)$, так и отрицательной, причем в последнем случае существует отрицательная предельная температура $T_{\text{пр}} = -1/ak$, выше которой система не может быть нагрета $(-\infty < T < T_{\text{пр}})$.

В. Мы можем представить себе систему, у которой спектр энергий ограничен сверху и существует максимальная энергия $E_{\max}$. Такую систему можно рассматривать как предельный случай системы Б, когда параметр $a$ обращается в $\infty$, а $g(E_i)$ обращается в нуль, начиная с $E_i = E_{\max}$. Мы увидим, что этот случай представляется наиболее интересным с точки зрения практических приложений. В этом случае ряд для $Z$ превращается в конечную сумму и $Z$ имеет конечное значение при любых $T$, как положительных, так

и отрицательных, и для диапазона изменения температуры имеем условие $-\infty < T < \infty$.

Для того чтобы выяснить физический смысл предельных и отрицательных температур, проследим, как меняется с изменением температуры статистическая сумма $Z$, вероятность значения энергии $E_i$ и средняя энергия $\overline{E}$, определяемые соответственно формулами

$$Z = \sum_i g(E_i)\, e^{-E_i/kT}, \tag{59.1}$$

$$W(E_i) = \frac{g(E_i)\, e^{-E_i/kT}}{Z}, \tag{59.2}$$

$$\overline{E} = \frac{\sum_i g(E_i)\, E_i\, e^{-E_i/kT}}{Z}, \tag{59.3}$$

как для нормальных систем, так и в случаях А, Б, В.

**Нормальная система.** В этом случае имеем при $T \to 0$ °K

$$Z \to g(0),\ W(E_i) = \delta_{i,1},\ \overline{E} \to 0 \tag{59.4}$$

(так как при $T \to +0$ °K все экспоненты $e^{-E_i/kT} \to 0$, кроме экспоненты с $E_i = E_1 = 0$, которая равна единице). Это значит, что при $T \to 0$ °K система с достоверностью имеет нулевую энергию. При $T > 0$ °K экспоненты $e^{-E_i/kT}$ являются убывающими, т. е. вероятность более высоких значений энергии меньше, чем вероятность более низких значений. Наконец, при $T \to \infty$ имеем $e^{-E_i/kT} \to 1$,

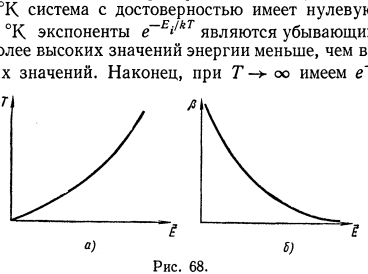



Рис. 68.

т. е. все состояния системы становятся равновероятными (независимыми от энергии) и ряд для статистической суммы становится расходящимся. Имеем при $T \to \infty$

$$Z \to \sum_i g(E_i),\quad W(E_i) \to \frac{g(E_i)}{\sum_i g(E_i)},\quad \overline{E} \to \frac{\sum_i E_i g(E_i)}{\sum_i g(E_i)} = \infty \tag{59.5}$$

(так как ряд, стоящий в числителе, расходится сильнее, чем ряд, стоящий в знаменателе). На рис. 68 изображено поведение средней

энергии, как функции температуры (рис. 68, *а*) и температурной переменной $\beta = 1/kT$ (рис. 68, *б*).

**Случай А.** Будем для простоты считать, что формула $g(E_i) = e^{aE_i}$ имеет место для всех энергий (и больших и малых) и, следовательно,

$$Z = \sum_i e^{(a-1/kT)E_i},\quad W(E_i) = \frac{e^{(a-1/kT)E_i}}{Z},\quad \overline{E} = \frac{\sum_i E_i e^{(a-1/kT)E_i}}{Z}. \tag{59.6}$$

При $T \to +0$ °K возникает то же положение, что и в случае нормальной системы, т. е.

$$e^{(a-1/kT)E_i} \to \delta_{i,\,\hat{\imath}},$$

и, следовательно,

$$Z \to 1,\quad W(E_i) \to \delta_{i,\,\hat{\imath}},\quad \overline{E} \to 0. \tag{59.7}$$

Система с достоверностью имеет нулевую энергию.

При $T > 0°$ К вероятность различных состояний падает с ростом $E_i$, но в отличие от нормальных систем равновероятность всех

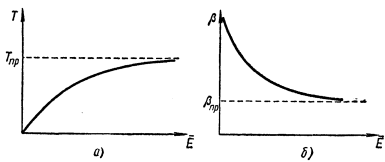



Рис. 69.

состояний достигается уже при $T \to T_{пр} = 1/ak$ (при этом все экспоненты $e^{(a-1/kT)E_i} \to 1$ и статистическая сумма при $T = T_{пр}$ становится расходящейся

$$Z \to \sum_i 1,\quad W(E_i) \to \frac{1}{\sum_i 1},\quad \overline{E} \to \frac{\sum_i E_i}{\sum_i 1} = \infty. \tag{59.8}$$

Зависимость $\overline{E}$ от $T$ и от $\beta$ иллюстрируется рис. 69.

**Случай Б.** Имеем $g(E_i) = e^{-aE_i}$, следовательно,

$$Z = \sum_i e^{-(a+1/kT)E_i},\quad W(E_i) = \frac{e^{-(a+1/kT)E_i}}{Z},\quad \overline{E} = \frac{\sum_i E_i e^{-(a+1/kT)E_i}}{Z}. \tag{59.9}$$

При $T \to +0$ °K по-прежнему $e^{-(a+1/kT)E_i} \to \delta_{i,1}$ и, следовательно, система заведомо имеет нулевую энергию

$$Z \to 1, \quad W(E_i) \to \delta_{i,1}, \quad \overline{E} \to 0. \tag{59.10}$$

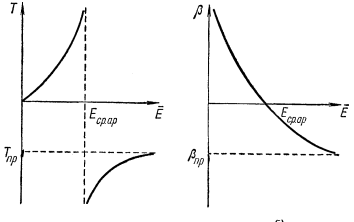
При $T > 0$ °K высокие значения энергии менее вероятны, чем низкие. При $T \to +\infty$ получаем из (59.9)

$$Z \to \sum_i e^{-aE_i}, \; W(E_i) \to \frac{e^{-aE_i}}{\sum_i e^{-aE_i}}, \; \overline{E} \to \frac{\sum_i E_i e^{-aE_i}}{\sum_i e^{-aE_i}} = E_{\text{ср. ар}}. \tag{59.11}$$

Мы видим, что все эти выражения конечны и вероятности всех микросостояний становятся одинаковыми ($W(E_i) \sim e^{aE_i} \sim g(E_i)$). Формула для $\overline{E}$ показывает, что в этом предельном случае $\overline{E}$ имеет среднее арифметическое значение. Эта ситуация сохраняется и в том случае, если температура системы скачком становится равной $-\infty$. При $T < 0$ °K имеет место инверсия вероятностей — вероятность системе иметь энергию $E_i$ не падает, а растет с ростом $E_i$, а $\overline{E}$ становится больше $E_{\text{ср.ар}}$. Наконец, при $T \to T_{\text{пр}} = -1/ak$ получаем

$$Z \to \sum_i 1, \; W(E_i) \to \frac{1}{\sum_i 1}, \; \overline{E} \to \frac{\sum_i E_i}{\sum_i 1} = \infty. \tag{59.12}$$

Зависимость $\overline{E}$ от $T$ и от $\beta$ изображена на рис. 70.




а) б)

Рис. 70.

**Случай В.** Повторяя такие же рассуждения, что и в предыдущих случаях, находим:

при $T \to 0$ °K

$$Z \to g(0), \quad W(E_i) \to \delta_{i,1}, \quad \overline{E} \to 0;$$

при $T \to \pm\infty$

$$Z \to \sum_i g(E_i), \quad W(E_i) \to \frac{g(E_i)}{\sum_i g(E_i)}, \quad \bar{E} \to \frac{\sum_i E_i g(E_i)}{\sum_i g(E_i)} = E_{\text{ср. ар.}}$$

При $T \to -0$ °K главный вклад в статистическую сумму вносит слагаемое с $E_i = E_{\max}$, в то время как остальные слагаемые экспоненциально малы по сравнению с ним, поэтому при $T \to -0$ °K

$$Z \approx g(E_{\max})\, e^{-E_{\max}/kT}, \quad W(E_i) \approx \delta_{i,\, i_{\max}}, \quad \bar{E} \approx E_{\max}.$$

Система с достоверностью имеет максимально возможную энергию. Зависимость $\bar{E}$ от $T$ и от $\beta$ изображена на рис. 71.

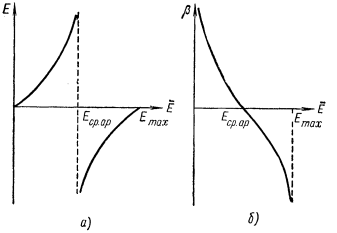



Рис. 71.

Обратим внимание читателя на то, что для систем Б и В (систем с отрицательными температурами) переменная $\beta = 1/kT$ является гораздо более удобной и адекватной физике явлений мерой средней энергии, чем температура. С увеличением средней энергии от нуля до бесконечности (в случае Б) или от нуля до $E_{\max}$ (в случае В) переменная $\beta$ непрерывно уменьшается от $\infty$ до $\beta_{\text{пр}} = 1/kT_{\text{пр}} = -a$ (в случае Б) или до $-\infty$ (в случае В), в то время как температура $T$ увеличивается от 0 до $\infty$, затем испытывает скачок до $-\infty$ и вновь растет до $T_{\text{пр}}$ (в случае Б) или до нуля (в случае В).

Из рассмотренных примеров Б и В следует, что отрицательные температуры являются «более высокими», чем положительные, средняя энергия системы с $T < 0$°K больше, чем при любой $T > 0$ °K.

Обратимся к вопросу о физической реализации систем с предельными и отрицательными температурами.

В настоящее время неизвестны реалистические примеры систем с предельными температурами. Можно, однако, указать некую формальную модель, обладающую положительной предельной температурой. Пусть между двумя плоскостями $z = 0$ и $z = H$ помещен

идеальный газ, состоящий из $N$ частиц массы $m$, находящийся в осесимметричном поле с потенциалом ($z$, $r$, $\varphi$ — цилиндрические координаты)

$$\mathcal{U}(r) = \begin{cases} 0 & \text{при } r \leqslant a, \\ 2\mathcal{U}_0 \ln(r/a) & \text{при } r \geqslant a. \end{cases}$$

Нетрудно видеть, что в этом случае функция $\Omega(E)$ при больших $E$ растет по показательному закону $e^{E/\mathcal{U}_0}$. Действительно, имеем для числа состояний одной частицы с энергией, меньшей чем $E$, выражение

$$\Omega(E) = \int \frac{d\Gamma}{h^3} = \frac{8\pi^2 H}{h^3} \int_0^{\sqrt{2mE}} dp\, p^2 \int_0^b r\, dr,$$

где $b = a \exp[(E - p^2/2m)/2\mathcal{U}_0]$; интегрируя по $r$ (граница области интегрирования в плоскости $(p, r)$ определяется уравнением $p^2/2m + 2\mathcal{U}_0 \ln(r/a) = E$), получаем

$$\Omega(E) = \frac{4\pi^2 H a^2}{h^3} e^{E/\mathcal{U}_0} \int_0^{\sqrt{2mE}} p^2 e^{-p^2/2m\mathcal{U}_0} dp.$$

При больших значениях $E$ последний интеграл стремится к значению

$$\int_0^\infty p^2 e^{-\frac{p^2}{2m\mathcal{U}_0}} dp = \frac{\sqrt{\pi}}{4} (2m\mathcal{U}_0)^{3/2} \text{ и } g(E) \sim \frac{d\Omega}{dE} \sim e^{\frac{E}{\mathcal{U}_0}}.$$

Согласно изложенному выше система должна обладать предельной температурой $T_{\text{пр}} = \mathcal{U}_0/k$.

Рассмотрим теперь вопрос о возможности физической реализации систем с ограниченным сверху спектром энергии, т. е. с отрицательными температурами. Заметим прежде всего, что интерпретация состояний с отрицательными температурами становится особенно наглядной для системы слабо взаимодействующих частиц, когда можно говорить об энергетических уровнях для отдельных частиц и об их «заселенностях». В этом случае «заселенность» уровней (число частиц на данном уровне) пропорциональна максвелл-больцмановскому множителю $e^{-\varepsilon_i/kT}$ и при $T > 0$ °K заселенность уровней падает с увеличением энергии — на верхних уровнях меньше частиц, чем на нижних. При $T \to \infty$ $e^{-\varepsilon_i/kT} \to 1$ и все уровни оказываются равномерно заселенными. Наконец, после того, как температура скачком становится равной $-\infty$ и вновь возрастает, уже будучи отрицательной, множитель $e^{-\varepsilon_i/kT}$ становится возрастающей функцией $\varepsilon_i$ и имеет место так называемая инверсия заселенностей — на верхних энергетических уровнях частиц больше, чем на нижних.

Полезно подчеркнуть, что физическая причина возникновения предельных и отрицательных температур заключается в следующем. «Заселенность» $i$-го уровня пропорциональна произведению двух множителей, зависящих от энергии: $g(\varepsilon_i)$ и $e^{-\varepsilon_i/kT}$. Если это произведение, начиная с некоторой температуры $T_{\text{кр}}$ (положительной или отрицательной), становится возрастающей функцией $\varepsilon_i$ (случаи А и Б), то конечным числом частиц $N$ невозможно заселить бесконечную последовательность уровней. Математически это и проявляется в расходимости статистической суммы $Z$. Наоборот, если $g(\varepsilon_i)$ достаточно быстро убывает с ростом $\varepsilon_i$ (случаи Б и В), то конечное число достаточно для того, чтобы заселить все уровни, даже при $T<0$.

Обратимся теперь к вопросу о реальном существовании систем с отрицательными температурами. Как мы уже говорили в начале параграфа, все макроскопические системы, с которыми приходится иметь дело в статистической физике, имеют неограниченные сверху энергетические спектры. Ограниченные энергетические спектры могут, однако, иметь некоторые степени свободы системы. Например, пусть частицы, образующие кристаллическую решетку, имеют спин $s$ и решетка находится в магнитном поле с напряженностью $\mathscr{H}$. Проекция момента импульса на направление магнитного поля может иметь $(2s+1)$ разных значений от $-sh/2\pi$ до $+sh/2\pi$, и каждому значению проекции момента импульса соответствует свое значение энергии магнитного диполя в магнитном поле $-\mu\mathscr{H}$, где $\mu=\mu_B s/s$ — магнитный момент частицы. Таким образом, спектр спиновых степеней свободы ограничен снизу и сверху. Минимальное значение энергии соответствует магнитному моменту, ориентированному вдоль поля, максимальное — против поля.

Мы можем поэтому ввести представление об отрицательных температурах. В простейшем случае $s={}^1/_2$ температуре, равной 0 ° К, соответствует упорядоченное расположение магнитных моментов, параллельное полю (магнитное спиновое число для всех ионов равно $m_s={}^1/_2$), положительным $T$ — частично упорядоченное (у большей части ионов $m_s={}^1/_2$); температуре, равной $\pm\infty$, соответствует неупорядоченное состояние (число ионов с $m_s={}^1/_2$ и $m_s=-{}^1/_2$ одинаково).

Отрицательным температурам соответствует частично упорядоченное состояние с преимущественным направлением момента против поля (у большей части ионов $m_s=-{}^1/_2$) и, наконец, температуре — 0 ° К соответствует полностью упорядоченное состояние с магнитными моментами частиц, направленными навстречу полю (у всех ионов $m_s=-{}^1/_2$).

Практически состояния с отрицательными температурами могут быть осуществлены с помощью быстрого изменения направления магнитного поля на противоположное — предварительно ориентированные этим полем магнитные моменты сохраняют в течение некоторого времени прежнюю ориентацию.

Следует также отдать себе ясный отчет в том, что для всех реально существующих систем состояния с отрицательными температурами не являются, строго говоря, равновесными, а лишь метастабильными. В самом деле, состояние системы спинов с магнитными моментами, ориентированными против поля, неустойчиво (обладает избытком энергии), и за характерное время передачи энергии от спиновых степеней свободы к вращательным и колебательным степеням свободы оно разрушится и перейдет в состояние с преимущественной ориентацией спинов по полю — в терминах температуры это значит, что система с отрицательной температурой остынет и перейдет в состояние с положительной температурой, передав избыток энергии другим степеням свободы.

Вследствие этого, вообще, говорить об отрицательной «спиновой» температуре можно только в некотором условном смысле в случае, когда время установления полного термодинамического равновесия (время перераспределения энергии между всеми степенями свободы) существенно больше, чем время спин-спиновой релаксации (время установления термодинамического равновесия для ориентации спиновых моментов).

Еще более условный смысл имеет понятие отрицательной температуры в теории квантовых генераторов и усилителей электромагнитных волн (см. § 66). Пусть в некоторой физической задаче существенную роль играет только ограниченное число энергетических уровней атома или молекулы (обычно два или три уровня) и по отношению к этим уровням создана инверсия заселенностей (число частиц на верхнем уровне больше, чем на нижнем), причем эта перенаселенность верхних уровней стационарно поддерживается путем «подкачки» частиц на верхний уровень. Тогда в некотором весьма условном смысле можно говорить об «отрицательной температуре» по отношению к этим уровням. Следует подчеркнуть, что, строго говоря, понятие температуры есть понятие термодинамики равновесных процессов и оно применимо в рассмотренных выше процессах с такими же оговорками, как, например, при рассмотрении стержня, один конец которого поддерживается более горячим, чем другой.

## § 60*. Вторичное квантование

Как известно из квантовой механики, состояния системы, состоящей из тождественных частиц, описываются волновыми функциями $\psi(q_1, q_2, \ldots, q_N)$, обладающими свойством симметричности (в случае системы бозонов) или свойством антисимметричности (в случае системы фермионов) по отношению к перестановкам пар аргументов $q_i$, $q_k$ ($q_i$ — полный набор аргументов, характеризующих частицу, например, в координатном представлении, это — совокупность пространственных координат $(x_i, y_i, z_i)$ и спиновой переменной $\sigma_i$ для частиц со спином, в импульсном представлении

вместо координат $(x_i, y_i, z_i)$ мы можем выбрать в качестве аргументов волновой функции проекции импульсов $(\xi_i, \eta_i, \zeta_i)$ и т. д.).

В случае системы слабо взаимодействующих тождественных частиц существует еще одно важное представление — представление чисел заполнения или *представление вторичного квантования*. Для слабо взаимодействующих систем можно приближенно ввести одночастичные волновые функции $\varphi_k(q_i)$. Эти функции описывают состояния отдельной частицы в отсутствие всех остальных. Удобно считать (хотя это и не является необходимым), что функции $\varphi_k(q_i)$ являются собственными функциями некоторого эрмитового одночастичного оператора $\hat{L}$ (оператора энергии частицы, импульса частицы, момента импульса частицы и т. д.). Это значит, что функции $\varphi_k(q)$ удовлетворяют уравнению

$$\hat{L}\varphi_k(q) = L_k\varphi_k(q). \tag{60.1}$$

При этом систему функции $\varphi_k(q_i)$ можно всегда считать ортонормированной

$$\int \varphi_k^*(q)\,\varphi_l(q)\,dq = \delta_{kl}. \tag{60.2}$$

Симметричные или антисимметричные функции для системы могут быть тогда сконструированы из $\varphi_k(q)$ согласно следующим формулам:

$$\psi_s = \sum_P \varphi_{k_1}(q_1)\,\varphi_{k_2}(q_2)\ldots\varphi_{k_N}(q_N), \tag{60.3}$$

$$\psi_a = \sum_P \delta_P \varphi_{k_1}(q_1)\,\varphi_{k_2}(q_2)\ldots\varphi_{k_N}(q_N) = \begin{vmatrix} \varphi_{k_1}(q_1) & \varphi_{k_1}(q_2) & \ldots & \varphi_{k_1}(q_N) \\ \varphi_{k_2}(q_1) & \varphi_{k_2}(q_2) & \ldots & \varphi_{k_2}(q_N) \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ \varphi_{k_N}(q_1) & \varphi_{k_N}(q_2) & \ldots & \varphi_{k_N}(q_N) \end{vmatrix}. \tag{60.4}$$

Суммирование ведется по всем перестановкам $P$ индексов $k_1$, $k_2$, ..., $k_N$, а $\delta_P$ равняется $+1$ для перестановок, состоящих из четного числа парных перестановок (транспозиций) и $-1$ для перестановок, состоящих из нечетного числа транспозиций.

В силу неразличимости частиц — симметрии или антисимметрии функций (60.3), (60.4), эти функции будут однозначно определены, если будет указано, сколько индексов одночастичных функций равны 1, сколько равно 2 и т. д. Это значит, что мы можем перейти к представлению, в котором аргументами волновой функции будут числа заполнения $n_1$, $n_2$, ..., указывающие, сколько частиц находится в состоянии 1, сколько — в состоянии 2 и т. д. Следует помнить, что последнее высказывание имеет смысл только в предположении слабости взаимодействия, так как в системе

сильно взаимодействующих частиц, вообще, нельзя говорить о состояниях отдельных частиц.

В этом представлении волновые функции записываются в виде $\chi(n_1, n_2, \ldots)$. При этом числа $n_i$ для системы бозонов могут принимать любые целочисленные значения $n_i = 0, 1, 2, \ldots$, а для системы фермионов только значения $n_i = 0, 1$.

Найдем вид важнейших операторов в представлении вторичного квантования.

Введем оператор числа частиц $\hat{N}$, собственные числа которого совпадают с числом частиц в системе. Разумно также ввести оператор $\hat{\rho}(\boldsymbol{r})$ плотности числа частиц в точке $\boldsymbol{r}$. Операторы $\hat{N}$ и $\hat{\rho}(\boldsymbol{r})$ связаны очевидным соотношением:

$$\hat{N} = \int \hat{\rho}(\boldsymbol{r})\, d^3r. \tag{60.5}$$

В обычной квантовой механике плотность вероятности нахождения частицы $\rho(\boldsymbol{r})$ выражается через волновую функцию частицы формулой $\rho(\boldsymbol{r}) = |\psi(\boldsymbol{r})|^2 = \psi^*(\boldsymbol{r})\psi(\boldsymbol{r})$. Естественно поэтому ввести операторную волновую функцию $\hat{\psi}(\boldsymbol{r})$ так, чтобы выполнялось соотношение

$$\hat{\rho}(\boldsymbol{r}) = \hat{\psi}^+\boldsymbol{r})\,\hat{\psi}(\boldsymbol{r}), \tag{60.6}$$

где $\hat{\psi}^+(\boldsymbol{r})$ — оператор, эрмитово сопряженный оператору $\hat{\psi}(\boldsymbol{r})$.

Введенная таким образом величина $\hat{\psi}(\boldsymbol{r})$ называется вторично квантованной волновой функцией. Отметим, что $\hat{N}$ и $\hat{\rho}(\boldsymbol{r})$ как операторы физических величин являются эрмитовыми, тогда как операторная волновая функция $\hat{\psi}(\boldsymbol{r})$ не является эрмитовым оператором. Разложим оператор $\hat{\psi}(\boldsymbol{r})$ в ряд по ортонормированной системе одночастичных волновых функций

$$\hat{\psi}(\boldsymbol{r}) = \sum_k \hat{a}_k \varphi_k(\boldsymbol{r}), \quad \hat{\psi}^+(\boldsymbol{r}) = \sum_k \hat{a}_k^+ \varphi_k(\boldsymbol{r}). \tag{60.7}$$

Коэффициенты $\hat{a}_k$, $\hat{a}_k^+$ суть некоторые операторы (эрмитово сопряженные друг с другом) с пока еще не определенными свойствами.

Из (60.7) и (60.2) следует, что оператор числа частиц $\hat{N}$ имеет вид

$$\hat{N} = \sum_{i,\,k} \hat{a}_i^+ \hat{a}_k \int \varphi_i^*(\boldsymbol{r})\,\varphi_k(\boldsymbol{r})\, d^3r = \sum_k \hat{a}_k^+ \hat{a}_k. \tag{60.8}$$

Из вида формулы (60.8) ясно, что операторы $\hat{n}_k = \hat{a}_k^+ \hat{a}_k$ имеют смысл операторов числа частиц в $k$-м состоянии. Соотношение $\hat{a}_k^+ \hat{a}_k = \hat{n}_k$ несколько напоминает ситуацию в квантовой механике, где квадраты модулей разложения некоторой волновой функции $\psi(\boldsymbol{r})$ по произвольному ортонормированному базису $\varphi_k(\boldsymbol{r})$

представляют собой вероятности нахождения системы в состояниях $\varphi_k(r)$. Произвольную волновую функцию системы $\chi(n_1, n_2, \ldots)$, зависящую от чисел заполнения, мы будем строить как суперпозицию произведений собственных функций операторов

$$\hat{n}_k \chi_{n'_k}(n_k) = n'_k \chi_{n'_k}(n_k), \tag{60.9}$$

$$\chi(n_1, n_2, \ldots) = \sum_{n'_1, n'_2, \ldots} c(n'_1, n'_2, \ldots) \chi_{n'_1}(n_1) \chi_{n'_2}(n_2) \ldots \tag{60.10}$$

Собственные значения оператора $\hat{n}_k$ существенно зависят от свойств частиц рассматриваемой нами системы. Как мы уже говорили, если эти частицы являются бозонами, то мы должны строить операторы $\hat{a}_k$ таким образом, чтобы числа $n'_k$ могли принимать значения 0, 1, 2, ... Для системы фермионов $n'_k$ должны принимать лишь два значения: 0 либо 1. Оказывается, как мы в дальнейшем покажем, для выполнения этих требований достаточно наложить на операторы следующие соотношения перестановок:

1. *Система бозе-частиц.*

$$\hat{a}_i \hat{a}_k - \hat{a}_k \hat{a}_i = 0, \quad \hat{a}_i^+ \hat{a}_k^+ - \hat{a}_k^+ \hat{a}_i^+ = 0, \quad \hat{a}_i \hat{a}_k^+ - \hat{a}_k^+ \hat{a}_i = \delta_{ik}. \tag{60.11}$$

2. *Система ферми-частиц.*

$$\hat{a}_i \hat{a}_k + \hat{a}_k \hat{a}_i = 0, \quad \hat{a}_i^+ \hat{a}_k^+ + \hat{a}_k^+ \hat{a}_i^+ = 0, \quad \hat{a}_i \hat{a}_k^+ + \hat{a}_k^+ \hat{a}_i = \delta_{ik}. \tag{60.12}$$

Рассмотрим эти случаи отдельно.

1. *Бозе-системы.*

Пусть $\chi_{n'_k}(n_k)$, $n'_k$ — соответственно собственная функция и собственное значение оператора $\hat{n}_k = \hat{a}_k^+ \hat{a}_k$. Имеем

$$\hat{n}_k \chi_{n'_k}(n_k) = \hat{a}_k^+ \hat{a}_k \chi_{n'_k}(n_k) = n'_k \chi_{n'_k}(n_k).$$

Действуя на обе части этого равенства оператором $\hat{a}_k$ и используя соотношение перестановок, получаем

$$\hat{a}_k \hat{a}_k^+ \hat{a}_k \chi_{n'_k}(n_k) = (\hat{a}_k^+ \hat{a}_k + 1)\, \hat{a}_k \chi_{n'_k}(n_k) = n'_k \hat{a}_k \chi_{n'_k}(n_k),$$

или

$$\hat{n}_k (\hat{a}_k \chi_{n'_k}(n_k)) = (n'_k - 1)\, \hat{a}_k \chi_{n'_k}(n_k). \tag{60.13}$$

Итак, мы доказали *лемму* 1: если $n'_k$ и $\chi_{n'_k}(n_k)$ являются собственным значением и собственной функцией оператора $\hat{n}_k$, то $\hat{a}_k \chi_{n'_k}(n_k)$ — также является собственной функцией оператора $\hat{n}_k$, принадлежащей собственному значению $(n'_k - 1)$. Это позволяет называть оператор $\hat{a}_k$ «оператором уничтожения» частицы в $k$-м состоянии.

Умножая теперь (60.9) на $\hat{a}_k^+$, получим

$$\hat{a}_k^+ \hat{a}_k \hat{a}_k^+ \chi_{n'_k}(n_k) = n'_k \hat{a}_k^+ \chi_{n'_k}(n_k),$$

или

$$\hat{a}_k^+ (\hat{a}_k \hat{a}_k^+ - 1)\, \chi_{n_k'}(n_k) = n_k' \hat{a}_k^+ \chi_{n_k'}(n_k),$$

и окончательно

$$\hat{n}_k (\hat{a}_k^+ \chi_{n_k'}(n_k)) = (n_k' + 1)(\hat{a}_k^+ \chi_{n_k'}(n_k)). \tag{60.14}$$

Итак, мы доказали *лемму* 2: если $n_k'$ и $\chi_{n_k'}(n_k)$ являются собственным значением и собственной функцией оператора $\hat{n}_k$, то $\hat{a}_k^+ \chi_{n_k'}(n_k)$ также является собственной функцией оператора $\hat{n}_k$, принадлежащей собственному значению $n_k' + 1$. Это позволяет назвать оператор $\hat{a}_k^+$ «оператором рождения» частицы в $k$-м состоянии.

Мы видим, что если $n_k'$ есть собственное значение оператора $\hat{n}_k$, то существует последовательность собственных значений и собственных функций:

$$\begin{gathered} n_k', \qquad n_k' - 1, \quad \ldots, \quad n_k' - l, \\ \chi_{n_k'}(n_k), \quad \hat{a}_k \chi_{n_k'}(n_k), \quad \ldots, \quad (\hat{a}_k)^l \chi_{n_k'}(n_k). \end{gathered}$$

Поскольку $\hat{n}_k$ не может иметь отрицательных собственных значений, эта последовательность должна оборваться, т. е. должно существовать минимальное собственное значение $n_k^{(0)}$, для которого имеет место $\hat{a}_k \chi_{n_k^{(0)}}(n_k) = 0$. (Если бы $\hat{a}_k \chi_{n_k^{(0)}}(n_k) \neq 0$, то должно было бы существовать собственное значение $n_k^{(0)} - 1$, что невозможно.)

Поскольку $\hat{a}_k^+ \hat{a}_k \chi_{n_k^{(0)}}(n_k) = 0$, мы заключаем, что минимальным собственным значением оператора $\hat{n}_k$ является нуль $n_k^{(0)} = 0$ и что последовательность собственных значений оператора $\hat{n}_k$ есть последовательность целых неотрицательных чисел 0, 1, 2, ..., принадлежащих последовательности функций $\chi_0(n_k)$, $\chi_1(n_k) \sim \sim \hat{a}_k^+ \chi_0(n_k)$ и т. д.

Выберем представление, в котором оператор $\hat{n}_k$ диагонален и по главной диагонали стоят в возрастающем порядке собственные значения $n_k' = 0, 1, 2, \ldots$:

$$\hat{n}_k = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & \ldots & 0 & \ldots \\ 0 & 1 & 0 & \ldots & 0 & \ldots \\ 0 & 0 & 2 & \ldots & 0 & \ldots \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & 0 & \ldots & l & \ldots \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{vmatrix}. \tag{60.15}$$

Легко видеть, что ортонормированными собственными функциями этого оператора являются столбцы

$$\chi_{n_k'}(n_k) = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 1\,(n_k') \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix}, \tag{60.16}$$

в которых единица стоит в строке с номером $n_k'$, а в остальных строках стоят нули. Имеет место равенство

$$\hat{n}_k \chi_{n_k'}(n_k) = n_k' \chi_{n_k'}(n_k). \tag{60.17}$$

Сопряженную функцию определим как строку

$$\chi^+_{n_k'}(n_k) = (0,\ 0,\ \ldots,\ 0,\ 1\,(n_k'),\ 0,\ \ldots), \tag{60.18}$$

в которой единица стоит в столбце с номером $n_k'$, а на остальных местах стоят нули. Она удовлетворяет уравнению

$$\chi^+_{n_k'}(n_k)\,\hat{n}_k = n_k' \chi^+_{n_k'}(n_k)\,. \tag{60.19}$$

Таким образом, на столбцы $\chi_{n_k'}(n_k)$ операторы вторичного квантования действуют слева, а на строки $\chi^+_{n_k'}(n_k)$ — справа.

Скалярное произведение строки на столбец определяется обычным законом умножения, и мы имеем

$$\chi^+_{n_k'}(n_k)\,\chi_{n_k''}(n_k) = \delta_{n_k', n_k''}. \tag{60.20}$$

Общие собственные функции $\chi_{n_1', n_2'}$, ... $(n_1, n_2, \ldots)$ всех операторов $\hat{n}_k$ $(k = 1, 2, \ldots)$ являются, очевидно, произведением $\chi_{n_k'}(n_k)$:

$$\chi_{n_1', n_2', \ldots}(n_1, n_2, \ldots) = \prod_k \chi_{n_k'}(n_k). \tag{60.21}$$

Найдем в этом представлении вид операторов $\hat{a}_k$ и $\hat{a}_k^\dagger$. Имеем согласно леммам 1 и 2

$$\hat{a}_k^\dagger \chi_{n_k'}(n_k) = \alpha_{n_k'} \chi_{n_k'+1}(n_k),$$
$$\hat{a}_k \chi_{n_k'}(n_k) = \beta_{n_k'} \chi_{n_k'-1}(n_k),$$

откуда, находя матричные элементы левых и правых частей, получаем

$$(\hat{a}_k^\dagger)_{n_k'' n_k'} = \alpha_{n_k'} \delta_{n_k'', n_k'+1},\quad (\hat{a}_k)_{n_k'', n_k'} = \beta_{n_k'} \delta_{n_k'', n_k'-1}. \tag{60.22}$$

Для нахождения $\alpha_{n_k'}$, $\beta_{n_k'}$ воспользуемся эрмитовой сопряженностью $\hat{a}_k^+$ и $\hat{a}_k$, что приводит к равенству

$$\alpha_{n_k'} = \beta^*_{n_k'+1},$$

и соотношением $\hat{n}_k = \hat{a}_k^+ \hat{a}_k$, которое дает

$$\alpha_{n_k'} \beta_{n_k'+1} = n_{k''+1}.$$

С точностью до несущественного фазового множителя $e^{i\gamma(n_k')}$ находим отсюда

$$\alpha_{n_k'} = \beta^*_{n_k'+1} = \sqrt{n_k'+1}. \tag{60.23}$$

и матрицы $\hat{a}_k$ и $\hat{a}_k^+$ имеют вид

$$\hat{a}_k = \begin{vmatrix} 0 & \sqrt{1} & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & \sqrt{2} & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{3} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix}, \tag{60.24}$$

$$\hat{a}_k^+ = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & \dots \\ \sqrt{1} & 0 & 0 & \dots \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & \dots \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix}. \tag{60.25}$$

Легко видеть, что действие операторов $\hat{a}_k^+$ и $\hat{a}_k$ на функцию $\chi_{n_k'}(n_k)$ определяется согласно (60.24), (60.25) формулами

$$\begin{aligned} \hat{a}_k^+ \chi_{n_k'}(n_k) &= \sqrt{n_k'+1}\, \chi_{n_k'+1}(n_k), \\ \hat{a}_k \chi_{n_k'}(n_k) &= \sqrt{n_k'}\, \chi_{n_k'-1}(n_k), \\ \hat{a}_k \chi_0(n_k) &= 0. \end{aligned} \tag{60.26}$$

Рассмотрим состояние вакуума, в котором все числа заполнения равны нулю: $\chi_{0,\,0,\,0,\dots}(n_1, n_2, \dots)$.

Состояние с любым набором чисел $n_k'$ может быть получено из вакуумного состояния действием операторов $\hat{a}_k^+$ на состояние $\chi_{0,\,0,\,0,\,\dots}$. Действительно,

$$\chi_{n_1', n_2', n_3', \dots} = (\hat{a}_1^+)^{n_1'} (\hat{a}_2^+)^{n_2'} (\hat{a}_3^+)^{n_3'} \dots \chi_{0,\,0,\,0,\,\dots}.$$

С другой стороны, состояние с любым набором чисел $n_k'$ может быть сведено к вакуумному состоянию действием операторов $a_k$:

$$(\hat{a}_1)^{n_1'} (\hat{a}_2)^{n_2'} (\hat{a}_3)^{n_3'} \dots \chi_{n_1', n_2', \dots} = \chi_{0,\,0,\,0,\,\dots}.$$

2. *Ферми-системы.*

Операторы $\hat{a}_k$, $\hat{a}_k^+$ для ферми-системы подчиняются условиям перестановок, которые отличаются от условий перестановок для бозонных операторов. Отсюда вытекает существенное отличие в действии фермионных операторов на функции $\chi(n_1, n_2, \ldots)$.

Введем и в случае ферми-систем для оператора $\hat{n}_k$ собственные функции $\chi_{n_k'}(n_k)$. По определению оператора $\hat{n}_k$ имеем

$$\hat{n}_k\chi_{n_k'}(n_k) = \hat{a}_k^+\hat{a}_k\chi_{n_k'}(n_k) = n_k'\chi_{n_k'}(n_k). \qquad (60.27)$$

Умножая это равенство слева на $\hat{a}_k^+$, получим, в силу условий перестановок (60.11), в левой части равенства тождественный нуль (поскольку $(\hat{a}_k^+)^2 \equiv 0$)

$$n_k'\hat{a}_k^+\chi_{n_k'}(n_k) = 0.$$

Отсюда следует, что при всех $n_k' \neq 0$ выполняется $\hat{a}_k^+\chi_{n_k'}(n_k) = 0$ и, в частности, $\hat{a}_k^+\chi_1(n_k) = 0$. При $n_k' = 0$ получаем из (60.27), используя соотношения (60.12),

$$\hat{a}_k^+\hat{a}_k(\hat{a}_k^+\chi_0(n_k)) = \hat{a}_k^+\chi_0(n_k).$$

Таким образом, $a_k^+\chi_0(n_k)$ есть (с точностью до некоторого числового множителя) $\chi_1(n_k)$.

Действуя на обе части равенства (60.27) оператором $\hat{a}_k$ и используя (60.12), имеем

$$\hat{a}_k\hat{a}_k^+\hat{a}_k\chi_{n_k'}(n_k) = \hat{a}_k\chi_{n_k'}(n_k) = n_k'\hat{a}_k\chi_{n_k'}(n_k),$$

откуда заключаем, что $\hat{a}_k\chi_{n_k'}(n_k) = 0$ при всех $n_k' \neq 1$ и, в частности, $\hat{a}_k\chi_0(n_k) \equiv 0$. Далее видим, что $\hat{a}_k\chi_1(n_k)$ есть (с точностью до числового множителя) $\chi_0(n_k)$, так как

$$\hat{n}_k\hat{a}_k\chi_1(n_k) = \hat{a}_k^+(\hat{a}_k)^2\chi_1(n_k) = 0.$$

Если теперь предположить, что существует состояние $\chi_0(n_k)$, в котором частиц нет, то, очевидно, действуя на это состояние операторами $\hat{a}_k$ и $\hat{a}_k^+$, мы получим соответственно тождественный нуль ($\hat{a}_k\chi_0(n_k) = 0$) и состояние с одной частицей $\chi_1(n_k)$. Действуя теперь на состояние $\chi_1(n_k)$ этими же операторами, мы сможем получить только состояние $\chi_0(n_k)$ или тождественный нуль. Таким образом, мы убедились, что принятые соотношения перестановок (60.11) для фермионных операторов обеспечивают нам выполнение основного требования статистики Ферми, чтобы числа заполнения принимали только значения 0 или 1.

Подобно тому, как это имело место для бозе-систем, любое состояние системы $\chi_{n_1', n_2', \ldots}$ можно получить из вакуумного состояния $\chi_{0, 0, 0\ldots}$ действием операторов $\hat{a}_k^+$. Например,

$$\chi_{1, 0, 0, 1, 0, 0, \ldots} = \hat{a}_1^+\hat{a}_4^+\chi_{0, 0, 0, \ldots}.$$

Поэтому $\hat{a}_k^+$ называются «операторами рождения». Аналогично из любого состояния $\chi_{n_1', n_2', \ldots}$ можно получить вакуумное состояние действием «операторов уничтожения» $\hat{a}_k$. Например,

$$\hat{a}_1\hat{a}_2\hat{a}_4\chi_{1,1,0,1,0,\ldots} = \chi_{0,0,0,\ldots}.$$

Для нахождения явного вида операторов $\hat{a}_k$, $\hat{a}_k^+$, $\hat{n}_k$ рассмотрим сначала одно состояние с номером $k$, игнорируя все остальные. Операторы рождения и уничтожения частицы в этом состоянии $\hat{\alpha}_k^+$ и $\hat{\alpha}_k$ должны удовлетворять соотношениям

$$\hat{\alpha}_k^+\hat{\alpha}_k + \hat{\alpha}_k\hat{\alpha}_k^+ = 1, \quad \hat{\alpha}_k^2 = 0, \quad (\hat{\alpha}_k^+)^2 = 0.$$

Оператор числа частиц в $k$-м состоянии равен $\hat{\alpha}_k^+\hat{\alpha}_k$, и в собственном представлении он является диагональным

$$\hat{n}_k = \begin{vmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix}. \tag{60.28}$$

Собственными функциями $\hat{n}_k$ являются столбцы $\binom{1}{0}$ и $\binom{0}{1}$, описывающие состояния без частиц и с одной частицей в $k$-м состоянии соответственно (и строки (1, 0), (0, 1)). Для операторов рождения и уничтожения $\hat{\alpha}_k^+$ и $\hat{\alpha}_k$ имеем уравнения

$$\hat{\alpha}_k^+\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix} = p\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}, \quad \hat{\alpha}_k^+\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix} = 0,$$
$$\hat{\alpha}_k\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix} = 0, \qquad \hat{\alpha}_k\begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix} = q\begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix},$$

где $p$ и $q$ — произвольные множители. Решая эту систему, найдем

$$\hat{\alpha}_k^+ = \begin{vmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{vmatrix}, \quad \hat{\alpha}_k = \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{vmatrix}, \quad p = q = 1. \tag{60.29}$$

(Мы пренебрегли, так же как и при рассмотрении бозонов, несущественными фазовыми множителями.)

Переходя к рассмотрению всей совокупности состояний с разными $k$, мы должны ввести операторы $\hat{a}_k^+$ и $\hat{a}_k$, удовлетворяющие соотношениям

$$\begin{aligned} &\hat{a}_i^+\hat{a}_k + \hat{a}_k\hat{a}_i^+ = 0 \quad (\text{при } j \neq k), \\ &\hat{a}_i\hat{a}_k + \hat{a}_k\hat{a}_i = 0, \\ &\hat{a}_i^+\hat{a}_k^+ + \hat{a}_k^+\hat{a}_i^+ = 0, \end{aligned} \tag{60.29а}$$

которым операторы $\hat{\alpha}_k^+$, $\hat{\alpha}_k$ не удовлетворяют (в противоположность случаю системы бозонов, где операторы $\hat{a}_k^+$, $\hat{a}_k$, относящиеся к разным состояниям, автоматически удовлетворяли нужным соотношениям коммутации, так как они действовали на разные переменные).

Убедимся, что операторы

$$\hat{a}_k = (-1)^{\nu_k}\hat{\alpha}_k, \quad \hat{a}_k^+ = (-1)^{\nu_k}\hat{\alpha}_k^+, \tag{60.30}$$

где $\nu_k$ — число занятых состояний, «предшествующих» $k$-му (число занятых состояний с номерами $i \leqslant k$—1), удовлетворяют соотношениям (60.29а). Действительно, имеем, например (при $i > k$),

$$\hat{a}_k^+ \hat{a}_i \chi_{n_1', \ldots, n_k', \ldots, n_i', \ldots} = \begin{cases} \hat{a}_k^+ (-1)^{\nu_i} \chi_{n_1', \ldots, n_k', \ldots, n_i'-1, \ldots} & \text{при } n_i' = 1, \\ 0 & \text{при } n_i' = 0, \end{cases}$$

$$= \begin{cases} (-1)^{\nu_i + \nu_k} \chi_{n_1', \ldots, n_k'+1, \ldots, n_i'-1, \ldots} & \text{при } n_k' = 0,\ n_i' = 1, \\ 0 & \text{во всех остальных случаях.} \end{cases}$$

Для противоположной последовательности $\hat{a}_k^+$ и $\hat{a}_i$, имеем

$$\hat{a}_k^+ \hat{a}_i \chi_{n_1', \ldots, n_k', \ldots, n_i', \ldots} =$$

$$= \begin{cases} (-1)^{\nu_k} \hat{a}_i \chi_{n_1', \ldots, n_k'+1, \ldots, n_i', \ldots} & \text{при } n_k' = 0, \\ 0 & \text{при } n_k' = 1, \end{cases}$$

$$= \begin{cases} (-1)^{\nu_k + \nu_i + 1} \chi_{n_1', \ldots, n_k'+\hat{1}, \ldots, n_i'-\hat{1}, \ldots} & \text{при } n_k' = 0,\ n_i' = 1, \\ 0 & \text{во всех остальных случаях} \end{cases}$$

(так как в результате действия оператора $\hat{a}_k^+$ число занятых состояний, «предшествующих» состоянию $i$, возросло на 1). Следовательно,

$$(\hat{a}_k^+ \hat{a}_i + \hat{a}_i \hat{a}_k^+) \chi = 0.$$

Таким образом, в случае системы фермионов операторы $\hat{a}_k$, $\hat{a}_k^+$ и $\hat{a}_i$, $\hat{a}_i^+$ не являются независимыми, каждый из этих операторов зависит от четности числа занятых состояний, предшествующих $k$. Нетрудно видеть, что действие операторов $\hat{a}_k$ и $\hat{a}_k^+$ на функцию $\chi_{n_k'}(n_k)$ определяется согласно (60.29) и (60.30) формулами

$$\begin{aligned} &\hat{a}_k \chi_{n_k'}(n_k) = (-1)^{\nu_k} \sqrt{n_k'}\, \chi_{n_k'-\hat{1}}(n_k) && \text{при } n_k' = 1, \\ &\hat{a}_k \chi_{n_k'}(n_k) = 0 && \text{при } n_k' = 0, \\ &\hat{a}_k^+ \chi_{n_k'}(n_k) = (-1)^{\nu_k} \sqrt{1 - n_k'}\, \chi_{n_k'+\hat{1}}(n_k) && \text{при } n_k' = 0, \\ &\hat{a}_k^+ \chi_{n_k'}(n_k) = 0 && \text{при } n_k' = 1. \end{aligned} \tag{60.31}$$

Зная физический смысл бозе- и ферми-операторов $\hat{a}_k^+$, $\hat{a}_k$, мы убеждаемся, что в силу формул

$$\hat{\psi}(\boldsymbol{r}) = \sum_k \hat{a}_k \varphi_k(\boldsymbol{r}), \quad \hat{\psi}^+(\boldsymbol{r}) = \sum_k \hat{a}_k^+ \varphi_k^*(\boldsymbol{r})$$

операторы $\hat{\psi}(\boldsymbol{r})$ и $\hat{\psi}^+(\boldsymbol{r})$ имеют смысл операторов уничтожения и операторов рождения частиц в заданной точке пространства.

Рассмотрим оператор какой-либо физической величины $\mathfrak{A}$, причем будем предполагать, что эта величина является аддитивной:

$$\hat{\mathfrak{A}} = \sum_k \hat{A}_k \tag{60.32}$$

(суммирование ведется по всем частицам системы). Считается, что все операторы $\hat{A}_k$ одинаковы, но действуют на координатные волновые функции разных частиц. Величинами такого типа являются импульс, момент, кинетическая энергия, заряд и т. д.

Покажем, что оператор $\hat{\mathfrak{A}}$ в представлении чисел заполнения может быть записан с помощью вторично квантованной волновой функции $\hat{\psi}(\boldsymbol{r})$ следующим образом:

$$\hat{\mathfrak{A}} = \int \hat{\psi}^+(\boldsymbol{r})\, \hat{A}\psi(\boldsymbol{r})\, d^3r. \tag{60.33}$$

Для доказательства выразим оператор $\hat{\mathfrak{A}}$ через операторы чисел частиц $\hat{n}_k$ в состояниях, соответствующих определенным значениям $A_s$ величины $A$. Очевидно,

$$\hat{\mathfrak{A}} = \sum_s A_s \hat{n}_s. \tag{60.34}$$

С другой стороны, разложим операторную волновую функцию $\hat{\psi}(\boldsymbol{r})$ по собственным функциям $\varphi_s(\boldsymbol{r})$ оператора $\hat{A}$:

$$\hat{\psi}(\boldsymbol{r}) = \sum_s \hat{a}_s \varphi_s(\boldsymbol{r}), \quad \hat{A}\varphi_s(\boldsymbol{r}) = A_s \varphi_s(\boldsymbol{r}).$$

Подставляя это разложение в правую часть (60.33) и пользуясь ортонормированностью системы $\varphi_s(\boldsymbol{r})$, приходим к результату:

$$\hat{\mathfrak{A}} = \sum_{r,s} \hat{a}_r^+ \hat{a}_s A_s \int \varphi_r^*(\boldsymbol{r})\, \varphi_s(\boldsymbol{r})\, d^3r = \sum \hat{A}_s \hat{n}_s.$$

Формула (60.34) выражает оператор $\hat{\mathfrak{A}}$ в представлении чисел заполнения состояний с разными значениями $A_s$, тогда как формула (60.32) выражает тот же оператор в «координатном» представлении. Разумеется, можно выразить оператор $\hat{\mathfrak{A}}$ в любом другом представлении. Пусть $\hat{B}$ — оператор любой одночастичной физической величины, $\varphi_s(\boldsymbol{r})$ — его собственные функции, $\hat{a}_s^+$, $\hat{a}_s$ — операторы рождения и уничтожения, относящиеся к состоянию $\varphi_s(\boldsymbol{r})$. Представляя операторную волновую функцию в виде суперпозиции $\hat{\psi}(\boldsymbol{r}) = \sum_s \hat{a}_s \varphi_s(\boldsymbol{r})$ и пользуясь ортонормированностью $\varphi_s(\boldsymbol{r})$, получим из (60.33)

$$\hat{\mathfrak{A}} = \sum_{s,\, s'} A_{ss'} \hat{a}_s^+ \hat{a}_{s'}, \tag{60.35}$$

где $A_{ss'} = \int \varphi_s^* (\boldsymbol{r})\, \hat{A} \varphi_{s'} (\boldsymbol{r})\, d^3r$ — матричные элементы оператора $\hat{A}$ в $B$-представлении.

Особый интерес представляет представление чисел заполнения, связанное с импульсом. Так как в статистической физике существенную роль играет объем газа, мы будем рассматривать частицы, движущиеся не инфинитно, а заключенные в кубическом ящике с объемом $V = L^3$.

Условимся в §§ 60—62 пользоваться не постоянной Планка $h$, а связанной с ней константой $\hbar = h/2\pi$. Будем, далее, в этих параграфах для краткости волновой вектор частицы $\boldsymbol{k} = \boldsymbol{p}/\hbar$ называть «импульсом», а постоянную Больцмана (во избежание путаницы в обозначениях) обозначать $\varkappa$. При этом функции $e^{i\boldsymbol{p}\boldsymbol{r}/\hbar} = e^{i\boldsymbol{k}\boldsymbol{r}}$, являющиеся в случае инфинитного движения собственными функциями оператора импульса $-i\hbar\nabla$, для финитного движения не будут таковыми, так как они не обращаются в нуль на стенках ящика. Физически это значит, что для частицы в ящике импульс не имеет определенного значения (при заданной энергии $E$ импульс может с равными вероятностями принимать значения $\pm\sqrt{2mE}/\hbar$). Мы тем не менее будем разлагать все функции координат по функциям

$$\varphi_{\boldsymbol{k}} (\boldsymbol{r}) = \frac{1}{V^{1/2}} e^{i\boldsymbol{k}\boldsymbol{r}} \tag{60.36}$$

($1/V^{1/2}$ — нормировочный множитель). Наложим на $\varphi_{\boldsymbol{k}} (\boldsymbol{r})$ периодические граничные условия: на протяжении ребра куба должно укладываться целое число волн де Бройля, т. е. для любой проекции импульса должно выполняться условие $k_i = 2\pi n_i/L$, где $n_i = 1, 2, \ldots$ Легко убедиться, что эти условия определяют квантованные значения энергии частицы в ящике (см. § 41). Условие ортогональности двух функций $\varphi_{\boldsymbol{k}} (\boldsymbol{r})$ и $\varphi_{\boldsymbol{k}'} (\boldsymbol{r})$ может быть записано в виде

$$\int \varphi_{\boldsymbol{k}}^* (\boldsymbol{r})\, \varphi_{\boldsymbol{k}'} (\boldsymbol{r})\, d^3r = \frac{1}{V} \int e^{i(\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k})\boldsymbol{r}}\, d^3r = \delta_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'}, \tag{60.37}$$

где $\delta_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'}$ — аналог известного символа Кронекера в алгебре

$$\delta_{\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k}} = \begin{cases} 1 & \text{при } \boldsymbol{k} = \boldsymbol{k}', \\ 0 & \text{при } \boldsymbol{k} \neq \boldsymbol{k}'. \end{cases} \tag{60.38}$$

Пусть оператор $\hat{A}$ есть оператор внешнего поля $U (\boldsymbol{r})$. Обозначим через $\hat{a}^+ (\boldsymbol{k})$, $\hat{a} (\boldsymbol{k})$ операторы рождения и уничтожения частиц с импульсом $\boldsymbol{k}$. Тогда из (60.35) находим в представлении чисел заполнения

$$\hat{\mathcal{U}} = \frac{1}{V} \sum_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'} u\ (\boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}')\, \hat{a}^+ (\boldsymbol{k}')\, \hat{a}\, (\boldsymbol{k}), \tag{60.39}$$

где $u\ (\boldsymbol{q}) = \int \mathcal{U} (\boldsymbol{r})\, e^{i\boldsymbol{q}\boldsymbol{r}}\, d^3r$ — фурье-компонента потенциала $U\ (\boldsymbol{r})$.

Вторично квантованный оператор кинетической энергии $\hat{K} = \sum_i p_i^2/2m$ имеет в рассматриваемом представлении вид

$$\hat{\mathscr{K}} = \sum_{\boldsymbol{k}} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \hat{a}^+(\boldsymbol{k})\hat{a}(\boldsymbol{k}) = \sum_{\boldsymbol{k}} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \hat{n}(\boldsymbol{k}). \tag{60.40}$$

Аналогичным образом можно рассмотреть «двухчастичный» оператор $\hat{B}$:

$$\hat{B} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} B_{ij} \tag{60.41}$$

(суммирование $i$, $j$ по частицам системы). Так же, как и в рассмотренном выше случае, предполагается, что все операторы $\hat{B}_{ij}$ одинаковы и равны $\hat{B}$, но действуют на координатные волновые функции разных частиц. Наиболее важным примером оператора такого типа является полная энергия взаимодействия $\hat{H}_{\text{int}}$ системы частиц с парным взаимодействием. Если парное взаимодействие описывается потенциалом $W(r_{ij})$, то $\hat{H}_{\text{int}}$ имеет вид

$$\hat{H}_{\text{int}} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} W(r_{ij}). \tag{60.42}$$

Не повторяя сходных выкладок, выпишем выражение для $\hat{H}_{\text{int}}$ через $\hat{\psi}(\boldsymbol{r})$:

$$\hat{H}_{\text{int}} = \frac{1}{2} \iint \hat{\psi}^+(\boldsymbol{r}_1)\hat{\psi}^+(\boldsymbol{r}_2) W(\boldsymbol{r}_{12}) \hat{\psi}(\boldsymbol{r}_2)\hat{\psi}(\boldsymbol{r}_1)\, d^3r_1\, d^3r_2, \tag{60.43}$$

или в представлении чисел заполнения состояний с импульсом $\boldsymbol{k}$

$$\hat{\mathscr{K}}_{\text{int}} = \frac{1}{2V^2} \sum_{\substack{\boldsymbol{k}_1, \boldsymbol{k}_2 \\ \boldsymbol{k}_1', \boldsymbol{k}_2'}} w(\boldsymbol{k}_1, \boldsymbol{k}_2, \boldsymbol{k}_1', \boldsymbol{k}_2') \hat{a}^+(\boldsymbol{k}_1')\hat{a}^+(\boldsymbol{k}_2')\hat{a}(\boldsymbol{k}_2)\hat{a}(\boldsymbol{k}_1), \tag{60.44}$$

где

$$w(\boldsymbol{k}_1, \boldsymbol{k}_2, \boldsymbol{k}_1', \boldsymbol{k}_2') = \iint W(r_{12})\, e^{i(\boldsymbol{k}_1\boldsymbol{r}_1 + \boldsymbol{k}_2\boldsymbol{r}_2 - \boldsymbol{k}_1'\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{k}_2'\boldsymbol{r}_2)}\, d^3r_1\, d^3r_2. \tag{60.45}$$

Переходя к новым переменным интегрирования

$$\boldsymbol{R} = \frac{\boldsymbol{r}_1 + \boldsymbol{r}_2}{2}, \quad \boldsymbol{r} = \boldsymbol{r}_2 - \boldsymbol{r}_1, \quad \boldsymbol{r}_1 = \boldsymbol{R} - \frac{\boldsymbol{r}}{2}, \quad \boldsymbol{r}_2 = \boldsymbol{R} + \frac{\boldsymbol{r}}{2},$$

получим

$$w(\boldsymbol{k}_1, \boldsymbol{k}_2, \boldsymbol{k}_1', \boldsymbol{k}_2') = \int W(r)\, e^{i((\boldsymbol{k}_2 - \boldsymbol{k}_1 + \boldsymbol{k}_1' - \boldsymbol{k}_2')\boldsymbol{r}/2)}\, d^3r \int e^{i((\boldsymbol{k}_1 + \boldsymbol{k}_2 - \boldsymbol{k}_1' - \boldsymbol{k}_2')\boldsymbol{R})}\, d^3R.$$

Используя условие ортонормированности (60.37), получим

$$w(\boldsymbol{k}_1, \boldsymbol{k}_2, \boldsymbol{k}_1', \boldsymbol{k}_2') = V\delta_{\boldsymbol{k}_1 + \boldsymbol{k}_2, \boldsymbol{k}_1' + \boldsymbol{k}_2'} \int W(r)\, e^{i((\boldsymbol{k}_2 - \boldsymbol{k}_1 + \boldsymbol{k}_1' - \boldsymbol{k}_2')\boldsymbol{r}/2)}\, d^3r. \tag{60.46}$$

Наличие $\delta$-символа показывает, что векторы $\boldsymbol{k}_1$, $\boldsymbol{k}_2$, $\boldsymbol{k}_1'$, $\boldsymbol{k}_2'$ должны образовывать замкнутый четырехугольник. Как видно из чертежа (рис. 72),

$$\boldsymbol{k}_1' = \boldsymbol{k}_1 + \boldsymbol{k},\ \boldsymbol{k}_2' = \boldsymbol{k}_2 - \boldsymbol{k},\ \boldsymbol{k} = \boldsymbol{k}_1' - \boldsymbol{k}_1 = \boldsymbol{k}_2 - \boldsymbol{k}_2',$$
$$\boldsymbol{k}_2 - \boldsymbol{k}_1 + \boldsymbol{k}_2' - \boldsymbol{k}_2' = 2\boldsymbol{k}, \qquad (60.47)$$

т. е. при столкновении соблюдается закон сохранения импульса. Если ввести обозначения

$$w(k) = \int W(r)\, e^{ikr}\, d^3r, \qquad (60.48)$$

то формула (60.46) принимает вид

$$w(\boldsymbol{k}_1, \boldsymbol{k}_2, \boldsymbol{k}_1', \boldsymbol{k}_2') = V w(k)\, \delta_{\boldsymbol{k}_1 + \boldsymbol{k}_2,\ \boldsymbol{k}_1' + \boldsymbol{k}_2'}. \qquad (60.49)$$

Гамильтониан системы взаимодействующих частиц $\hat{\mathscr{H}}$ в отсутствие внешнего поля равен сумме $\hat{\mathscr{H}}$ и $\hat{\mathscr{H}}_{\text{int}}$:

$$\hat{\mathscr{H}} = \sum_{\boldsymbol{k}} \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\, \hat{a}^+(\boldsymbol{k}) \hat{a}(\boldsymbol{k}) +$$
$$+ \frac{1}{2V} \sum_{\substack{\boldsymbol{k}_1, \boldsymbol{k}_2 \\ \boldsymbol{k}_1', \boldsymbol{k}_2'}} w(k)\, \delta_{\boldsymbol{k}_1 + \boldsymbol{k}_2,\ \boldsymbol{k}_1' + \boldsymbol{k}_2'}\, \hat{a}^+(\boldsymbol{k}_1')\, \hat{a}^+(\boldsymbol{k}_2')\, \hat{a}(\boldsymbol{k}_2)\, \hat{a}(\boldsymbol{k}_1).$$

В этом выражении можно исключить $\delta$-символ с помощью (60.47)

$$\hat{\mathscr{H}} = \sum_{\boldsymbol{k}} \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\, \hat{a}^+(\boldsymbol{k}) \hat{a}(\boldsymbol{k}) +$$
$$+ \frac{1}{2V} \sum_{\boldsymbol{k}_1, \boldsymbol{k}_2, \boldsymbol{k}} w(k)\, \hat{a}^+(\boldsymbol{k}_1 + \boldsymbol{k})\, \hat{a}^+(\boldsymbol{k}_2 - \boldsymbol{k})\, \hat{a}(\boldsymbol{k}_2)\, \hat{a}(\boldsymbol{k}_1). \qquad (60.50)$$

Выведем в заключение формулу для вероятности перехода из одного состояния в другое в идеальном бозе- или ферми-газе под действием внешнего воздействия. Таким воздействием может быть внешнее поле или взаимодействие с частицами другого сорта (примеси, ионы решетки для электронов металла и т. д.). Как известно из квантовой механики, в приближении теории возмущений плотность вероятности перехода в единицу времени определяется формулой (см., например, [5])

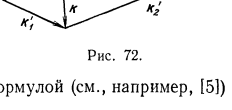


Рис. 72.

$$P_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |U_{if}|^2 \delta(E_f - E_i), \qquad (60.51)$$

где индекс $i$ обозначает начальное (initial), а индекс $f$ конечное (final) состояние системы, $U_{if}$ представляет собой матричный элемент возмущения, вызывающего переход, а множитель $\delta(E_f - E_i)$

обеспечивает выполнение закона сохранения энергии. Согласно формуле (60.39) имеем

$$\hat{\mathcal{U}} = \frac{1}{V} \sum_{\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k}'} u\ (\boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}') \hat{a}^+ (\boldsymbol{k}')\, \hat{a}\, (\boldsymbol{k}).$$

Операторы $\hat{a}^+ (\boldsymbol{k}')$ и $\hat{a}\ (\boldsymbol{k})$ имеют отличные от нуля матричные элементы только для переходов, в которых исчезает одна частица с импульсом $\boldsymbol{k}$ и рождается одна частица с импульсом $\boldsymbol{k}'$, т. е. происходит (неупругое) рассеяние частицы с изменением импульса.

Используя формулы (60.26), (60.31), получим

$$P_{if} = \sum_{\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k}'} \sigma\, (\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k}')\, \hat{n}\, (\boldsymbol{k}) (1 \pm n\, (\boldsymbol{k}'))\, \delta\, (E\, (\boldsymbol{k}') - E\, (\boldsymbol{k})), \quad (60.52)$$

где верхний знак относится к бозе-газу, а нижний знак к ферми-газу ($\sigma\, (\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k}')$ есть произведение $u\ (\boldsymbol{k}—\boldsymbol{k}')$ и всех постоянных множителей). В случае ферми-газа формула (60.52) дает еще одну иллюстрацию принципа Паули: если состояние $\boldsymbol{k}'$ «занято», т. е. $n\ (\boldsymbol{k}') = 1$, то вклад этого состояния в вероятность перехода равен нулю. В случае бозе-газа множитель $(1 + n\ (\boldsymbol{k}'))$ указывает на тенденцию бозонов скапливаться в одном состоянии. Чем больше $n\ (\boldsymbol{k}')$, тем больше вероятность перехода бозонов в это состояние. Это свойство имеет непосредственное отношение к бозе-конденсации — накапливанию бозонов в состоянии с нулевой энергией при $T < T_0$.

## § 61*. Сверхтекучесть

Рассмотрим модель неидеального газа бозонов с взаимодействием между парами частиц вида (60.42). Эта модель в представлении вторичного квантования описывается гамильтонианом (60.50)

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{\boldsymbol{k}} E\ (k)\, \hat{a}^+ (\boldsymbol{k})\, \hat{a}\, (\boldsymbol{k}) + \\ + \frac{1}{2V} \sum_{\substack{\boldsymbol{k}_1 + \boldsymbol{k}_2 = \\ = \boldsymbol{k}_1' + \boldsymbol{k}_2'}} w\, (|\boldsymbol{k}_1' - \boldsymbol{k}_1|)\, \hat{a}^+ (\boldsymbol{k}_1')\, \hat{a}^+ (\boldsymbol{k}_2')\, \hat{a}\, (\boldsymbol{k}_2)\, \hat{a}\, (\boldsymbol{k}_1), \quad (61.1)$$

где $E\ (k) = \hbar^2 k^2 / 2m$.

В случае идеального газа вблизи абсолютного нуля преобладающее число частиц $N_0$ находится в состоянии $k = 0$: (эйнштейновская конденсация)

$$N - N_0 \ll N_0. \quad (61.2)$$

Будем считать, что это же имеет место и у слабо неидеального бозе-газа. Тогда во втором из уравнений

$$\hat{a}^+ (0)\, \hat{a}\, (0)\, \chi\, (N_0) = N_0 \chi\, (N_0), \quad \hat{a}\, (0)\, \hat{a}^+ (0)\, \chi\, (N_0) = (N_0 + 1)\, \chi\, (N_0)$$

мы можем приближенно положить $N_0 + 1 \approx N_0$. Операторы $\hat{a}^+(0)$ и $\hat{a}(0)$ становятся при этом перестановочными, и мы будем их считать числами, равными

$$a^+(0) = a(0) = N_0^{1/2}. \tag{61.3}$$

Условие (61.2) означает, что большинство частиц находится в конденсате. Тогда, очевидно, в гамильтониане (61.1) следует учесть только взаимодействие «конденсатных» частиц между собой, а также взаимодействие их с «надконденсатными» частицами. Взаимодействием «надконденсатных» частиц друг с другом будем пренебрегать.

Выделим в операторе $\hat{\mathscr{H}}_{\text{int}}$ члены, содержащие $a^+(0)$ и $a(0)$. Имеем, учитывая закон сохранения импульса (штрих у суммы означает, что опущен член с $\boldsymbol{k} = 0$),

$$\hat{\mathscr{H}}_{\text{int}} = \frac{1}{2V}\{w(0)(a^+(0)a(0))^2 +$$
$$+ \sum_{\boldsymbol{k}}{}' (w(0) + w(k))[\hat{a}^+(\boldsymbol{k})\hat{a}(\boldsymbol{k}) + \hat{a}^+(-\boldsymbol{k})\hat{a}(-\boldsymbol{k})]a^+(0)a(0) +$$
$$+ \sum_{\boldsymbol{k}}{}' w(k)[a^2(0)\hat{a}^+(\boldsymbol{k})\hat{a}^+(-\boldsymbol{k}) + (a^+(0))^2\hat{a}(\boldsymbol{k})\hat{a}(-\boldsymbol{k})] +$$
$$+ \text{члены, линейные в } a^+(0), \text{ или } a(0) + \text{члены, не содержащие}$$
$$a^+(0) \text{ или } a(0)\}.$$

Для наших целей удобно записать выражение

$$2\sum_{\boldsymbol{k}}{}' (w(0) + w(k))\hat{a}^+(\boldsymbol{k})\hat{a}(\boldsymbol{k})a^+(0)a(0)$$

в виде

$$\sum_{\boldsymbol{k}}{}' (w(0) + w(k))[\hat{a}^+(\boldsymbol{k})\hat{a}(\boldsymbol{k}) + \hat{a}^+(-\boldsymbol{k})\hat{a}(-\boldsymbol{k})]a^+(0)a(0).$$

Оставляя члены, содержащие $N_0$, не менее чем в первой степени, получим

$$\hat{\mathscr{H}}_{\text{int}} = \frac{1}{2V}\Big\{N_0^2 w(0) + N_0\sum_{\boldsymbol{k}}{}' (w(0) + w(k))[\hat{a}^+(\boldsymbol{k})\hat{a}(\boldsymbol{k}) +$$
$$+ \hat{a}^+(-\boldsymbol{k})\hat{a}(-\boldsymbol{k})] + N_0\sum_{\boldsymbol{k}}{}' w(k)[\hat{a}^+(\boldsymbol{k})\hat{a}^+(-\boldsymbol{k}) +$$
$$+ \hat{a}(\boldsymbol{k})\hat{a}(-\boldsymbol{k})]\Big\}. \tag{61.4}$$

Для числа частиц имеем

$$N = N_0 + \frac{1}{2}\sum_{\boldsymbol{k}}{}' [\hat{a}^+(\boldsymbol{k})\hat{a}(\boldsymbol{k}) + \hat{a}^+(-\boldsymbol{k})\hat{a}(-\boldsymbol{k})]. \tag{61.5}$$

Подставляя выражение $N_0$ из (61.5) в (61.4), получаем, пренебрегая членами, не содержащими $N$:

$$\hat{\mathscr{H}}_{\text{int}} = \frac{1}{2V}\Big[N^2 w(0) + N\sum_{\boldsymbol{k}}{}' w(\boldsymbol{k})\,[\hat{a}^+(\boldsymbol{k})\,\hat{a}(\boldsymbol{k}) + \hat{a}^+(-\boldsymbol{k})\,\hat{a}(-\boldsymbol{k})] + \\ + N\sum_{\boldsymbol{k}}{}' w(\boldsymbol{k})\,[\hat{a}^+(\boldsymbol{k})\,\hat{a}^+(-\boldsymbol{k}) + \hat{a}(\boldsymbol{k})\,\hat{a}(-\boldsymbol{k})]\Big].$$

Для оператора энергии имеем

$$\hat{\mathscr{H}} = \frac{w(0)N^2}{2V} + \frac{1}{2}\sum_{\boldsymbol{k}}{}'\left(E(\boldsymbol{k}) + \frac{w(\boldsymbol{k})N}{V}\right)[\hat{a}^+(\boldsymbol{k})\,\hat{a}(\boldsymbol{k}) + \\ + \hat{a}^+(-\boldsymbol{k})\,\hat{a}(-\boldsymbol{k})] + \frac{1}{2}\sum_{\boldsymbol{k}}\frac{w(\boldsymbol{k})N}{V}[\hat{a}^+(\boldsymbol{k})\,\hat{a}^+(-\boldsymbol{k}) + \hat{a}(\boldsymbol{k})\,\hat{a}(-\boldsymbol{k})]. \tag{61.6}$$

В выражении (61.6) третье слагаемое описывает возможность «рождения» или «уничтожения» пары частиц с импульсами $\boldsymbol{k}$ и $-\boldsymbol{k}$. Физически это значит, что такие пары могут переходить из «конденсата» (состояние с $\boldsymbol{k} = 0$ и $E(\boldsymbol{k}) = 0$) в состояния с отличными от нуля импульсом и энергией и наоборот (при выполнении закона сохранения импульса). Возможность таких процессов связана с взаимодействием «надконденсатных» частиц с частицами «конденсата».

Перейдем теперь от бозе-операторов $\hat{a}(\boldsymbol{k})$ и $\hat{a}^+(\boldsymbol{k})$ к новым бозе-операторам $\hat{\xi}(\boldsymbol{k})$ и $\hat{\xi}^+(\boldsymbol{k})$ при помощи канонического преобразования Боголюбова

$$\begin{aligned} \hat{a}(\boldsymbol{k}) &= \hat{\xi}(\boldsymbol{k})\operatorname{ch}\varphi(k) + \hat{\xi}^+(-\boldsymbol{k})\operatorname{sh}\varphi(k), \\ \hat{a}^+(-\boldsymbol{k}) &= \hat{\xi}^+(-\boldsymbol{k})\operatorname{ch}\varphi(k) + \hat{\xi}(\boldsymbol{k})\operatorname{sh}\varphi(k), \\ \hat{a}^+(\boldsymbol{k}) &= \hat{\xi}^+(\boldsymbol{k})\operatorname{ch}\varphi(k) + \hat{\xi}(-\boldsymbol{k})\operatorname{sh}\varphi(k), \\ \hat{a}(-\boldsymbol{k}) &= \hat{\xi}(-\boldsymbol{k})\operatorname{ch}\varphi(k) + \hat{\xi}^+(\boldsymbol{k})\operatorname{sh}\varphi(k), \end{aligned} \tag{61.7}$$

где $\varphi(k)$ — вещественный параметр, зависящий только от модуля $\boldsymbol{k}$. Легко проверить, что для операторов $\hat{\xi}(\boldsymbol{k})$, $\hat{\xi}^+(\boldsymbol{k})$ справедливы такие же перестановочные соотношения, что и для операторов $\hat{a}(\boldsymbol{k})$, $\hat{a}^+(\boldsymbol{k})$:

$$\hat{\xi}(\boldsymbol{k})\,\hat{\xi}(\boldsymbol{k}') - \hat{\xi}(\boldsymbol{k}')\,\hat{\xi}(\boldsymbol{k}) = 0, \\ \hat{\xi}^+(\boldsymbol{k})\,\hat{\xi}^+(\boldsymbol{k}') - \hat{\xi}^+(\boldsymbol{k}')\,\hat{\xi}^+(\boldsymbol{k}) = 0, \\ \hat{\xi}(\boldsymbol{k})\,\hat{\xi}^+(\boldsymbol{k}') - \hat{\xi}^+(\boldsymbol{k}')\,\hat{\xi}(\boldsymbol{k}) = \delta_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'}.$$

Это позволяет рассматривать операторы $\hat{\xi}^+(\boldsymbol{k})$, $\hat{\xi}(\boldsymbol{k})$ как операторы рождения и уничтожения новых бозевских квазичастиц, а опера-

торы $\hat{\xi}^+(\boldsymbol{k})\,\hat{\xi}(\boldsymbol{k})$ — как операторы чисел заполнения. В новых операторах $\hat{\xi}(\boldsymbol{k})$ и $\hat{\xi}^+(\boldsymbol{k})$ оператор энергии примет вид

$$\mathscr{H} = \frac{w(0)N^2}{2V} + \frac{1}{2}\sum_{\boldsymbol{k}}{}'\left[\left(E(k) + \frac{w(k)N}{V}\right)(\operatorname{ch} 2\varphi(k) - 1) + \right.$$
$$\left. + \frac{w(k)N}{V}\operatorname{sh} 2\varphi(k)\right] + \frac{1}{2}\sum_{\boldsymbol{k}}{}'\left[\left(E(k) + \frac{w(k)N}{V}\right)\operatorname{ch} 2\varphi(k) + \right.$$
$$\left. + \frac{w(k)N}{V}\operatorname{sh} 2\varphi(k)\right]\left[\hat{\xi}^+(\boldsymbol{k})\,\hat{\xi}(\boldsymbol{k}) + \hat{\xi}^+(-\boldsymbol{k})\,\hat{\xi}(-\boldsymbol{k})\right] +$$
$$+ \frac{1}{2}\sum_{\boldsymbol{k}}{}'\left[\left(E(k) + \frac{w(k)N}{V}\right)\operatorname{sh} 2\varphi(k) + \frac{w(k)N}{V}\operatorname{ch} 2\varphi(k)\right] \times$$
$$\times\left[\hat{\xi}^+(\boldsymbol{k})\,\hat{\xi}^+(-\boldsymbol{k}) + \hat{\xi}(\boldsymbol{k})\,\hat{\xi}(-\boldsymbol{k})\right].$$

Выберем теперь параметр $\varphi(k)$ так, чтобы последний член исчез. При этом в представлении чисел квазичастиц гамильтониан становится диагональным. Члены, описывающие переходы с рождением или уничтожением квазичастиц, исчезают, а диагональные элементы оператора $\mathscr{H}$ определяют спектр энергий газа. Физически это значит, что от картины реального газа взаимодействующих частиц с операторами рождения и уничтожения $\hat{a}^+(\boldsymbol{k})$, $\hat{a}(\boldsymbol{k})$ мы перешли к картине идеального газа невзаимодействующих квазичастиц (с операторами $\hat{\xi}^+(\boldsymbol{k})$, $\hat{\xi}(\boldsymbol{k})$).

Для преобразования гамильтониана к новым переменным воспользуемся следующим, легко доказываемым соотношением. Если

$$p\operatorname{sh}\psi + q\operatorname{ch}\psi = 0,$$

то

$$p\operatorname{ch}\psi + q\operatorname{sh}\psi = \sqrt{p^2 - q^2}.$$

Имеем

$$\mathscr{H} = \frac{w(0)N^2}{2V} - \frac{1}{2}\sum_{\boldsymbol{k}}{}'\left[E(k) + \frac{w(k)N}{V} - \right.$$
$$\left. - \sqrt{\left(E(k) + \frac{w(k)N}{V}\right)^2 - \left(\frac{w(k)N}{V}\right)^2}\right] +$$
$$+ \frac{1}{2}\sum_{\boldsymbol{k}}{}'\sqrt{\left(E(k) + \frac{w(k)N}{V}\right)^2 - \left(\frac{w(k)N}{V}\right)^2} \times$$
$$\times\left(\hat{\xi}^+(\boldsymbol{k})\,\hat{\xi}(\boldsymbol{k}) + \hat{\xi}^+(-\boldsymbol{k})\,\hat{\xi}(-\boldsymbol{k})\right). \quad (61.8)$$

Вводя обозначение

$$\omega(k) = \sqrt{\left(\frac{\hbar^2k^2}{2m} + \frac{w(k)N}{V}\right)^2 - \left(\frac{w(k)N}{V}\right)^2} = \sqrt{\frac{\hbar^4k^4}{4m^2} + \frac{\hbar^2k^2w(k)N}{mV}}, \quad (61.9)$$

окончательно получим

$$\mathscr{H} = \frac{w(0)\,N^2}{2V} - \frac{1}{2}\sum_{k}{}' \left[E(k) + \frac{w(k)\,N}{V} - \omega(k)\right] + \\ + \frac{1}{2}\sum_{k}{}' \omega(k)\left(\hat{\xi}^{+}(k)\,\hat{\xi}(k) + \hat{\xi}^{+}(-k)\,\hat{\xi}(-k)\right). \quad (61.10)$$

Мы видим, что вблизи абсолютного нуля энергия слабо неидеального газа может быть представлена как сумма энергии основного состояния (первые два слагаемых в (61.10)) и энергии независимых квазичастиц, обладающих энергией $\omega(k)$.

Рассмотрим зависимость энергии квазичастиц $\omega$ от импульса при малых и больших значениях $k$.

По формуле (61.9) имеем при малых $k$

$$\omega(k) = \sqrt{\frac{Nw(k)}{mV}}\,\hbar k \approx \sqrt{\frac{Nw(0)}{mV}}\,\hbar k, \quad (61.11)$$

т. е. при малых импульсах квазичастицы ведут себя, как фононы со скоростью звука, равной $\sqrt{Nw(0)/mV}\,\hbar$. При больших значениях $k$ зависимость $\omega$ от $k$ существенно зависит от свойств функции $w(k)$. В частности, можно выбрать взаимодействие $w(k)$ так, чтобы получить спектр энергии квазичастиц, предложенный Л. Д. Ландау из феноменологических соображений и хорошо согласующийся с экспериментальными данными (по теплоемкости и другим термодинамическим свойствам HeII). Этот спектр изображен на рис. 74.

Если допустить, что при больших $k$ функция $w(k)$ убывает или растет медленнее $k^2$, то для $\omega(k)$ получим

$$\omega(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + w(k)\,\frac{N}{V} \approx \frac{\hbar^2 k^2}{2m},$$

т. е. при больших $k$ квазичастицы ведут себя как классические частицы с массой $m$.

Покажем, что газ квазичастиц с дисперсией (61.9) обладает *свойством сверхтекучести*. Это значит, что трение о стенки трубки и внутреннее трение в газе не может привести к замедлению потока и к переходу кинетической энергии потока в энергию возбуждений. Будем рассматривать газ при $T = 0$ °K, так что возбуждения (квазичастицы) в нем отсутствуют. Так как импульс $\boldsymbol{k}$ и энергия $\omega(k)$ квазичастиц определены в покоящейся среде, будем считать газ покоящимся, а стенки трубы (или, вообще, некое тело) — движущимися по отношению к газу со скоростью $\boldsymbol{v}$.

Допустим, что это тело потеряло импульс $\Delta\boldsymbol{P}$ и энергию $\Delta E$, и за счет этого в газе возникло некое количество квазичастиц $n(\boldsymbol{k})$

с различными импульсами $\boldsymbol{k}$, тогда

$$\Delta \boldsymbol{P} = \sum_{\boldsymbol{k}} n(\boldsymbol{k})\, \hbar \boldsymbol{k}, \quad \Delta E = \sum_{\boldsymbol{k}} n(\boldsymbol{k})\, \omega(\boldsymbol{k}). \tag{61.12}$$

С другой стороны, для изменения энергии и импульса движущегося тела имеем

$$\Delta E = \boldsymbol{v} \Delta \boldsymbol{P}, \tag{61.13}$$

откуда

$$\sum_{\boldsymbol{k}} n(\boldsymbol{k}) [\omega(\boldsymbol{k}) - \hbar(\boldsymbol{v}, \boldsymbol{k})] = 0. \tag{61.14}$$

Так как это равенство должно выполняться при произвольных $n(\boldsymbol{k})$, имеем

$$\omega(\boldsymbol{k}) = \hbar(\boldsymbol{v}, \boldsymbol{k}) = \hbar v k \cos(\widehat{\boldsymbol{v}, \boldsymbol{k}}), \text{ причем } \cos(\widehat{\boldsymbol{v}, \boldsymbol{k}}) > 0,$$

$$v = \frac{\omega(k)}{\hbar k \cos(\widehat{\boldsymbol{v}, \boldsymbol{k}})},$$

$$v \geqslant \frac{\omega(k)}{\hbar k}. \tag{61.15}$$

При законе дисперсии (61.9) правая часть (61.15), которая измеряется отношением ординаты кривой (рис. 73) к ее абсциссе, отлична от нуля.

Это значит, что существует критическая скорость потока $v_{\text{кр}}$, равная скорости звука $\sqrt{Nw(0)/mV}$, и при скоростях, меньших

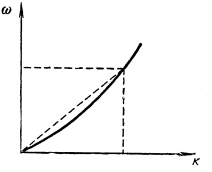



Рис. 73.




Рис. 74.

критической, торможение потока за счет возникновения квазичастиц невозможно, т. е. механизм внутреннего трения отсутствует. Заметим, что критическая скорость (отличная от нулевой) существует всегда, когда кривая $\omega(k)$ не касается оси абсцисс в начале координат (касание оси абсцисс в других точках крайне маловероятно), т. е. если спектр энергии при малых $k$ имеет фононный характер $\omega \sim k$. Таким свойством обладает и спектр, предложенный Л. Д. Ландау для He II (рис. 74).

При температурах, отличных от нуля, движение неидеального бозе-газа можно рассматривать как суперпозицию двух движений.

Совокупность квазичастиц с энергией $\omega(k)$, имеющихся в газе при $T \neq 0$ °К, может обмениваться энергией и импульсом как «нормальная» жидкость. Совокупность «невозбужденных» квазичастиц движется по трубке (при $v < v_{кр}$) как «сверхтекучая» жидкость, так как процессы возникновения новых квазичастиц в ней невозможны (в приведенном выше доказательстве мы нигде не предполагали отсутствия квазичастиц, и оно сохраняет силу и при $T \neq 0$ °К.) При этом «трение» между нормальной и сверхтекучей компонентами отсутствует, так как нет передачи энергии и импульса от одной компоненты к другой (невозможны процессы «рождения» и «уничтожения» квазичастиц). Следует, однако, особо подчеркнуть, что говорить о «нормальной» и «сверхтекучей» компонентах жидкости можно только в некотором весьма условном смысле. Никакого реального разделения атомов на «нормальные» и «сверхтекучие», естественно, не существует и речь идет о коллективных движениях частиц жидкости (квазичастицах), которые мы делим на возбужденные и невозбужденные. С приближением температуры к температуре фазового перехода все коллективные степени свободы возбуждаются и вся жидкость становится «нормальной». Наоборот, с приближением температуры к 0 °К возбуждения исчезают и вся жидкость становится «сверхтекучей».

Интересно заметить в заключение, что теория Боголюбова приводит к спектру энергии ландауского типа уже при простейшем выборе $w(k)$ в виде линейной функции $k$:

$$w(k) = A - Bk, \tag{61.16}$$

где $A$ и $B$ — постоянные.

Согласно формуле (61.9) энергия квазичастицы определяется выражением

$$\omega(k) = \sqrt{\frac{\hbar^4 k^4}{4m^2} - \frac{\hbar^2 N B k^3}{mV} + \frac{\hbar^2 N A k^2}{mV}}, \tag{61.17}$$

откуда, дифференцируя, находим

$$\frac{d\omega}{dk} = \frac{\frac{\hbar^2}{m}\left(\frac{\hbar^2 k^2}{m} - \frac{3NBk}{V} + \frac{2NA}{V}\right)k}{2\omega(k)}. \tag{61.18}$$

Отсюда находим положение точек экстремума

$$\begin{aligned} k_1 &= \frac{3BmN}{2\hbar^2 V}\left(1 - \sqrt{1 - \frac{8}{9}\frac{\hbar^2 AV}{B^2 mV}}\right), \\ k_2 &= \frac{3BmN}{2\hbar^2 V}\left(1 + \sqrt{1 - \frac{8\hbar^2 AV}{9B^2 mN}}\right). \end{aligned} \tag{61.19}$$

Значения импульса, соответствующие точкам экстремума $k_1$ и $k_2$, являются различными и вещественными при выполнении условия

$$\frac{8}{9}\frac{\hbar^2 AV}{mB^2 N} > 1.$$

При $k < k_1$ и $k > k_2$ производная $d\omega/dk$ положительна, а при $k_1 < k < k_2$ она отрицательна, и мы получаем зависимость $\omega(k)$ типа, изображенного на рис. 74.

Заметим, что точка $k = 0$ не является точкой минимума, так как $\omega(k) \approx \hbar k \sqrt{NA/mV}$ при $k \to 0$, т. е. мы имеем спектр фононного типа.

В окрестности минимума $k \approx k_2$, разлагая $\omega(k)$ в ряд по $(k - k_2)$, имеем

$$\omega(k) \approx \omega(k_2) + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2\omega}{\partial k^2}\right)_{k_2}(k - k_2)^2,$$

или

$$\omega(k) = \Delta_0 + \frac{\hbar^2(k - k_2)^2}{2m^*}. \tag{61.20}$$

Здесь $\Delta_0$ и $m^*$ — феноменологические параметры теории Ландау, выражающиеся довольно громоздкими формулами (которые мы не приводим) через параметры $A$ и $B$ потенциала.

В координатном пространстве фурье-образу (61.16) соответствует суперпозиция отталкивания с потенциалом $\sim 1/r^4$ и отталкивания с $\delta$-образным потенциалом. Действительно, имеем

$$W(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3}\int \omega(k)\, e^{-i\boldsymbol{kr}}\, d^3k = \frac{1}{(2\pi)^3}\int (A - Bk)\, e^{-i\boldsymbol{kr}}\, d^3k =$$

$$= A\delta(\boldsymbol{r}) - \frac{B}{4\pi^3}\int_0^\infty dk\, k^3 \int_0^\pi d\theta \sin\theta\, e^{-ikr\cos\theta},$$

Интеграл в правой части этого выражения равен $1/ir\int_0^\infty dk\, k^2 \sin kr$, и, вычисляя его с помощью введения обрезающего множителя $e^{-\alpha k}$ и переходя затем к пределу $\alpha \to 0$, получим

$$W(\boldsymbol{r}) = A\delta(\boldsymbol{r}) + \frac{B}{\pi^2 r^4}.$$

## § 62*. Сверхпроводимость

В качестве второго примера применения метода вторичного квантования рассмотрим теорию сверхпроводимости.

Ключом к пониманию явления сверхпроводимости металлов является взаимодействие электронов с колебаниями кристаллической решетки. В квантовомеханической картине это взаимодействие описывается как испускание и поглощение фононов электронами. Можно показать (см., например, [10]), что такие процессы приводят к возникновению эффективного взаимодействия между электронами (дополнительного к их кулоновскому отталкиванию). При этом оказывается, что эффективное взаимодействие электронов, индуцированное испусканием и поглощением фононов, заметно отлично от нуля только для электронов, импульс которых близок к граничному фермиевскому импульсу $k_0 = p_{\max}/\hbar$. Говоря более точно, можно доказать, что взаимодействие электронов с импульсами $\boldsymbol{k}_1$ и $\boldsymbol{k}_2$ следует учитывать только в том случае, если концы векторов $\boldsymbol{k}_1$ и $\boldsymbol{k}_2$ лежат в шаровом слое вблизи сферы Ферми с толщиной порядка $\mathrm{v}_{\max}/v_0$, где $\mathrm{v}_{\max}$ — дебаевская частота и $v_0$ — скорость Ферми (см. § 38). Если хотя бы один из импульсов $\boldsymbol{k}_1$ или $\boldsymbol{k}_2$

выходит из указанного выше слоя, то взаимодействие электронов становится пренебрежимо малым. Для электронов, находящихся внутри этого слоя, взаимодействие носит характер притяжения и, в координатном представлении, является короткодействующим. Поэтому оно играет существенную роль только для электронов с противоположными знаками проекции спина (вероятность сближения на расстояние, меньшее радиуса взаимодействия, для электронов с параллельными спинами мала). Наконец, можно показать, что главный вклад во взаимодействие вносят пары электронов с суммарным импульсом, равным нулю. Причину этого нетрудно понять, рассматривая рис. 75.

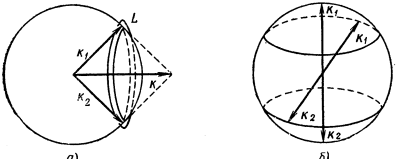



Рис. 75.

На этих рисунках изображена сфера Ферми, и электроны, эффективно участвующие во взаимодействии, имеют импульсы, почти равные $k_0$ (концы векторов импульса лежат в узком слое вблизи сферы Ферми). Тогда если суммарный импульс пары электронов $\boldsymbol{k}$ не равен нулю (рис. 75, *а*), то концы векторов $\boldsymbol{k}_1$ и $\boldsymbol{k}_2$ должны лежать на противоположных краях тора $L$, и они заполняют «одномерное» множество точек. Для пары же электронов с суммарным импульсом, равным нулю, концы векторов $\boldsymbol{k}_1$ и $\boldsymbol{k}_2$ могут лежать где угодно на диаметрально противоположных точках сферы Ферми (рис. 75, *б*) и заполняют «двумерное» множество точек. Таким образом, пренебрегая кулоновским отталкиванием и учитывая эффективное притяжение только электронов с противоположными импульсами и противоположными знаками проекций спина, мы приходим к модельному гамильтониану

$$\hat{\mathscr{H}} = \sum_{\boldsymbol{k}} E(k)\left(\hat{a}^+(\boldsymbol{k})\,\hat{a}(\boldsymbol{k}) + \hat{b}^+(-\boldsymbol{k})\,\hat{b}(-\boldsymbol{k})\right) - \\ - \frac{1}{V}\sum_{\boldsymbol{k},\,\boldsymbol{k}'} W(\boldsymbol{k},\,\boldsymbol{k}')\,\hat{a}^+(\boldsymbol{k})\,\hat{b}^+(-\boldsymbol{k})\,\hat{b}(-\boldsymbol{k}')\,\hat{a}(\boldsymbol{k}'). \qquad (62.1)$$

В этом выражении $E(k) = \hbar^2k^2/2m$, $\hat{a}^+(\boldsymbol{k})$, $\hat{a}(\boldsymbol{k})$ — операторы рождения и уничтожения электронов с импульсом $\boldsymbol{k}$ и проекцией спина $\hbar/2$, $\hat{b}^+(-\boldsymbol{k})$, $\hat{b}(-\boldsymbol{k})$ — операторы рождения и уничтожения элек-

трона с импульсом $-\boldsymbol{k}$ и проекцией спина $-\hbar/2$, $W(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k}')$ — функция, характеризующая взаимодействие электронов с импульсами $\boldsymbol{k}'$ и $-\boldsymbol{k}'$. В результате взаимодействия импульсы этой пары электронов становятся равными $\boldsymbol{k}$ и $-\boldsymbol{k}$, причем все четыре импульса заключены в слое импульсного пространства вблизи сферы Ферми с толщиной $\sim v_{max}/v_0$. Суммирование во втором слагаемом (62.1) ведется только по импульсам $\boldsymbol{k}$, $\boldsymbol{k}'$, лежащим в этом слое. Можно показать (см., например, [10]), что функция $W(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k}')$ действительна и симметрична относительно своих аргументов: $W(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k}') = W(\boldsymbol{k}', \boldsymbol{k})$. Гамильтониан (62.1) называется *гамильтонианом Бардина — Купера — Шриффера* (БКШ).

Пары электронов с противоположными по знаку проекциями спина и суммарным импульсом, равным нулю, называются *куперовскими парами*. Как было обнаружено Купером, они могут образовывать связанные состояния при сколь угодно малом взаимодействии. Это вытекает из следующего простого соображения: в сколь угодно мелкой потенциальной яме импульсы электронов убывают по мере их удаления друг от друга (торможение вследствие их взаимного притяжения), но при температурах, близких к 0 °K, убывание импульса не может быть безграничным. Как только импульсы частиц достигают значения $k_0$ (граничный импульс Ферми), дальнейшее уменьшение импульса становится невозможным вследствие принципа Паули, так как все «места» внутри сферы Ферми заняты электронами. Это значит, что дальнейшее увеличение расстояния между компонентами пары невозможно, и они образуют связанное состояние. Это обстоятельство необычайно важно и проливает свет на причину того, что теория сверхпроводимости была создана столь поздно (1957 г.). Дело в том, что поскольку сколь угодно слабое притяжение между электронами радикально меняет характер энергетического спектра (делает его из сплошного дискретным), то стандартные методы теории возмущений (разложение по степеням функции взаимодействия) непригодны, и задача должна решаться принципиально иными способами. Поэтому именно открытие того, что куперовские пары могут образовывать связанные состояния (феномен Купера), послужило ключом к созданию теории сверхпроводимости.

Второе слагаемое в гамильтониане (62.1) как раз и описывает процессы превращения одной куперовской пары $(\boldsymbol{k}', -\boldsymbol{k}')$ в другую $(\boldsymbol{k}, -\boldsymbol{k})$.

Для дальнейших вычислений удобно формально рассматривать электронный газ как систему с переменным числом частиц. В соответствии с результатами § 47 (формула (47.49)) мы должны при этом заменить в каноническом распределении Гиббса энергию $E(i)$ разностью $E(i) - \mu N$, а химический потенциал определить из условия нормировки $\bar{N} = \varkappa T \partial / \partial \mu \, (\ln Q)$. В аппарате вторичного квантования это значит, что мы должны заменить гамильтониан

разностью $\hat{\mathscr{H}} - \mu\hat{\mathscr{N}}$, где

$$\hat{\mathscr{N}} = \sum_{\boldsymbol{k}} \left[\hat{a}^+(\boldsymbol{k})\,\hat{a}(\boldsymbol{k}) + \hat{b}^+(-\boldsymbol{k})\,\hat{b}(-\boldsymbol{k})\right] \tag{62.2}$$

— оператор полного числа частиц. Мы будем в дальнейшем обозначать эту разность по-прежнему $\hat{\mathscr{H}}$ и называть гамильтонианом. Имеем поэтому

$$\hat{\mathscr{H}} = \sum_{\boldsymbol{k}} \varepsilon(k)\left[\hat{a}^+(\boldsymbol{k})\,\hat{a}(\boldsymbol{k}) + \hat{b}^+(-\boldsymbol{k})\,\hat{b}(-\boldsymbol{k})\right] - \\ - \frac{1}{V}\sum_{\boldsymbol{k},\,\boldsymbol{k}'} W(\boldsymbol{k},\,\boldsymbol{k}')\,\hat{a}^+(\boldsymbol{k})\,\hat{b}^+(-\boldsymbol{k})\,\hat{b}(-\boldsymbol{k}')\,\hat{a}(\boldsymbol{k}'), \tag{62.3}$$

где $\varepsilon(k) = (\hbar^2k^2/2m) - \mu = \hbar^2(k^2 - k_0^2)/2m$ — энергия, отсчитываемая от поверхности Ферми.

Введем оператор $\hat{\Delta}(\boldsymbol{k})$, определенный равенством

$$\hat{\Delta}(\boldsymbol{k}) = \frac{1}{2V}\sum_{\boldsymbol{k}'} W(\boldsymbol{k},\,\boldsymbol{k}')\,\hat{b}(-\boldsymbol{k}')\,\hat{a}(\boldsymbol{k}'), \tag{62.4}$$

и эрмитово сопряженный оператор

$$\hat{\Delta}^+(\boldsymbol{k}) = \frac{1}{2V}\sum_{\boldsymbol{k}'} W(\boldsymbol{k},\,\boldsymbol{k}')\,\hat{a}^+(\boldsymbol{k}')\,\hat{b}^+(-\boldsymbol{k}'). \tag{62.4a}$$

Оператор взаимодействия в (62.3) в силу его эрмитовости можно записать теперь в виде

$$\hat{\mathscr{H}}_{\text{int}} = \frac{1}{2}\left(\hat{\mathscr{H}}_{\text{int}} + \hat{\mathscr{H}}_{\text{int}}^+\right) = \\ = -\frac{1}{2V}\sum_{\boldsymbol{k},\,\boldsymbol{k}'} W(\boldsymbol{k},\,\boldsymbol{k}')\left(\hat{a}^+(\boldsymbol{k})\,\hat{b}^+(-\boldsymbol{k})\,\hat{b}(-\boldsymbol{k}')\,\hat{a}(\boldsymbol{k}') + \right. \\ \left. + \hat{a}^+(\boldsymbol{k}')\,\hat{b}^+(-\boldsymbol{k}')\,\hat{b}(-\boldsymbol{k})\,\hat{a}(\boldsymbol{k})\right) = \\ = -\sum_{\boldsymbol{k}}\left[\hat{a}^+(\boldsymbol{k})\,\hat{b}^+(-\boldsymbol{k})\,\hat{\Delta}(\boldsymbol{k}) + \hat{\Delta}^+(\boldsymbol{k})\,\hat{b}(-\boldsymbol{k})\,\hat{a}(\boldsymbol{k})\right], \tag{62.5}$$

откуда для полного гамильтониана $\hat{\mathscr{H}}$ имеем

$$\hat{\mathscr{H}} = \sum_{\boldsymbol{k}} \varepsilon(k)\left(\hat{a}^+(\boldsymbol{k})\,\hat{a}(\boldsymbol{k}) + \hat{b}^+(-\boldsymbol{k})\,\hat{b}(-\boldsymbol{k})\right) - \\ - \sum_{\boldsymbol{k}}\left(\hat{a}^+(\boldsymbol{k})\,\hat{b}^+(-\boldsymbol{k})\,\hat{\Delta}(\boldsymbol{k}) + \hat{\Delta}^+(\boldsymbol{k})\,\hat{b}(-\boldsymbol{k})\,\hat{a}(\boldsymbol{k})\right). \tag{62.6}$$

Покажем, что с точностью до членов порядка $r_0^3/V$ ($r_0$ — радиус взаимодействия электронов) $\hat{\Delta}(\boldsymbol{k})$ и $\hat{\Delta}^+(\boldsymbol{k})$ могут рассматриваться не как операторы, а как числа (комплексно сопряженные функции импульса).

Будем в этом параграфе операторы $\hat{a}(\boldsymbol{k})$, $\hat{a}^+(\boldsymbol{k})$, $\hat{b}(\boldsymbol{k})$, $\hat{b}^+(\boldsymbol{k})$ и их фурье-образы обозначать одной и той же буквой. Имеем

$$\hat{a}(\boldsymbol{k}) = \frac{1}{V^{1/2}} \int d^3r e^{i\boldsymbol{k}\boldsymbol{r}} \hat{a}(\boldsymbol{r}) = \int d^3r \varphi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) \hat{a}(\boldsymbol{r})$$

($\varphi_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = e^{i\boldsymbol{k}\boldsymbol{r}} V^{-1/2}$ — ортонормированные функции, введенные нами в § 60). Преобразуем выражение для оператора $\hat{\Delta}(\boldsymbol{k})$ следующим образом:

$$\hat{\Delta}(\boldsymbol{k}) = \frac{1}{2V} \sum_{\boldsymbol{k}'} W(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k}') \hat{b}(-\boldsymbol{k}') \hat{a}(\boldsymbol{k}') =$$

$$= \frac{1}{2V} \sum_{\boldsymbol{k}'} W(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k}') \frac{1}{V^{1/2}} \int d^3r e^{-i\boldsymbol{k}\boldsymbol{r}} \hat{b}(\boldsymbol{r}) \frac{1}{V^{1/2}} \int d^3r' e^{i\boldsymbol{k}'\boldsymbol{r}'} \hat{a}(\boldsymbol{r}') =$$

$$= \frac{1}{2V} \int\int d^3r\, d^3r' W(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{r}'-\boldsymbol{r}) \hat{b}(\boldsymbol{r}) \hat{a}(\boldsymbol{r}'), \qquad (62.7)$$

где введено обозначение

$$W(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{r}'-\boldsymbol{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\boldsymbol{k}'} W(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k}') e^{i\boldsymbol{k}'(\boldsymbol{r}'-\boldsymbol{r})}. \qquad (62.7a)$$

Мы обращаем внимание читателя на то, что $W(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{r}'-\boldsymbol{r})$ не является фурье-образом функции $W(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k}')$ по аргументу $\boldsymbol{k}'$, а отличается от нее множителем $1/V^{1/2}$. Так определенная функция не зависит от объема в пределе больших $V$ (это становится особенно ясным, если в формуле (62.7a) перейти от суммирования по $\boldsymbol{k}'$ к интегрированию с помощью соотношения

$$\sum_{\boldsymbol{k}'} \ldots \to \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k \ldots\Big).$$

Мы постулируем далее, что функция $W(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{r}'-\boldsymbol{r})$, описывающая взаимодействие в координатном пространстве, имеет характерный размер $r_0$, т. е. достаточно быстро убывает при $|\boldsymbol{r}'-\boldsymbol{r}| > r_0$. Покажем, пользуясь (62.7), что квадрат нормы оператора $\hat{\Delta}(\boldsymbol{k})$ остается конечным при $V \to \infty$. Пусть $\chi$ — волновая функция произвольного состояния в пространстве чисел заполнения. Квадрат нормы оператора $\hat{\Delta}(\boldsymbol{k})$ определяется формулой

$$|\hat{\Delta}(\boldsymbol{k})\chi|^2 = \langle \chi | \hat{\Delta}^+(\boldsymbol{k}) \hat{\Delta}(\boldsymbol{k}) | \chi \rangle.$$

Пользуясь соотношением (62.7) и ему эрмитово сопряженным, имеем

$$|\hat{\Delta}(\boldsymbol{k})\chi|^2 = \frac{1}{4V^2} \int\int\int\int d^3r_1\, d^3r_2\, d^3r_3\, d^3r_4 W(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2) W(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{r}_4-\boldsymbol{r}_3) \times$$

$$\times \langle \chi | \hat{a}^+(\boldsymbol{r}_1) \hat{b}^+(\boldsymbol{r}_2) \hat{b}(\boldsymbol{r}_3) \hat{a}(\boldsymbol{r}_4) | \chi \rangle.$$

В этом интеграле функции взаимодействия ограничивают два интегрирования из четырех областью $\sim r_0^3$, в то время как два остающиеся интегрирования выполняются по объему $V$. Отсюда следует, что в пределе $V \to \infty$ величина $|\hat{\Delta}(\boldsymbol{k})\chi|^2$ остается конечной.

Найдем теперь коммутатор оператора $\hat{\Delta}(\boldsymbol{k})$ с $\hat{a}^+(\boldsymbol{r})$ (нетрудно проверить, что коммутатор $\hat{\Delta}(\boldsymbol{k})$ с $\hat{a}(\boldsymbol{r})$ тождественно равен нулю). Имеем из (62.7)

$$[\hat{\Delta}(\boldsymbol{k}), \hat{a}^+(\boldsymbol{r})] = \frac{1}{2V} \int\int d^3r'\, d^3r'' W(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{r}''-\boldsymbol{r}') \hat{b}(\boldsymbol{r}') \delta(\boldsymbol{r}''-\boldsymbol{r}) =$$

$$= \frac{1}{2V} \int d^3r' W(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}') \hat{b}(\boldsymbol{r}').$$

Отсюда для квадрата нормы оператора $[\hat{\Delta}(\boldsymbol{k}), \hat{a}^+(\boldsymbol{r})]$ находим

$$|[\hat{\Delta}(\boldsymbol{k}), \hat{a}^+(\boldsymbol{r})]|^2 = \\ = \frac{1}{4V^2}\int\int d^3r'\, d^3r''\, W(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')\, W(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{r}''-\boldsymbol{r})\, \langle\chi|\, \hat{b}^+(\boldsymbol{r}'')\, \hat{b}(\boldsymbol{r}')\,|\chi\rangle.$$

Так как функции взаимодействия ограничивают оба интегрирования областью $\sim r_0^3$, то в правой части стоит величина $\sim r_0^6/V^2$, которая стремится к нулю при $V \to \infty$.

Таким образом, мы доказали, что в пределе $V \to \infty$ величины $\hat{\Delta}(\boldsymbol{k})$ и $\hat{\Delta}^+(\boldsymbol{k})$ коммутируют с операторами $\hat{a}(\boldsymbol{r})$, $\hat{a}^+(\boldsymbol{r})$, $\hat{b}(\boldsymbol{r})$, $\hat{b}^+(\boldsymbol{r})$, а, стало быть, и с любыми функциями этих операторов. Отсюда следует, что $\hat{\Delta}(\boldsymbol{k})$ и $\hat{\Delta}^+(\boldsymbol{k})$ можно рассматривать не как операторы, а как комплексно сопряженные числа. Строгое доказательство этого утверждения основано на лемме Шура в теории групп.

Мы убедимся несколько позже (уравнение (62.20)), что функцию $\Delta(\boldsymbol{k})$ можно выбрать вещественной. Тогда гамильтониан (62.6) может быть переписан в виде

$$\hat{\mathscr{H}} = \sum_{\boldsymbol{k}} \varepsilon(k)\left(\hat{a}^+(\boldsymbol{k})\,\hat{a}(\boldsymbol{k}) + \hat{b}^+(-\boldsymbol{k})\,\hat{b}(-\boldsymbol{k})\right) - \\ - \sum_{\boldsymbol{k}} \Delta(\boldsymbol{k})\left(\hat{a}^+(\boldsymbol{k})\,\hat{b}^+(-\boldsymbol{k}) + \hat{b}(-\boldsymbol{k})\,\hat{a}(\boldsymbol{k})\right). \qquad (62.8)$$

Важнейшей особенностью решаемой нами задачи является то, что, как мы уже говорили, взаимодействие электронов с антипараллельными спинами и суммарным импульсом, равным нулю, не может считаться слабым даже при малом взаимодействии. Это следует уже из того, что при сколь угодно слабом притяжении возникает связанное состояние куперовских пар, а также будет ясно продемонстрировано в результате, к которому мы придем. Отсюда следует, что система операторов $\hat{a}(\boldsymbol{k})$, $\hat{a}^+(\boldsymbol{k})$, $\hat{b}(\boldsymbol{k})$, $\hat{b}^+(\boldsymbol{k})$ не может служить исходным приближением теории возмущений. Введем квазичастицы, являющиеся суперпозицией частицы, имеющей импульс $\boldsymbol{k}$ и проекцию спина $\hbar/2$, и частицы, имеющей импульс $-\boldsymbol{k}$ и проекцию спина $-\hbar/2$. Проделаем с этой целью каноническое преобразование Боголюбова

$$\begin{aligned} \hat{a}(\boldsymbol{k}) &= \hat{\xi}(\boldsymbol{k})\cos\varphi(\boldsymbol{k}) + \hat{\eta}^+(-\boldsymbol{k})\sin\varphi(\boldsymbol{k}), \\ \hat{b}(-\boldsymbol{k}) &= -\hat{\xi}^+(\boldsymbol{k})\sin\varphi(\boldsymbol{k}) + \hat{\eta}(-\boldsymbol{k})\cos\varphi(\boldsymbol{k}), \\ \hat{a}^+(\boldsymbol{k}) &= \hat{\xi}^+(\boldsymbol{k})\cos\varphi(\boldsymbol{k}) + \hat{\eta}(-\boldsymbol{k})\sin\varphi(\boldsymbol{k}), \\ \hat{b}^+(-\boldsymbol{k}) &= -\hat{\xi}(\boldsymbol{k})\sin\varphi(\boldsymbol{k}) + \hat{\eta}^+(-\boldsymbol{k})\cos\varphi(\boldsymbol{k}), \end{aligned} \qquad (62.9)$$

где $\varphi(\boldsymbol{k})$ — неопределенная пока функция импульса $\boldsymbol{k}$. Легко проверить, что преобразование (62.9) является каноническим и сохра-

няет неизменными антикоммутаторы. Поэтому операторы $\hat{\xi}(\boldsymbol{k})$, $\hat{\xi}^+(\boldsymbol{k})$, $\hat{\eta}(\boldsymbol{k})$, $\hat{\eta}^+(\boldsymbol{k})$ удовлетворяют перестановочным соотношениям таким же, как и операторы $\hat{a}(\boldsymbol{k})$, $\hat{a}^+(\boldsymbol{k})$, $\hat{b}(\boldsymbol{k})$, $\hat{b}^+(\boldsymbol{k})$:

$$\begin{gathered}\hat{\xi}(\boldsymbol{k})\,\hat{\xi}(\boldsymbol{k}')+\hat{\xi}(\boldsymbol{k}')\,\hat{\xi}(\boldsymbol{k})=0,\\ \hat{\xi}^+(\boldsymbol{k})\,\hat{\xi}^+(\boldsymbol{k}')+\hat{\xi}^+(\boldsymbol{k}')\,\hat{\xi}^+(\boldsymbol{k})=0,\\ \hat{\xi}(\boldsymbol{k})\,\hat{\xi}^+(\boldsymbol{k}')+\hat{\xi}^+(\boldsymbol{k}')\,\hat{\xi}(\boldsymbol{k})=\delta_{\boldsymbol{k},\,\boldsymbol{k}'}.\end{gathered} \tag{62.10}$$

Такие же соотношения имеют место и для $\hat{\eta}(\boldsymbol{k})$, $\hat{\eta}^+(\boldsymbol{k})$. Операторы $\hat{\xi}(\boldsymbol{k})$, $\hat{\xi}^+(\boldsymbol{k})$ антикоммутируют с операторами $\hat{\eta}(\boldsymbol{k})$, $\hat{\eta}^+(\boldsymbol{k})$. Это позволяет нам рассматривать $\hat{\xi}^+(\boldsymbol{k})$, $\hat{\eta}^+(\boldsymbol{k})$ как операторы рождения, а $\hat{\xi}(\boldsymbol{k})$, $\hat{\eta}(\boldsymbol{k})$ — как операторы уничтожения квазичастиц двух сортов (ξ-частицы и η-частицы), причем эти квазичастицы являются, как видно из (62.9), линейными суперпозициями частиц с антипараллельными спинами и суммарным импульсом, равным нулю.

Подставляя (62.9) в (62.8), найдем гамильтониан в новых переменных

$$\begin{aligned}\hat{\mathscr{H}}=&\sum_{\boldsymbol{k}}\{\varepsilon(\boldsymbol{k})(1-\cos 2\varphi(\boldsymbol{k}))-\Delta(\boldsymbol{k})\sin 2\varphi(\boldsymbol{k})\}+\\ &+\sum_{\boldsymbol{k}}\{\varepsilon(\boldsymbol{k})\cos 2\varphi(\boldsymbol{k})+\Delta(\boldsymbol{k})\sin 2\varphi(\boldsymbol{k})\}\,(\hat{\xi}^+(\boldsymbol{k})\,\hat{\xi}(\boldsymbol{k})+\\ &+\eta^+(-\boldsymbol{k})\,\eta(-\boldsymbol{k}))+\sum_{\boldsymbol{k}}\{\varepsilon(\boldsymbol{k})\sin 2\varphi(\boldsymbol{k})-\Delta(\boldsymbol{k})\cos 2\varphi(\boldsymbol{k})\}\times\\ &\times(\xi^+(\boldsymbol{k})\,\eta^+(-\boldsymbol{k})+\eta(-\boldsymbol{k})\,\xi(\boldsymbol{k})).\end{aligned} \tag{62.11}$$

Выберем теперь параметр $\varphi(\boldsymbol{k})$, так, чтобы последний член обратился в нуль. При этом гамильтониан в представлении чисел ξ и η квазичастиц становится диагональным (члены, описывающие процессы одновременного рождения ξ и η квазичастиц и одновременного исчезновения ξ и η квазичастиц, исчезают) и диагональные элементы гамильтониана дают спектр энергии системы.

Физически это значит, что мы перешли от рассмотрения реального газа взаимодействующих электронов к картине идеального газа невзаимодействующих квазичастиц.

Условие диагональности гамильтониана (62.11) имеет вид

$$\operatorname{tg} 2\varphi(\boldsymbol{k})=\frac{\Delta(\boldsymbol{k})}{\varepsilon(\boldsymbol{k})}, \tag{62.12}$$

и мы выбираем следующие значения $\sin 2\varphi(\boldsymbol{k})$ и $\cos 2\varphi(\boldsymbol{k})$, удовлетворяющие условию (62.12):

$$\sin 2\varphi(\boldsymbol{k})=\frac{\Delta(\boldsymbol{k})}{\omega(\boldsymbol{k})},\quad \cos 2\varphi(\boldsymbol{k})=\frac{\varepsilon(\boldsymbol{k})}{\omega(\boldsymbol{k})}, \tag{62.13}$$

где

$$\omega(\boldsymbol{k})=\sqrt{\varepsilon^2(\boldsymbol{k})+\Delta^2(\boldsymbol{k})}. \tag{62.14}$$

Подставив (62.13), (62.14) в (62.11), получим

$$\hat{\mathscr{H}} = \sum_{\boldsymbol{k}} [\varepsilon(\boldsymbol{k}) - \omega(\boldsymbol{k})] + \sum_{\boldsymbol{k}} \omega(\boldsymbol{k}) \left( \hat{\xi}^{+}(\boldsymbol{k}) \hat{\xi}(\boldsymbol{k}) + \hat{\eta}^{+}(-\boldsymbol{k}) \hat{\eta}(-\boldsymbol{k}) \right). \quad (62.15)$$

Первое слагаемое в (62.15) не зависит от числа квазичастиц и представляет собой энергию основного состояния, а второе слагаемое есть сумма энергий квазичастиц ($\omega(\boldsymbol{k})$ — энергия одной квазичастицы).

Для построения термодинамики сверхпроводника нам нужно найти среднее значение оператора $\hat{\mathscr{H}}$ по состоянию с определенной температурой $T$. Это усреднение проводится в два этапа. Сначала мы находим квантовомеханическое среднее (диагональный матричный элемент) от $\hat{\mathscr{H}}$ по состоянию с определенным (но произвольным) числом квазичастиц $n_{\xi}$ и $n_{\eta}$. На втором этапе мы усредняем этот матричный элемент по ансамблю Гиббса с температурой $T$, что сводится к замене произвольных чисел квазичастиц $n_{\xi}$ и $n_{\eta}$ их наиболее вероятными значениями (при данной температуре) $n_{\xi}(T)$ и $n_{\eta}(T)$. Так как квазичастицы представляют собой невзаимодействующие фермионы и число их не фиксировано (в противоположность числу реальных частиц — электронов), наиболее вероятные числа $n_{\xi}(T)$ и $n_{\eta}(T)$ определяются формулами распределения Ферми—Дирака с химическим потенциалом, равным нулю (подобно тому, как числа фотонов и фононов определяются формулами Бозе—Эйнштейна с $\mu = 0$). Прежде чем писать формулы для $n_{\xi}(T)$ и $n_{\eta}(T)$, следует, однако, заметить, что процедуре описанного выше двухэтапного усреднения подвергаются не только числа квазичастиц $\hat{\xi}^{+}(\boldsymbol{k})\hat{\xi}(\boldsymbol{k})$, $\hat{\eta}^{+}(\boldsymbol{k})\hat{\eta}(\boldsymbol{k})$, но и величина $\Delta(\boldsymbol{k})$, поскольку в ее определение входят операторы $\hat{b}(\boldsymbol{k})$, $\hat{a}(\boldsymbol{k})$. В результате среднее значение $\Delta(\boldsymbol{k})$ будет зависеть от температуры, и мы будем обозначать его $\Delta(\boldsymbol{k}, T)$. Тем самым и энергия квазичастицы $\omega(\boldsymbol{k})$ и параметр преобразования Боголюбова $\varphi(\boldsymbol{k})$ станут в результате усреднения функциями температуры. Мы обозначим эти средние величины через $\omega(\boldsymbol{k}, T)$ и $\varphi(\boldsymbol{k}, T)$. Имеем для них выражения

$$\omega(\boldsymbol{k}, T) = \sqrt{\varepsilon^2(k) + \Delta^2(\boldsymbol{k}, T)}, \quad (62.16)$$

$$\sin 2\varphi(\boldsymbol{k}, T) = \frac{\Delta(\boldsymbol{k}, T)}{\omega(\boldsymbol{k}, T)}. \quad (62.17)$$

В соответствии со сказанным выше для средних чисел квазичастиц находим теперь выражение

$$n_{\xi}(T) = n_{\eta}(T) = n(T) = (e^{\omega(\boldsymbol{k}, T)/\varkappa T} + 1)^{-1}. \quad (62.18)$$

Найдем уравнение, которому подчиняется функция $\Delta(\boldsymbol{k}, T)$. Заменив в (62.4) операторы $\hat{b}(-\boldsymbol{k}')$, $\hat{a}(\boldsymbol{k}')$ согласно (62.9), получим

$$\hat{\Delta}(\boldsymbol{k}) = \frac{1}{2V} \sum_{\boldsymbol{k}'} W(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k}') \left[ -\hat{\xi}^{+}(\boldsymbol{k}') \sin\varphi(\boldsymbol{k}') + \hat{\eta}(-\boldsymbol{k}') \cos\varphi(\boldsymbol{k}') \right] \times$$

$$\times \left[ \hat{\xi}(\boldsymbol{k}') \cos\varphi(\boldsymbol{k}') + \hat{\eta}^{+}(-\boldsymbol{k}') \sin\varphi(\boldsymbol{k}') \right]. \quad (62.19)$$

Так как величина $\Delta(\boldsymbol{k})$ есть число (с точностью до членов $r_0^3/V$), то она совпадает со своим диагональным матричным элементом. Сохраняя в правой части (62.19) только диагональные операторы $\hat{\xi}^+(\boldsymbol{k}')\hat{\xi}(\boldsymbol{k}')$ и $\hat{\eta}(-\boldsymbol{k}')\hat{\eta}^+(-\boldsymbol{k}')$ и заменяя их собственными значениями $n_\xi$ и $1-n_\eta$, находим

$$\Delta(\boldsymbol{k}) = \frac{1}{4V}\sum_{\boldsymbol{k}'} W(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k}')\sin 2\varphi(\boldsymbol{k}')(1-n_\xi-n_\eta) = \\ = \frac{1}{4V}\sum_{\boldsymbol{k}'} W(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k}')\frac{\Delta(\boldsymbol{k}')}{\omega(\boldsymbol{k}')}(1-n_\xi-n_\eta).$$

Усредняя это уравнение по состоянию с температурой $T$ и пользуясь формулой (62.18), находим

$$\Delta(\boldsymbol{k}, T) = \frac{1}{4V}\sum_{\boldsymbol{k}'} W(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k}')\frac{\Delta(\boldsymbol{k}', T)}{\omega(\boldsymbol{k}', T)}\operatorname{th}\frac{\omega(\boldsymbol{k}', T)}{2\varkappa T}, \qquad (62.20)$$

или

$$\Delta(\boldsymbol{k}, T) = \frac{1}{4V}\sum_{\boldsymbol{k}'} W(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k}')\frac{\Delta(\boldsymbol{k}', T)}{\sqrt{\varepsilon^2(\boldsymbol{k}')+\Delta^2(\boldsymbol{k}', T)}}\operatorname{th}\frac{\sqrt{\varepsilon^2(\boldsymbol{k}')+\Delta^2(\boldsymbol{k}', T)}}{2\varkappa T}. \qquad (62.21)$$

Мы получили интегральное уравнение для величины $\Delta(\boldsymbol{k}, T)$. Это уравнение имеет тривиальное решение $\Delta(\boldsymbol{k}, T) = 0$. Однако при достаточно сильном электрон-фононном взаимодействии и достаточно низких температурах оно имеет и нетривиальное решение $\Delta(\boldsymbol{k}, T) \neq 0$. Для нахождения этого нетривиального решения произведем дальнейшее упрощение модели и заменим функцию $W(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k}')$ (в слое, в котором она считается отличной от нуля) ее усредненным (постоянным) значением $g$. Как видно из (62.4), величина $\Delta$ в этом случае не зависит от импульса. Уравнение (62.21) принимает тогда, после сокращения на множитель $\Delta$ ($\Delta \neq 0$), вид

$$1 = \frac{g}{4V}\sum_{\boldsymbol{k}}\frac{\operatorname{th}\dfrac{\sqrt{\varepsilon^2(k)+\Delta^2(T)}}{2\varkappa T}}{\sqrt{\varepsilon^2(k)+\Delta^2(T)}}, \qquad (62.22)$$

или при $T = 0$ °K

$$1 = \frac{g}{4V}\sum_{\boldsymbol{k}}\frac{1}{\sqrt{\varepsilon^2(k)+\Delta^2(0)}}. \qquad (62.23)$$

Условие разрешимости этого уравнения (условие существования ненулевого решения) имеет вид

$$\frac{g}{4V}\sum_{\boldsymbol{k}}\frac{1}{|\varepsilon(k)|} > 1 \qquad (62.24)$$

(достаточно сильное электрон-фононное взаимодействие).

Прежде чем переходить к решению уравнения (62.23), выясним физический смысл величины $\Delta(T)$, имеющей фундаментальное значение в теории сверхпроводимости. Вернемся к формуле (62.15) и произведем усреднение гамильтониана $\mathscr{H}$ по ансамблю Гиббса с температурой $T$. Имеем

$$\overline{E}(T)=\sum_k[\varepsilon(k)-\omega(k,\ T)]+\sum_k\frac{2\omega(k,\ T)}{e^{\omega(k,\ T)/\varkappa T}+1}=$$

$$=\sum_k[\varepsilon(k)-\sqrt{\varepsilon^2(k)+\Delta^2(T)}]+\sum_k\frac{2\sqrt{\varepsilon^2(k)+\Delta^2(T)}}{e^{\sqrt{\varepsilon^2(k)+\Delta^2(T)}/2\varkappa T}+1}. \qquad (62.25)$$

В частности, при $T=0$ °K средняя энергия равна энергии основного состояния (квазичастиц нет):

$$\overline{E}(0)=\sum_k[\varepsilon(k)-\sqrt{\varepsilon^2(k)+\Delta^2(0)}]. \qquad (62.26)$$

Легко видеть, что нетривиальное решение $\Delta(0)\neq 0$ соответствует меньшему значению энергии основного состояния, чем нулевое решение $\Delta(0)=0$. При $\Delta(0)=0$ имеем

$$\overline{E}(0)=\sum_k[\varepsilon(k)-|\varepsilon(k)|]=2\sum_{\varepsilon(k)<0}\varepsilon(k),$$

что соответствует состоянию, в котором все электронные уровни внутри сферы Ферми заняты, а все уровни вне сферы Ферми свободны (напоминаем, что $\varepsilon(k)=(\hbar^2k^2/2m)-\mu$ есть энергия электрона, отсчитанная от границы Ферми). При $\Delta(0)\neq 0$

$$\overline{E}(0)<2\sum_{\varepsilon(k)<0}\varepsilon(k).$$

Таким образом, при $T=0$ °K решение с $\Delta(0)\neq 0$ является термодинамически выгодным. Ясно, что такая ситуация сохраняется и при достаточно низких температурах.

Покажем теперь, что решение $\Delta(0)\neq 0$ соответствует сверхпроводящему состоянию электронного газа. Энергия квазичастицы $\omega(k,\ 0)=\sqrt{\varepsilon^2(k)+\Delta^2(0)}$ уменьшается по мере приближения к поверхности Ферми и на поверхности Ферми достигает минимального значения $\Delta(0)$. Таким образом, имеем $\omega(k,\ 0)\geqslant\Delta(0)$. Это значит, что первое возбужденное состояние системы отделено от основного состояния областью запрещенных значений энергий — энергетической щелью. Так как квазичастицы $\xi$ и $\eta$ обладают спином $\hbar/2$, они могут (согласно закону сохранения спина) возникать только парами. Следовательно, энергетическая щель при $T=0$ °K равна $2\Delta(0)$, а при произвольной температуре $T$ равна $2\Delta(T)$. Поскольку в состоянии с $\Delta\neq 0$ минимальное значение $\omega(k,\ T)/k\geqslant\geqslant\Delta(T)/k$ отлично от нуля, система должна (см. условие (61.15))

обладать свойством сверхтекучести. Для электронного газа в проводнике это свойство проявляется в форме сверхпроводимости. Действительно, если в металле возникло упорядоченное движение электронов (ток) со средним импульсом $P$, то связанный с этим прирост энергии определяется величиной $Pd\varepsilon/dP = \hbar kP/m$. Настолько же уменьшается энергия при распаде токового состояния (при диссипации упорядоченного движения). Но, с другой стороны, для распада токового состояния должна быть затрачена энергия порядка $2\Delta$. Это становится особенно ясным, если рассмотреть процесс в системе отсчета, по отношению к которой упорядоченное движение отсутствует. Чтобы такое движение возникло, должны родиться квазичастицы, что требует затраты энергии $2\Delta$. Таким образом, если выполнено неравенство $\hbar kP/m < \Delta$, то токовое состояние

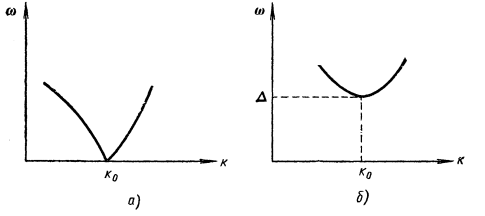



Рис. 76.

является устойчивым. Иными словами, при достаточно малых $P$ или при достаточно малых плотностях тока сопротивление отсутствует.

Проиллюстрируем различие между нормальным ($\Delta = 0$) и сверхпроводящим ($\Delta \neq 0$) состояниями, изобразив графики зависимости энергии квазичастицы от импульса. При $\Delta = 0$ имеем

$$\omega(k) = |\varepsilon(k)| = \begin{cases} \dfrac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu & \text{при} \quad k \geqslant k_0, \\ \mu - \dfrac{\hbar^2 k^2}{2m} & \text{при} \quad k \leqslant k_0 \end{cases}$$

и зависимость энергии возбуждения от импульса изображается графиком на рис. 76, *а*. При $\Delta \neq 0$

$$\omega(k) = \sqrt{\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu\right)^2 + \Delta^2}$$

и мы имеем график, изображенный на рис. 76, *б*.

Вернемся теперь к уравнению (62.23) для щели при $T = 0$ °K. Перейдем в правой части к интегрированию по $\boldsymbol{k}$, заменяя

$\sum_{\mathbf{k}} \ldots$ на $V/2\pi^2 \int dk k^2 \ldots$ Интегрирование должно вестись по тонкому сферическому слою вблизи поверхности Ферми с толщиной $\approx \nu_{\max}/v_0$. Получим

$$1 = \frac{g}{8\pi^2} \int_{k_0-\tau}^{k_0+\tau} \frac{k^2\, dk}{\sqrt{\varepsilon^2(k) + \Delta^2(0)}}, \tag{62.27}$$

где $\tau = \beta\nu_{\max}/v_0$ ($\beta$ — численный коэффициент). Так как $\tau \ll k_0$, мы можем в интеграле в правой части (62.27) медленно меняющийся множитель $k^2$ заменить на $k_0^2$ и преобразовать $\varepsilon(k)$ следующим образом:

$$\varepsilon(k) = \frac{\hbar^2(k^2 - k_0^2)}{2m} \approx \hbar v_0 (k - k_0).$$

Тогда уравнение (62.27) принимает вид

$$1 = \frac{g}{\Lambda} \int_0^{\hbar v_0 \tau} \frac{d\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon^2 + \Delta^2(0)}}, \quad \Lambda = \frac{4\pi^2\hbar^3}{mp_0}. \tag{62.28}$$

Вводя новую переменную интегрирования $\varphi$ формулой $\varepsilon = \Delta(0) \operatorname{sh}\varphi$, получим

$$1 = \frac{g}{\Lambda} \operatorname{arsh}\left(\frac{\hbar v_0 \tau}{\Delta(0)}\right). \tag{62.29}$$

Эксперимент показывает, что $\Delta(0)/\hbar v_0\tau \sim \Delta(0)/\hbar\nu_{\max} \ll 1$. Поэтому последнее уравнение принимает вид

$$1 = \frac{g}{\Lambda} \ln \frac{2\hbar v_0 \tau}{\Delta(0)}, \tag{62.30}$$

откуда имеем

$$\Delta(0) = 2\hbar v_0 \tau e^{-\Lambda/g} = 2\beta\hbar\nu_{\max} e^{-\Lambda/g}. \tag{62.31}$$

Выражение (62.31) еще раз указывает на неприменимость теории возмущений: функция $e^{-\Lambda/g}$ имеет при $g = 0$ существенно особую точку и в окрестности этой точки не может быть разложена в ряд по степеням $g$.

Обратим внимание читателя на то, что условие возникновения сверхпроводимости (62.24)

$$\frac{g}{4V} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{|\varepsilon(k)|} > 1$$

есть условие достаточно сильного электрон-фононного взаимодействия. Но именно это взаимодействие при температурах, отличных от нуля, обусловливает сопротивление прохождению электрического тока. Отсюда следует, что металлы, являющиеся хорошими проводниками при высоких температурах, не должны переходить в сверхпроводящее состояние при низких температурах, и наобо-

рот. Опыт хорошо подтверждает это предсказание — медь, серебро, золото не переходят в сверхпроводящее состояние, вплоть до самых низких температур, достигнутых к настоящему времени. Наоборот, такие плохие проводники, как свинец, ртуть, ниобий имеют наиболее высокие температуры перехода в сверхпроводящее состояние.

Отметим далее, что представление о сверхпроводимости, как о результате возникновения куперовских связанных пар, следует принимать как весьма условное. Картина связанных пар является достаточно реалистической в импульсном пространстве. (Корреляция состояний частиц пары приводит к значительной вероятности общего их состояния с суммарным импульсом, равным нулю.) Но эта же картина имеет весьма ограниченную ценность в координатном пространстве. Действительно, оценим средний «размер» пары (расстояние между компонентами пары). Разброс значений импульса имеет порядок величины $\Delta(0)/v_0$ (соответственно разбросу энергий в коррелированной паре $\sim\Delta(0)$). Следовательно, расстояние между компонентами пары $l$ имеет порядок $l\sim\hbar/\delta p\sim\hbar v_0/\Delta(0)$, т. е. согласно формуле (62.28) $l\sim v_0/v_{\max}e^{\Delta/g}$. Пользуясь формулами (38.8) и (44.5) для $v_{\max}$ и $v_0$:

$$v_{\max}=u\left(\frac{3N}{4\pi V}\right)^{1/3} \quad \text{и} \quad v_0=\frac{2\pi\hbar}{m}\left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{1/3},$$

имеем оценку

$$l\sim\frac{\hbar}{p_0}\frac{v_0}{u}e^{\Delta/g}\sim\left(\frac{V}{N}\right)^{1/3}\frac{v_0}{u}e^{\Delta/g}.$$

Так как отношение скорости Ферми к скорости звука и экспонента $e^{\Delta/g}$ велики по сравнению с единицей, то «радиус» пары $l$ велик по сравнению с межэлектронными расстояниями $(V/N)^{1/3}$. Это свидетельствует о сугубой условности представления о связанных куперовских парах в координатном пространстве.

Перейдем к решению уравнения для щели при $T\neq 0$ °K. Проделав с уравнением (62.22) преобразования, аналогичные тем, которые мы проделывали с уравнением (62.23), получим вместо (62.29)

$$1=\frac{g}{\Lambda}\int_0^b d\varphi\,\mathrm{th}\left[\frac{\Delta(T)}{2\varkappa T}\mathrm{ch}\,\varphi\right], \quad \text{где} \quad b=\mathrm{arsh}\left(\frac{\hbar v_0\tau}{\Delta(T)}\right). \tag{62.32}$$

Преобразуем это уравнение следующим образом:

$$1=\frac{g}{\Lambda}\left[\int_0^b d\varphi\left[\mathrm{th}\left[\frac{\Delta(T)}{2\varkappa T}\mathrm{ch}\,\varphi\right]-1\right]+\mathrm{arsh}\,\frac{\hbar v_0\tau}{\Delta(T)}\right]\approx$$

$$\approx\frac{g}{\Lambda}\left[-2\int_0^\infty\frac{d\varphi}{e^{(\Delta(T)/\varkappa T)\,\mathrm{ch}\,\varphi}+1}+\ln\frac{2\hbar v_0\tau}{\Delta(T)}\right]. \tag{62.33}$$

(Мы заменили верхний предел в сходящемся интеграле на $\infty$ и воспользовались неравенством $\hbar v_0 \tau / \Delta(T) \gg 1$.)

Отсюда, используя (62.30), получаем уравнение, связывающее $\Delta(T)$ и $\Delta(0)$:

$$\ln \frac{\Delta(0)}{\Delta(T)} = 2 \int_0^\infty \frac{d\varphi}{e^{(\Delta(T)/\varkappa T)\operatorname{ch}\varphi} + 1}. \tag{62.34}$$

Интеграл в правой части может быть вычислен, если воспользоваться разложением

$$\left(e^{\frac{\Delta(T)}{\varkappa T}\operatorname{ch}\varphi} + 1\right)^{-1} = \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^{m-1} e^{-\frac{m\Delta(T)}{\varkappa T}\operatorname{ch}\varphi} \tag{62.35}$$

и формулой

$$\int_0^\infty d\varphi \operatorname{ch} \alpha\varphi \, e^{-\beta \operatorname{ch}\varphi} = K_\alpha(\beta), \tag{62.36}$$

где $K_\alpha(\beta)$ — известная бесселева функция от мнимого аргумента (см., например, [20], формула 3.547.4). Отсюда

$$\ln \frac{\Delta(0)}{\Delta(T)} = 2 \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^{m-1} K_0\left(\frac{m\Delta(T)}{\varkappa T}\right). \tag{62.37}$$

При низких температурах мы можем ограничиться первым членом ряда и воспользоваться асимптотическим представлением функции $K_0$:

$$K_0(z) \sim \sqrt{\frac{\pi}{2z}}\, e^{-z}.$$

Тогда получаем (с точностью до малых порядка $(\Delta(0) - \Delta(T))/\Delta(0)$,

$$\Delta(T) = \Delta(0) - \sqrt{2\pi\varkappa T \Delta(0)}\, e^{-\Delta(0)/\varkappa T}. \tag{62.38}$$

С ростом температуры $\Delta(T)$ убывает и при температуре $T_c$ обращается в нуль (фазовый переход от сверхпроводящего в нормальное состояние).

При малых значениях $\Delta(T)/\varkappa T$ удобно воспользоваться формулой суммирования ряда в (62.37)

$$\sum_{m=1}^{\infty} (-1)^m K_0(mx) =$$

$$= \frac{1}{2}\left(C + \ln \frac{x}{\pi}\right) + \pi \sum_{l=1}^{\infty} \left[\frac{1}{\sqrt{x^2 + (2l-1)^2\pi^2}} - \frac{1}{(2l-1)\pi}\right],$$

где $C = \ln \gamma = 0{,}577$ — постоянная Эйлера (см., например, [20], формула 8.526.2).

Имеем, подставляя в (62.37),

$$\ln\frac{\Delta(0)}{\Delta(T)}=\ln\frac{\pi\varkappa T}{\gamma\Delta(T)}+ \\ +2\pi\sum_{l=1}^{\infty}\left[\frac{1}{(2l-1)\pi}-\frac{1}{\sqrt{(2l-1)^2\pi^2+\frac{\Delta^2(T)}{\varkappa^2T^2}}}\right]. \qquad (62.39)$$

Полагая $\Delta(T)\to 0$, находим связь между $\Delta(0)$ и температурой перехода $T_c$:

$$\frac{\Delta(0)}{\varkappa T_c}=\frac{\pi}{\gamma}=1{,}76. \qquad (62.40)$$

В следующем приближении по $(T_c-T)/T_c$ находим из (62.39)

$$\frac{\Delta(T)}{\varkappa T_c}=\frac{2\sqrt{2}\,\pi}{\sqrt{7\zeta(3)}}\sqrt{\frac{T_c-T}{T_c}}=3{,}06\sqrt{\frac{T_c-T}{T_c}}. \qquad (62.41)$$

Уравнение (62.39) позволяет найти $\Delta(T)/\Delta(0)$ также и в промежуточной (между 0 °K и $T_c$) области температур. График этой зависимости изображен на рис. 77.

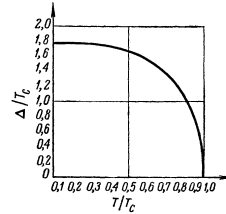


Рис. 77.

Согласно формуле (62.40) $\Delta(0)$ и температура перехода $T_c$ пропорциональны дебаевской частоте $\nu_{max}$ и, следовательно, обратно пропорциональны $\sqrt{M}$ ($M$ — масса атомов)

$$T_c\sim\frac{1}{\sqrt{M}}.$$

Эта закономерность называется *изотопическим эффектом* и качественно подтверждается экспериментом.

Найдем теплоемкость сверхпроводника. Из формулы для энтропии газа квазичастиц (см. формулу (33.8))

$$S=-\varkappa\sum_k[n_\xi\ln n_\xi+(1-n_\xi)\ln(1-n_\xi)+n_\eta\ln n_\eta+ \\ +(1-n_\eta)\ln(1-n_\eta)]=-2\varkappa\sum_k[n(T)\ln n(T)+ \\ +(1-n(T))\ln(1-n(T))]$$

находим

$$C_s=T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V=2\varkappa T\sum_k\ln\left[\frac{1-n(T)}{n(T)}\right]\frac{dn}{dT}. \qquad (62.42)$$

(Мы опускаем для краткости у теплоемкости $C$ индекс, указывающий на постоянство объема, и ставим индекс $s$, указывающий на сверхпроводящее состояние.)

Подставляя равновесное значение $n(T)$ из (62.18) и переходя к интегрированию по $\varepsilon$, получим

$$C_s = \frac{2V}{\Lambda \varkappa T^2} \int_0^{\hbar v_0 \tau} \frac{d\varepsilon}{\operatorname{ch}^2 \frac{\omega(k, T)}{2\varkappa T}} \left[ \omega^2(k, T) - \frac{T}{2} \frac{d\Delta^2(T)}{dT} \right]. \quad (62.43)$$

Рассмотрим сначала поведение теплоемкости в низкотемпературной области $\varkappa T \ll \Delta(0)$. В этом случае в интеграле (62.43) можно пренебречь вторым слагаемым в скобках по сравнению с первым, заменить $\operatorname{ch} \omega/2\varkappa T$ выражением $^1/_2 e^{\omega/\varkappa T}$ и распространить интегрирование до $\infty$. Получим при этом

$$C_s = \frac{8V}{\Lambda \varkappa T^2} \int_0^{\infty} \omega^2 e^{-\omega(k, T)/\varkappa T} \, d\varepsilon. \quad (62.44)$$

Замечаем далее, что в интеграле (62.44) существенный вклад вносят только малые $\varepsilon$ ($\varepsilon \ll \Delta(0)$). Мы можем поэтому заменить множитель $\omega^2$ на $\Delta^2(0)$, а в показателе экспоненты воспользоваться разложением $\omega \approx \Delta(0) + \varepsilon^2/2\Delta(0)$. Находим

$$C_s = \frac{8V^2\Delta^2(0)}{\Lambda \varkappa T^2} \int_0^{\infty} d\varepsilon e^{-\varepsilon^2/2\Delta(0)\varkappa T} e^{-\Delta(0)/\varkappa T}$$

и, вычисляя интеграл, получаем

$$C_s = \frac{4\sqrt{2\pi} V \Delta^{3/2}(0)}{\Lambda \varkappa^{1/2} T^{3/2}} e^{-\Delta(0)/\varkappa T}.$$

Относя значение $C_s$ к теплоемкости электронного газа в нормальном состоянии при $T = T_c$

$$C_n(T_c) = \frac{\pi^2 N \varkappa^2 m}{p_0^2} T_c$$

(формула (44.16)) и пользуясь формулой (44.5), выражением для $\Lambda$ (62.29) и соотношением (62.40), получим окончательно

$$\frac{C_s}{C_n(T_c)} = \frac{3}{\gamma} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left( \frac{\Delta(0)}{\varkappa T} \right)^{3/2} e^{-\Delta(0)/\varkappa T}. \quad (62.45)$$

Экспоненциальный характер убывания теплоемкости сверхпроводника при $T \to 0$ °K хорошо подтверждается экспериментом и свидетельствует о правильности представления о существовании энергетической щели в спектре энергий квазичастиц (существо-

вание щели затрудняет переход квазичастиц в возбужденные состояния).

Обратимся к рассмотрению области температур, близких к $T_c$, и поставим целью вычислить скачок теплоемкости при переходе из нормального в сверхпроводящее состояние. Так как в нормальном состоянии $\Delta \equiv 0$, $\omega \equiv \varepsilon$, а в сверхпроводящем состоянии $\Delta = 0$, $\omega = \varepsilon$ при $T = T_c$, то скачок теплоемкости определяется вторым слагаемым в интеграле (62.43), и мы имеем

$$C_s - C_n = -\frac{2V}{\Lambda}\frac{d\Delta^2(T)}{dT}\Big|_{T=T_c}. \tag{62.46}$$

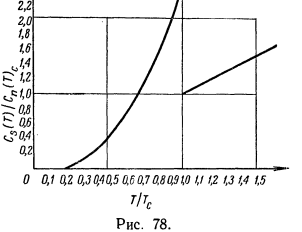



Рис. 78.

Дифференцируя выражение для $\Delta^2(T)$, вытекающее из (62.41), подставляя в (62.46) и относя скачок $(C_s - C_n)$ к $C_n(T_c)$, получим

$$\frac{C_s - C_n}{C_n}\Big|_{T=T_c} = \frac{12}{7\zeta(3)} = 1{,}43. \tag{62.47}$$

График зависимости $C_s/C_n$ от температуры изображен на рис. 78. Универсальные формулы (62.38), (62.40), (62.41), (62.45), (62.47) справедливы в приближении слабой связи $(\Delta(0)/\hbar\nu_{\max} \ll 1)$ и качественно согласуются с опытом для «слабых» сверхпроводников

## § 63*. Одномерная задача Изинга

Рассмотрим одномерный «кристалл», на котором расположены «узлы» на равных расстояниях (общее число узлов $N \gg 1$). В узлах решетки находятся магнитные диполи с магнитным моментом $\mu_B$. Проекция магнитного момента на направление внешнего магнитного поля $\mathcal{H}$ (которое мы будем считать постоянным и однородным) может принимать два значения $\pm\mu_B$. Мы будем считать, что взаимодействуют друг с другом только соседние диполи, и обозначим через $\varepsilon$ и $\varepsilon'$ энергии взаимодействия двух диполей с параллельными и антипараллельными магнитными моментами соответственно. В случае, когда $\varepsilon < \varepsilon'$, параллельная ориентация моментов является энергетически более выгодной (при $\mathcal{H} = 0$), когда $\varepsilon > \varepsilon'$, энергетически более выгодной оказывается антипараллельная ориентация соседних диполей.

Описанная модель называется *моделью Изинга* и может быть, естественно, сформулирована и для двумерного и трехмерного

случая. Двумерная задача Изинга (без магнитного поля) может быть решена точно (см., например, [4]), и это решение описывает фазовый переход второго рода между упорядоченным (ферромагнитным) и неупорядоченным (парамагнитным) состояниями. Точное решение трехмерной задачи Изинга до сих пор не найдено. Одномерная задача Изинга может быть решена точно и при наличии магнитного поля.

Поставим себе целью найти термодинамические функции одномерного кристалла. Статистическая сумма $Z$ выражается формулой

$$Z = \sum_{(C)} e^{-E(C)/kT}, \tag{63.1}$$

где суммирование ведется по всем конфигурациям, т. е. по всем возможным расположениям диполей 1-го вида (с проекцией момента $\mu_B$) и диполей 2-го вида (с проекцией момента—$\mu_B$) по узлам решетки. Очевидно, полное число конфигураций равно $2^N$. Введем для каждого узла переменную $\sigma_j$, принимающую значение 1, если в $j$-м узле находится диполь 1-го вида (ориентированный по полю), и —1, если в нем находится диполь 2-го вида (ориентированный против поля). Тогда конфигурация определяется заданием всех чисел $\sigma_j$ (мы будем при этом считать решетку циклически замкнутой, т. е. отождествлять последний узел с первым: $\sigma_{N+1} = \sigma_1$). Энергия конфигураций $E(C)$ выразится формулой

$$E(C) = \sum_{j=1}^{N} \left[ \frac{\varepsilon+\varepsilon'}{2} + \frac{\varepsilon-\varepsilon'}{2}\sigma_j\sigma_{j+1} - \mu_B \mathscr{H}\sigma_j \right]. \tag{63.2}$$

Введем обозначения

$$\rho(T) = \frac{\varepsilon+\varepsilon'}{2kT}, \quad \theta(T) = \frac{\varepsilon'-\varepsilon}{2kT}, \quad \tau(\mathscr{H}, T) = \frac{\mu_B \mathscr{H}}{2kT}. \tag{63.3}$$

Учитывая циклическую замкнутость решетки, мы можем записать выражение для $Z$ в виде

$$Z = e^{-N\rho} \sum_{\sigma_1, \sigma_2, \ldots, \sigma_N} \exp[\theta\sigma_1\sigma_2 + \tau(\sigma_1+\sigma_2)] \times \times \exp[\theta\sigma_2\sigma_3 + \tau(\sigma_2+\sigma_3)] \ldots \exp[\theta\sigma_N\sigma_1 + \tau(\sigma_N+\sigma_1)]. \tag{63.4}$$

Введем двурядную матрицу $\hat{P}$ с матричными элементами

$$(\sigma \mid P \mid \sigma') = \exp[\theta\sigma\sigma' + \tau(\sigma+\sigma')], \tag{63.5}$$

$$\hat{P} = \begin{vmatrix} e^{\theta+2\tau} & e^{-\theta} \\ e^{-\theta} & e^{\theta-2\tau} \end{vmatrix}. \tag{63.6}$$

Нетрудно видеть, что сумма в (63.4) представляет собой шпур от $N$-й степени этой матрицы

$$Z = e^{-N\rho} \operatorname{Sp}(\hat{P}^N). \tag{63.7}$$

Так как шпур матрицы инвариантен по отношению к унитарным преобразованиям подобия, то, приведя матрицу $\hat{P}$ к диагональной форме $\begin{vmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \lambda_2 \end{vmatrix}$, получим из (63.7)

$$Z = e^{-N\rho}\,[\lambda_1^N + \lambda_2^N] \approx e^{-N\rho}\lambda_1^N, \tag{63.8}$$

где $\lambda_1$ — бóльшее из собственных значений матрицы $\hat{P}$. Секулярное уравнение для определения собственных значений $\lambda_1$ и $\lambda_2$ имеет вид

$$\mathrm{Det}\begin{vmatrix} e^{\theta+2\tau}-\lambda & e^{-\theta} \\ e^{-\theta} & e^{\theta-2\tau}-\lambda \end{vmatrix} = \lambda^2 - 2\lambda e^{\theta}\,\mathrm{ch}\,2\tau + 2\,\mathrm{sh}\,2\theta = 0,$$

откуда находим

$$\lambda_1 = e^{\theta}\,\mathrm{ch}\,2\tau + \sqrt{e^{2\theta}\,\mathrm{ch}^2 2\tau - 2\,\mathrm{sh}\,2\theta} = e^{\theta}\,[\mathrm{ch}\,2\tau + \sqrt{\mathrm{sh}^2 2\tau + e^{-4\theta}}]. \tag{63.9}$$

Следовательно, статистическая сумма равна

$$Z = e^{N(\theta-\rho)}\,[\mathrm{ch}\,2\tau + \sqrt{\mathrm{sh}^2 2\tau + e^{-4\theta}}\,]^N. \tag{63.10}$$

Так как подкоренное выражение в (63.10) положительно при любых (вещественных) $\tau$ и $\theta$, то статистическая сумма $Z$, а следовательно, и все термодинамические функции непрерывны при любых значениях температуры $T$ и напряженности магнитного поля $\mathscr{H}$. Поэтому фазовые переходы в одномерной модели Изинга невозможны.

Пользуясь формулой $U = kT^2\,(\partial/\partial T)(\ln Z)$ и формулами (63.3), найдем внутреннюю энергию цепочки

$$U = N\left\{\varepsilon + 2kT\,\frac{\theta e^{-4\theta} - \tau\,\mathrm{sh}\,2\tau\,[\mathrm{ch}\,2\tau + \sqrt{\mathrm{sh}^2 2\tau + e^{-4\theta}}\,]}{[\mathrm{ch}\,2\tau + \sqrt{\mathrm{sh}^2 2\tau + e^{-4\theta}}\,]\sqrt{\mathrm{sh}^2 2\tau + e^{-4\theta}}}\right\}. \tag{63.11}$$

Выражение для теплоемкости может быть получено из (63.11) дифференцированием по $T$, однако, в виду его громоздкости, мы его не приводим. В отсутствие магнитного поля ($\tau = 0$) выражение (63.11) существенно упрощается:

$$U_{\mathscr{H}=0} = N\left[\varepsilon + \frac{\theta kTe^{-\theta}}{\mathrm{ch}\,\theta}\right], \tag{63.12}$$

откуда находим

$$C_{\mathscr{H}=0} = 2Nk\left(\frac{\theta}{\mathrm{ch}\,\theta}\right)^2 = \frac{Nk}{2}\left(\frac{\varepsilon-\varepsilon'}{kT\,\mathrm{ch}\,\dfrac{\varepsilon-\varepsilon'}{2kT}}\right)^2. \tag{63.13}$$

Теплоемкость стремится к нулю и при $T \to 0$ °K и при $T \to \infty$ и достигает максимума при температуре $T_0$, равной $kT_0 = |\varepsilon - \varepsilon'|/2\theta_0$, где $\theta_0$ — корень уравнений $\theta_0 = \mathrm{cth}\,\theta_0$. Отметим, что эти результаты справедливы независимо от знака разности $\varepsilon'$—$\varepsilon$.

Найдем намагничение цепочки $M$. Подставляя в формулу

$$M = \frac{\sum_{(C)} \sum_{j=1}^{N} \mu_B \sigma_j e^{-E\ C)/kT}}{Z} = \frac{1}{2} \mu_B \frac{\partial}{\partial \tau} (\ln Z) \tag{63.14}$$

значение $Z$ из (63.10), получим

$$M = \frac{M_0 \operatorname{sh} 2\tau}{\sqrt{\operatorname{sh}^2 2\tau + e^{-4\theta}}}, \tag{63.15}$$

где $M_0 = N\mu_B$ — максимальное намагничивание.

Прежде чем переходить к анализу физических следствий формулы (63.15), введем некоторые величины, характеризующие закономерности в распределении диполей 1-го и 2-го вида в решетке. Обозначим через $N_1$ число диполей 1-го вида, а через $N_2$ число диполей 2-го вида. Для средних значений $\bar{N}_1$ и $\bar{N}_2$ имеем

$$\bar{N}_1 + \bar{N}_2 = N, \quad \bar{N}_1 - \bar{N}_2 = \frac{M}{\mu_B},$$

откуда с помощью формулы (63.15) находим

$$\bar{N}_1 = \frac{1}{2}\left(N + \frac{M}{\mu_B}\right) = \frac{N}{2} \frac{\sqrt{\operatorname{sh}^2 2\tau + e^{-4\theta}} + \operatorname{sh} 2\tau}{\sqrt{\operatorname{sh}^2 2\tau + e^{-4\theta}}}, \tag{63.16}$$

$$\bar{N}_2 = \frac{1}{2}\left(N - \frac{M}{\mu_B}\right) = \frac{N}{2} \frac{\sqrt{\operatorname{sh}^2 2\tau + e^{-4\theta}} - \operatorname{sh} 2\tau}{\sqrt{\operatorname{sh}^2 2\tau + e^{-4\theta}}}.$$

Введем, кроме того, числа пар соседних диполей с магнитными моментами, направленными вверх — $N_{11}$, вниз — $N_{22}$ и в противоположные стороны — $N_{12}$. Между ними существуют очевидные соотношения

$$N_1 = N_{11} + \frac{N_{12}}{2}, \qquad N_2 = N_{22} + \frac{N_{12}}{2}, \tag{63.17}$$

следующие непосредственно из подсчета числа диполей каждого сорта, входящих в однородные и в смешанные пары. Имеем, кроме того, равенство

$$\sum_{j=1}^{N} \sigma_j \sigma_{j+1} = N_{11} + N_{22} - N_{12}. \tag{63.18}$$

Из (63.17) и (63.18) находим

$$\sum_{j=1}^{N} \sigma_j \sigma_{j+1} = N_1 + N_2 - 2N_{12} = N - 2N_{12}. \tag{63.19}$$

Мы можем теперь найти средние значения $N_{12}$, $N_{11}$, $N_{22}$. Имеем

$$\bar{N}_{12}=\frac{1}{2}\left[N-\overline{\sum_{j=1}^{N}\sigma_j\sigma_{j+1}}\right]=\frac{1}{2}\left[N-\frac{\sum\limits_{(C)}\sum\limits_{j=1}^{N}\sigma_j\sigma_{j+1}e^{-E(C)/kT}}{Z}\right].$$

Последнее выражение с помощью формулы (63.4) приводится к виду

$$\bar{N}_{12}=\frac{1}{2}\left[N-\frac{\partial}{\partial\theta}(\ln Z)\right]. \tag{63.20}$$

Дифференцируя (63.10), получаем

$$\bar{N}_{12}=N\frac{e^{-4\theta}}{\left[\operatorname{ch}2\tau+\sqrt{\operatorname{sh}^2 2\tau+e^{-4\theta}}\right]\sqrt{\operatorname{sh}^2 2\tau+e^{-4\theta}}}. \tag{63.21}$$

Наконец, с помощью формул (63.19) находим

$$\bar{N}_{11}=\frac{N}{2}\frac{e^{2\tau}\left[\sqrt{\operatorname{sh}^2 2\tau+e^{-4\theta}}+\operatorname{sh}2\tau\right]}{\left[\operatorname{ch}2\tau+\sqrt{\operatorname{sh}^2 2\tau+e^{-4\theta}}\right]\sqrt{\operatorname{sh}^2 2\tau+e^{-4\theta}}}, \tag{63.22}$$

$$\bar{N}_{22}=\frac{N}{2}\frac{e^{-2\tau}\left[\sqrt{\operatorname{sh}^2 2\tau+e^{-4\theta}}-\operatorname{sh}2\tau\right]}{\left[\operatorname{ch}2\tau+\sqrt{\operatorname{sh}^2 2\tau+e^{-4\theta}}\right]\sqrt{\operatorname{sh}^2 2\tau+e^{-4\theta}}}.$$

Рассмотрим предельные случаи низких ($T\to 0$ °K) и высоких ($T\to\infty$) температур.

I. $T\to 0$ °K.

В пределе $T\to 0$ °K следует раздельно рассмотреть случаи $\theta>0$ и $\theta<0$.

А. $\theta>0$. При $T\to 0$ °K имеем $\theta\to\infty$, $\tau\to\infty$ и формулы (63.15), (63.16), (63.21), (63.22) дают для предельных значений $M$, $\bar{N}_1$, $\bar{N}_2$, $\bar{N}_{12}$, $\bar{N}_{11}$, $\bar{N}_{22}$

$$M(0)=M_0,\quad \overline{N_1(0)}=N,\quad \overline{N_2(0)}=0,\quad \overline{N_{12}(0)}=0,\quad \overline{N_{11}(0)}=N,$$
$$\overline{N_{22}(0)}=0. \tag{63.23}$$

Мы получили естественный результат: наиболее вероятное (среднее) распределение магнитных моментов в цепочке является при $T\to 0$ °K полностью упорядоченным по направлению поля ($\uparrow\uparrow\uparrow\ldots\uparrow\uparrow$), а намагничение равно своему максимальному значению $M_0$.

Б. $\theta<0$. В этом случае удобно для исследования низкотемпературной области переписать формулы (63.15), (63.16), (63.21),

(63.22) в виде $\left(\text{учитывая, что } \operatorname{sh} 2\tau \approx \operatorname{ch} 2\tau \approx \frac{1}{2} e^{2\tau}\right)$

$$M = \frac{M_0}{\sqrt{1+4e^{4(|\theta|-\tau)}}}, \tag{63.24}$$

$$\bar{N}_1 = \frac{N}{2} \frac{\sqrt{1+e^{4(|\theta|-\tau)}}+1}{\sqrt{1+e^{4(|\theta|-\tau)}}}, \tag{63.25}$$

$$\bar{N}_2 = \frac{N}{2} \frac{\sqrt{1+4e^{4(|\theta|-\tau)}}-1}{\sqrt{1+4e^{4(|\theta|-\tau)}}}, \tag{63.26}$$

$$\bar{N}_{12} = 4N \frac{e^{4(|\theta|-\tau)}}{\left[\sqrt{1+4e^{4(|\theta|-\tau)}}+1\right]\sqrt{1+4e^{4(|\theta|-\tau)}}}, \tag{63.27}$$

$$\bar{N}_{11} = \frac{N}{\sqrt{1+4e^{4(|\theta|-\tau)}}}, \tag{63.28}$$

$$\bar{N}_{22} = N \frac{e^{-4\tau}\left[\sqrt{1+4e^{4(|\theta|-\tau)}}-1\right]}{\left[\sqrt{1+4e^{4(|\theta|-\tau)}}+1\right]\sqrt{1+4e^{4(|\theta|-\tau)}}}. \tag{63.29}$$

Из этих формул следует, что поведение цепочки с $\theta<0$ при $T \to 0$ °K существенно зависит от того, выполняется ли неравенство $|\theta| > \tau$ или противоположное неравенство $|\theta| < \tau$.

1) Пусть $|\theta| > \tau$, $\varepsilon' < \varepsilon - \mu_B \mathscr{H}$. Это значит, что магнитное поле является настолько слабым ($\mathscr{H} < \mathscr{H}_к = (\varepsilon - \varepsilon')/\mu_B$), что антипараллельная ориентация соседних магнитных моментов, энергетически более выгодная в отсутствие поля ($\varepsilon' < \varepsilon$), остается таковой и при наличии поля. В этом случае при $T \to 0$ °K имеем $e^{4(|\theta|-\tau)} \to \infty$ и из формул (63.24)—(63.29) получаем $M(0) = 0$, $\overline{N_1(0)} = N/2$, $\overline{N_2(0)} = N/2$, $\overline{N_{12}(0)} = N$, $\overline{N_{11}(0)} = 0$, $\overline{N_{22}(0)} = 0$. Наиболее вероятное (среднее) расположение магнитных диполей имеет вид (↑↓↑↓↑↓... ↑↓).

2) Пусть $|\theta| < \tau$, $\varepsilon - \mu_B \mathscr{H} < \varepsilon' < \varepsilon$. Это значит, что магнитное поле является настолько сильным ($\mathscr{H} > \mathscr{H}_к = (\varepsilon - \varepsilon')/\mu_B$), что антипараллельная ориентация соседних магнитных моментов, энергетически более выгодная в отсутствие поля, становится энергетически менее выгодной в присутствии поля. В этом случае при $T \to 0$ °K имеем $e^{4(|\theta|-\tau)} \to 0$ и по формулам (63.24)—(63.29) получаем

$$M(0) = M_0, \quad \overline{N_1(0)} = N, \quad \overline{N_2(0)} = 0,$$
$$\overline{N_{12}(0)} = 0, \overline{N_{11}(0)} = N, \quad \overline{N_{22}(0)} = 0.$$

Наиболее вероятное расположение магнитных моментов является полностью упорядоченным по направлению поля.

Таким образом, хотя в одномерной модели Изинга фазовые переходы не происходят, в случае цепочки с $\theta < 0$ существует критическое значение напряженности магнитного поля $\mathscr{H}_к = (\varepsilon - \varepsilon')/\mu_B$,

вблизи от которого происходит переход от состояния с чередующимися диполями 1-го и 2-го вида (при $\mathscr{H} \ll \mathscr{H}_к$) к полностью упорядоченному состоянию (при $\mathscr{H} \gg \mathscr{H}_к$), причем при $T \to 0$ °K этот переход становится скачкообразным.

II. $T \to \infty$ (или $\mathscr{H} \to 0$).

При этом имеем $\tau \to 0$, $\theta \to 0$ и по формулам (63.15), (63.16), (63.21), (63.22) находим

$$M(\infty) = 0, \quad \overline{N_1(\infty)} = N/2, \quad \overline{N_2(\infty)} = N/2,$$
$$\overline{N_{12}(\infty)} = N/2, \quad \overline{N_{11}(\infty)} = N/4, \quad \overline{N_{22}(\infty)} = N/4.$$

Это значит, в частности, что в одномерной цепочке Изинга ферромагнетизм невозможен ($M = 0$ при $\mathscr{H} = 0$). Физически это объясняется тем, что при малом числе соседей в одномерной цепочке (два ближайших соседа вместо четырех в плоской решетке) тенденция к корреляции в расположении соседних дипольных моментов недостаточна для возникновения спонтанного намагничивания.

Модели Изинга можно дать и иную физическую интерпретацию, отличную от магнитной цепочки. Допустим, что каждый узел решетки может быть занят либо атомом сорта $A$, либо атомом сорта $B$, причем взаимодействуют друг с другом только соседние атомы. Мы будем при этом считать, что одномерная цепочка находится в растворе, содержащем большее число атомов и того и другого сорта, которые могут адсорбироваться узлами цепочки, так что числа атомов в узлах решетки $N_A$ и $N_B$ не фиксированы, а заданной является только сумма $N_A + N_B = N$. В такой интерпретации решетка Изинга называется *бинарной решеткой*. Обозначим через $\varepsilon_{AA}$, $\varepsilon_{BB}$, $\varepsilon_{AB}$ энергии взаимодействия двух соседних атомов сорта $A$ друг с другом, сорта $B$ друг с другом и атома $A$ с атомом $B$ соответственно. Имеем тогда для энергии конфигурации $E(C)$ выражение

$$E(C) = \sum_{j=1}^{N} \left[ \frac{\varepsilon_{AA}+\varepsilon_{BB}+2\varepsilon_{AB}}{4} + \frac{\varepsilon_{AA}+\varepsilon_{BB}-2\varepsilon_{AB}}{4} \sigma_j \sigma_{j+1} + \frac{\varepsilon_{AA}-\varepsilon_{BB}}{4} (\sigma_j + \sigma_{j+1}) \right] \tag{63.30}$$

Вводя обозначения

$$\rho(T) = \frac{\varepsilon_{AA}+\varepsilon_{BB}+2\varepsilon_{AB}}{4kT}, \quad \theta(T) = \frac{2\varepsilon_{AB}-\varepsilon_{AA}-\varepsilon_{BB}}{4kT},$$
$$\tau(T) = \frac{\varepsilon_{BB}-\varepsilon_{AA}}{8kT}, \tag{63.31}$$

мы убеждаемся, что задача о свойствах бинарной одномерной цепочки полностью эквивалентна задаче о поведении магнитной одномерной цепочки в магнитном поле. При этом соответствие между

величинами, характеризующими бинарную и магнитную цепочку, таково:

$$\varepsilon + \varepsilon' \to \frac{\varepsilon_{AA}+\varepsilon_{BB}+2\varepsilon_{AB}}{2}, \qquad \varepsilon \to \frac{\varepsilon_{AA}+\varepsilon_{BB}}{2},$$

$$\varepsilon - \varepsilon' \to \frac{\varepsilon_{AA}+\varepsilon_{BB}-2\varepsilon_{AB}}{2}, \qquad \varepsilon' \to \varepsilon_{AB},$$

$$\mu_B \mathscr{H} \to \frac{\varepsilon_{BB}-\varepsilon_{AA}}{4}, \qquad N_1 \to N_A, \quad N_2 \to N_B$$

(мы можем, не нарушая общности, считать $\varepsilon_{BB} > \varepsilon_{AA}$, так что параметр $\tau$, определенный формулой (63.31), положителен, так же как и в магнитной цепочке).

Все результаты, относящиеся к распределению атомов $A$ и $B$ в бинарной цепочке (поведение величин $\overline{N}_A$, $\overline{N}_B$, $\overline{N}_{AB}$, $\overline{N}_{AA}$, $\overline{N}_{BB}$), могут быть получены из соответствующих формул магнитной цепочки Изинга путем простых переобозначений.

ГЛАВА VIII

# ЭЛЕМЕНТЫ КИНЕТИКИ И ТЕРМОДИНАМИКИ НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ

До сих пор мы рассматривали равновесные состояния макроскопических систем. В этой главе мы переходим к значительно более сложной задаче — изучению неравновесных состояний макроскопических систем. При решении этой задачи также возможны два принципиально различных подхода: феноменологический и микроскопический.

В первом случае задача заключается в установлении связей между макроскопическими параметрами без использования в явном виде атомно-молекулярных представлений. Однако в отличие от термодинамики равновесных процессов в неравновесной термодинамике основную роль играют потоки различных термодинамических величин (энергии, массы, тепла, импульса, энтропии, заряда и т. д.), которые отсутствуют в равновесных состояниях. Установление связей между потоками различных величин и между коэффициентами, фигурирующими в этих соотношениях, и является основным содержанием термодинамики неравновесных процессов.

Наряду с этим существует и второй метод изучения неравновесных процессов, представляющий собой дальнейшее развитие и обобщение методов статистической физики. Этот метод (кинетический) основан на атомно-молекулярных представлениях и использует введенное в статистической физике описание состояния с помощью функций распределения. Однако функции распределения в неравновесном состоянии отнюдь не совпадают с найденными в статистической физике равновесными функциями распределения и в общем случае нестационарных состояний зависят от времени. Кроме того, неравновесные функции распределения могут зависеть от координат, даже в отсутствие внешних полей, тогда как в равновесном состоянии при отсутствии внешних полей распределение является однородным в пространстве.

Основными проблемами кинетики и являются, во-первых, нахождение уравнений, определяющих изменение функции

распределения в пространстве и во времени, и, во-вторых, установление связей между функцией распределения и макроскопическими величинами (потоками). Следует обратить внимание на то, что при $t \to \infty$ неравновесные функции распределения должны в пределе переходить в равновесные, если отсутствуют внешние воздействия, поддерживающие неравновесное состояние.

Кинетический подход к изучению неравновесных явлений является более глубоким и должен давать обоснование формальным методам неравновесной термодинамики.

## § 64. Уравнение Смолуховского. Принцип детального равновесия

Рассмотрим одноатомный газ, находящийся в неравновесном состоянии. Вернемся вновь к понятию $\mu$-пространства, координатами которого являются три координаты и три проекции импульса молекулы. Состояние газа в целом характеризуется совокупностью $N$ изображающих точек в шестимерном $\mu$-пространстве, перемещающихся по своим фазовым траекториям.

Введем плотность изображающих точек или функцию распределения $f(x, y, z, \xi, \eta, \zeta, t)$, которая в общем случае неравновесной системы зависит от времени, как явно (в данной точке $\mu$-пространства), так и посредством координат и импульсов $x, y, z, \xi, \eta, \zeta$.

Пространственная плотность числа частиц $\rho = \rho(\boldsymbol{r}, t)$ связана с функцией распределения $f$ соотношением

$$\rho(\boldsymbol{r}, t) = \int f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}, t)\, d^3p. \tag{64.1}$$

Для плотности числа частиц $\omega(\boldsymbol{p}, t)$ в пространстве импульсов аналогично получим

$$\omega(\boldsymbol{p}, t) = \int f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}, t)\, d^3r.$$

Функция распределения $f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}, t)$ нормирована условием

$$\int\int d^3r\, d^3p f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}, t) = N, \tag{64.2}$$

где $N$ — полное число частиц газа.

Нахождение функции распределения $f(x, y, z, \xi, \eta, \zeta, t)$ и ее зависимости от координат и времени есть центральная задача физической кинетики. Знание функции распределения позволяет решить широкий класс задач, относящихся к неравновесным состояниям системы. К числу таких задач относится вычисление кинетических коэффициентов в явлениях переноса (теплопроводность, диффузия и т. д.). Пусть, например, $\psi$ — некая аддитивная физическая величина, отнесенная к одной молекуле (кинетическая

энергия молекулы, ее импульс и т. д.). Тогда выражения

$$\overline{\psi} = \frac{\int \psi f \, d^3p}{\int f \, d^3p}, \qquad \overline{\psi u_i} = \frac{\int \psi \frac{p_i}{m} f \, d^3p}{\int f \, d^3p} \tag{64.3}$$

представляют собой пространственную плотность и плотность потока для макроскопической величины $\psi$.

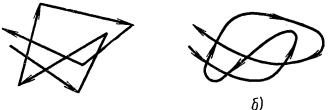
Однако нахождение функции распределения для неравновесных состояний представляет собой задачу значительно более сложную, чем нахождение функции распределения в равновесном состоянии.

Если в равновесном состоянии существует универсальное решение задачи — распределение Гиббса, то в неравновесных состояниях индивидуальные особенности той или иной системы и многообразие возможных внешних воздействий на нее сказываются настолько сильно, что никакой универсальной формулы для функции распределения получить не удается. Более того, даже уравнение, описывающее изменение функции распределения во времени и пространстве (кинетическое уравнение), удается получить только в некоторых предельных случаях, сделав более или менее далеко идущие предположения.

В классической кинетике существует два метода рассмотрения неравновесных процессов, один из которых пригоден для описания явлений в разреженных газах (метод кинетического уравнения Больцмана), а другой — для описания плотных газов (уравнения Смолуховского, Фоккера—Планка). Критерий, позволяющий установить границы области применимости того и другого метода, заключается в следующем.

Мы ограничимся рассмотрением газов, состоящих из нейтральных частиц. В этом случае силы молекулярного взаимодействия быстро спадают с увеличением расстояния между молекулами и существует достаточно определенный радиус действия сил межмолекулярного взаимодействия $r_0$. (Величина $r_0$ зависит от температуры, но эта зависимость при не слишком высоких температурах является довольно слабой, и мы можем считать $r_0$ постоянной порядка $10^{-7} \div 10^{-8}$ *см*. Действительно, $r_0$ следует определить как то расстояние между молекулами, на котором потенциальная энергия их взаимодействия становится одного порядка с их средней энергией $\mathcal{U}(r_0) \sim kT$. Усредненная по направлениям потенциальная энергия сил притяжения между молекулами обратно пропорциональна $r^6$, поэтому $r_0 \sim T^{-1/6}$.) Пока расстояние между двумя молекулами превышает $r_0$, они двигаются только под действием внешнего поля (если таковое присутствует) и только на расстояниях, меньших $r_0$, взаимодействие между молекулами существенно меняет характер их движения. Допустим, что газ настолько разрежен, что длина свободного пробега молекулы $\lambda$ много больше радиуса

действия межмолекулярных сил $r_0$ и соответственно время свободного пробега $\tau$ много больше времени взаимодействия двух молекул $\tau_0$. Так как длина свободного пробега имеет порядок величины $1/r_0^2 n$, где $n$ — плотность числа молекул, то критерий применимости этого приближения имеет вид $1/r_0^2 n \gg r_0$ или $n \ll 1/r_0^3$. Так как $r_0 \sim (10^{-7} \div 10^{-8})$ *см*, то получаем $n \ll (10^{21} \div 10^{24})$ *см*$^{-3}$. В этом случае можно ввести понятие «столкновения» молекул, понимая под этим процесс изменения движения каждой из молекул, происходящий за то время, которое одна из молекул проводит в сфере действия второй. Мы можем в силу неравенства $\tau \gg \tau_0$ считать процесс столкновения мгновенным. Так как скорости молекул конечны, то изменение координат молекул за время столкновения $\Delta x_i = v_i \tau_0$ может считаться равным нулю, но изменение проекции скорости или импульса молекул $\Delta v_i = w_i \tau_0$ и $\Delta p_i = F_i \tau_0$ имеет конечное значение (мы должны считать, что при $\tau_0 \to 0$ ускорение $w_i$ и сила взаимодействия молекул $F_i$ неограниченно возрастают, так что произведения $w_i \tau_0$ и $F_i \tau_0$ стремятся к конечному пределу). Таким образом, в этом приближении столкновение сопровождается лишь скачкообразным изменением импульса обеих молекул. Характер движения в рассматриваемом приближении может быть иллюстрирован рис. 79, *а*. В момент столкновений фазовая изображающая точка молекулы в $\mu$-пространстве скачком переходит из одного положения в другое (благодаря скачкообразному изменению импульса), и в силу этого уравнение непрерывности для функции распределения в $\mu$-пространстве в принятом приближении не справедливо. Это значит, что в $\mu$-пространстве существуют источники и стоки функции распределения, мощность которых определяется столкновениями между молекулами. Описанное выше приближение будет подробно рассмотрено в §§ 67—68.



*а)* *б)*

Рис. 79.

В противоположном предельном случае $\lambda \lesssim r_0$, $\tau \leqslant \tau_0$ характер движения иллюстрирует рис. 79, *б*. Очевидно, в этом случае — случае плотных газов ($n \lesssim 1/r_0^3$) — понятие столкновения, вообще, теряет смысл, так как молекула все время находится внутри сферы действия соседних молекул. Этот предельный случай и будет рассмотрен в этом и в следующем параграфе.

Ввиду того, что каждая частица одновременно взаимодействует с очень большим числом соседей, влияние ее на распределение остальных частиц крайне незначительно. Тем самым нахождение функции распределения частиц системы сводится к задаче о движе-

нии одной частицы в поле, созданном остальными частицами. Благодаря движению частиц это поле флуктуирует и движение выбранной частицы является стохастическим (вероятностным). Для таких случайных процессов можно ввести понятие вероятности перехода частицы из точки $x$ в интервал $dy$ вблизи точки $y$ за время $\tau$. Символами $x$ и $y$ мы обозначаем точки, символом $dy$ — элемент объема $\mu$-пространства. Обозначая через $W(y, x \mid \tau, t)$ плотность вероятности перехода из точки $x$ в точку $y$ за время $\tau$, для вероятности перехода получим

$$dw = W(y, x \mid \tau, t)\, dy, \tag{64.4}$$

где $t$ есть время выхода изображающей точки из $x$.

Заметим, что формула (64.4) уже заключает в себе некоторую гипотезу о ходе процесса. Дело в том, что в общем случае вероятность перехода из $x$ в $y$ может зависеть не только от аргументов, указанных в (64.4), но и от предшествующей истории частицы (от координат и импульсов в моменты времени, предшествующие $t$). Если корреляция существует только между двумя последовательными событиями, то такие процессы называются цепями Маркова. Другими словами, в марковских процессах вероятность перехода из одной точки в другую не зависит от предыстории процесса (частица не обладает «памятью»). Марковская модель с очень хорошей степенью точности описывает кинетические процессы в газе с большой плотностью.

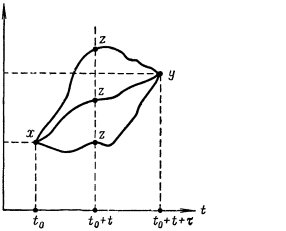


Рис. 80.

Рассмотрим последовательный переход частицы из $x$ в $y$ через точку $z$ за время $t + \tau$, где $t$ есть время перехода из $x$ в $z$, а $\tau$ — время перехода из $z$ в $y$.

Поскольку процессы перехода из $x$ в $z$ и из $z$ в $y$ независимы, то для вероятности перехода из $x$ в интервал $dy$ через определенную (с точностью до $dz$) промежуточную точку получим выражение

$$W(y, z \mid \tau, t_0 + t)\, W(z, x \mid t, t_0)\, dz\, dy.$$

Для того чтобы найти $W(y, x \mid t + \tau, t_0)$, достаточно проинтегрировать это произведение по всем положениям промежуточной точки $z$. Как видно из рис. 80, мы перебираем при этом (при любом выборе промежуточного времени $t_0 + t$) все фазовые траектории, выходящие из точки $x$ в момент времени $t_0$ и приходящие в точку $y$ в момент времени $(t_0 + t + \tau)$. Для функции $W$ мы получаем

нелинейное интегральное уравнение

$$W(y, x \mid t+\tau, t_0) = \int dz W(y, z \mid \tau, t_0+t) W(z, x \mid t, t_0), \quad (64.5)$$

которое называется *уравнением Смолуховского*.

Следует подчеркнуть, что при выводе этого уравнения мы пользовались лишь определением вероятности перехода для марковского процесса и теоремами умножения и сложения вероятностей. В связи с этим уравнение Смолуховского имеет весьма общий характер и область его применимости весьма широка.

Введем теперь важный физический закон, называемый *принципом детального равновесия*. Законы, определяющие изменение микросостояний системы во времени, это — либо законы классической механики, либо законы квантовой механики. В случае замкнутой системы и те и другие законы симметричны по отношению к изменению знака времени — замене $t$ на $-t$. В классической механике это следует из того, что основное ее уравнение

$$m_i \frac{d^2 r_i}{dt^2} = F_i$$

второго порядка по отношению ко времени. Поэтому при замене $t$ на $-t$ левая часть этого уравнения инвариантна, а правая часть, вообще, не содержит $t$ явно. В квантовой механике бесспиновых частиц это следует из того, что замена $t$ на $-t$ превращает уравнение Шредингера для волновой функции $\psi(q_i, t)$ системы

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}\psi$$

в уравнение для комплексно сопряженной функции

$$-i\hbar \frac{\partial \psi^*}{\partial t} = \hat{H}\psi$$

(для системы частиц, не имеющих спина, гамильтониан $\hat{H}$ вещественен). Но комплексно сопряженная волновая функция $\psi^*(q_i, t)$ описывает то же самое состояние, что и $\psi(q_i, t)$, но с измененным знаком вектора плотности тока вероятности $\boldsymbol{j}$. С другой стороны, при замене $t$ на $-t$ начальное и конечное состояния системы меняются местами. Поэтому вероятность прямого и обратного перехода $x \to y$ и $y \to x$ должны быть одинаковыми и функция $w(y, x \mid \tau, t)$ должна быть симметричной по первой паре аргументов:

$$w(y, x \mid \tau, t) = w(x, y \mid \tau, t). \quad (64.6)$$

Это утверждение и называется принципом детального равновесия.

Этот принцип в такой форме справедлив для замкнутой системы частиц без спина, причем и в том случае, если система находится

в не зависящем от времени внешнем поле (все предшествующие рассуждения остаются справедливыми и в этом случае). В случае системы частиц, имеющих спиновые моменты, соотношение (64.6) уже не является справедливым. Можно, однако, доказать (см., например, [12, 13]), что в этом случае принцип детального равновесия справедлив для вероятностей, усредненных по спинам начального и конечного состояний.

Заметим, наконец, что название «принцип детального равновесия» связано с тем, что равенство (64.6) справедливо для любых двух пар точек $y$, $x$ и динамическое равновесие чисел заполнения поддерживается переходами из $x$ в $y$ и из $y$ в $x$ непосредственно (по схеме $x \rightleftarrows y$), а не посредством промежуточных состояний $z$ (не по схеме $x \leftrightarrow z$, $z \leftrightarrow y$).

## § 65. Уравнение Фоккера — Планка. Броуновское движение

Полученное в предыдущем параграфе интегральное уравнение Смолуховского (64.5) можно преобразовать в линейное дифференциальное уравнение. Мы будем следовать методу, предложенному Понтрягиным.

Запишем уравнение (64.5) в виде

$$W(y, x \mid t+\tau, 0) = \int W(y, z \mid \tau, t)\, W(z, x \mid t, 0)\, dz, \qquad (65.1)$$

положив $t_0 = 0$.

Введем функцию $g(x)$, интегрируемую в $\mu$-пространстве и удовлетворяющую граничным условиям: функция $g(x)$ и все ее производные любого порядка обращаются в нуль при $|x| \to \infty$:

$$g(x) \to 0, \quad \frac{\partial g}{\partial x_i} \to 0, \quad \frac{\partial^2 g}{\partial x_i \partial x_k} \to 0, \ \ldots \qquad (65.2)$$

при $|x| \to \infty$.

Умножим уравнение (65.1) на $g(y)\, dy$ и проинтегрируем по всем значениям $y$

$$\int W(y, x \mid t+\tau, 0)\, g(y)\, dy = \iint W(y, z \mid \tau, t)\, W(z, x \mid t, 0)\, g(y)\, dy\, dz. \qquad (65.3)$$

Разложим в правой части этого уравнения $g(y)$ в ряд Тейлора по степеням $(y_i - z_i)$

$$g(y) = g(z) + \frac{\partial g}{\partial z_i}(y_i - z_i) + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 g}{\partial z_i \partial z_k}(y_i - z_i)(y_k - z_k) + \ldots$$

(по повторяющимся индексам подразумевается суммирование от 1 до 6). Подставив это разложение в правую часть (65.3),

получим

$$\int W(y, x \mid t+\tau, 0)\, g(y)\, dy = \int\int \left[ g(z) + \frac{\partial g}{\partial z_i}(y_i - z_i) + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 g}{\partial z_i \partial z_k}(y_i - z_i)(y_k - z_k) + \ldots \right] \times W(y, z \mid \tau, t)\, W(z, x \mid t, 0)\, dy\, dz. \quad (65.4)$$

Интегрируя первый член в правой части по $y$ и учитывая условие нормировки $\int W(y, x \mid \tau, t)\, dy = 1$, мы можем переписать (65.4) в виде

$$\int g(y) \frac{W(y, x \mid t+\tau, 0) - W(y, x \mid t, 0)}{\tau} dy - \int a_i^{(\tau)}(z, t) \frac{\partial g}{\partial z_i} W(z, x \mid t, 0)\, dz - \frac{1}{2}\int b_{ik}^{(\tau)}(z, t) \frac{\partial^2 g}{\partial z_i \partial z_k} W(z, x \mid t, 0)\, dz - \ldots = 0, \quad (65.5)$$

где введены обозначения

$$a_i^{(\tau)}(z, t) = \frac{1}{\tau}\int (y_i - z_i)\, W(y, z \mid \tau, t)\, dy, \quad (65.6)$$

$$b_{ik}^{(\tau)}(z, t) = \frac{1}{\tau}\int (y_i - z_i)(y_k - z_k)\, W(y, z \mid \tau, t)\, dy, \quad (65.7)$$

. . . . . .

Шестимерный вектор $a_i^{(\tau)}$ есть средняя скорость изображающей точки в $\mu$-пространстве за время $\tau$ в точке $z$ и в момент времени $t$. Шестимерный тензор $b_{ik}^{(\tau)}$ представляет собой функцию корреляции между $i$-й и $k$-й проекциями смещения изображающей точки за время $\tau$, отнесенную к единице времени, а шпур этого тензора (сумма диагональных элементов) дает средний квадрат смещения изображающей точки за время $\tau$, отнесенный к единице времени

$$b_{ii}^{(\tau)} = \frac{1}{\tau}\int (y_i - z_i)^2\, W(y, z \mid \tau, t)\, dy. \quad (65.8)$$

Очевидно, следующие коэффициенты разложения (65.5) представляют собой корреляции и средние степени смещения изображающей точки более высокого порядка. Мы будем в дальнейшем считать, что для малых значений $\tau$ последующие члены разложения (65.5) малы по сравнению с первыми двумя, и будем их отбрасывать (для малых $\tau$ вероятность больших перемещений $(y_i - z_i)$ мала, и чем выше степень $n$, в которой входит разность $(y_i - z_i)$ в подынтегральной функции, тем меньше соответствующий корреляционный коэффициент).

Перейдем теперь в (65.5) к пределу $\tau \to 0$ и обозначим

$$a_i(z, t) = \lim_{\tau \to 0} a_i^{(\tau)}(z, t), \qquad b_{ik}(z, t) = \lim_{\tau \to 0} b_{ik}^{(\tau)}(z, t).$$

Второе и третье слагаемое преобразуем при этом следующим образом:

$$\int a_i(z,\ t)\,W(z,\ x\mid t,\ 0)\,\frac{\partial g}{\partial z_i}\,dz = \int\left\{\frac{\partial}{\partial z_i}\left[a_i(z,\ t)\,W(z,\ x\mid t,\ 0)\,g(z)\right] - \right.$$
$$\left. - g(z)\,\frac{\partial}{\partial z_i}\left[W(z,\ x\mid t,\ 0)\,a_i(z,\ t)\right]\right\}dz, \qquad (65.9)$$

$$\frac{1}{2}\int b_{ik}(z,\ t)\,W(z,\ x\mid t,\ 0)\,\frac{\partial^2 g}{\partial z_i\,\partial z_k}\,dz =$$
$$= \frac{1}{2}\int\left\{\frac{\partial}{\partial z_i}\left[b_{ik}(z,\ t)\,W(z,\ x\mid t,\ 0)\,\frac{\partial g}{\partial z_k}\right] - \right.$$
$$- \frac{\partial}{\partial z_k}\left[g(z)\,\frac{\partial}{\partial z_i}\left(b_{ik}(z,\ t)\,W(z,\ x\mid t,\ 0)\right)\right] +$$
$$\left. + g(z)\,\frac{\partial^2}{\partial z_i\,\partial z_k}\left[b_{ik}(z,\ t)\,W(z,\ x\mid t,\ 0)\right]\right\}dz. \qquad (65.10)$$

Первое слагаемое в правой части (65.9) и первые два слагаемых в (65.10) могут быть преобразованы с помощью теоремы Гаусса в интеграл по бесконечно удаленной граничной поверхности; тогда они исчезнут вследствие граничных условий (65.2). Переобозначая в оставшихся слагаемых переменную интегрирования через $y$, получим из (65.5)

$$\int g(y)\left\{\frac{\partial W(y,\ x\mid t,\ 0)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial y_i}\left[W(y,\ x\mid t,\ 0)\,a_i(y,\ t)\right] - \right.$$
$$\left. - \frac{1}{2}\,\frac{\partial^2}{\partial y_i\,\partial y_k}\left[W(y,\ x\mid t,\ 0)\,b_{ik}(y,\ t)\right]\right\}dy = 0, \qquad (65.11)$$

откуда ввиду произвольности функции $g(y)$ при любых конечных $y$ имеем уравнение

$$\frac{\partial W(y,\ x\mid t,\ 0)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial y_i}\left[W(y,\ x\mid t,\ 0)\,a_i(y,\ t)\right] -$$
$$- \frac{1}{2}\,\frac{\partial^2}{\partial y_i\,\partial y_k}\left[W(y,\ x\mid t,\ 0)\,b_{ik}(y,\ t)\right] = 0. \qquad (65.12)$$

Уравнение (65.12) называется *уравнением Фоккера — Планка* или *мономолекулярным кинетическим уравнением*. Последнее наименование отражает тот факт, что задачу о коллективном движении частиц системы мы свели к задаче о блуждании одной частицы при усредненном расположении остальных частиц.

Выясним, как связана плотность вероятности перехода $W(y,\ x\mid\tau,\ t)$ с функцией распределения $f(\boldsymbol{r},\ \boldsymbol{p},\ t) = f(x,\ t)$. Пусть при $t = 0$ функция распределения в точке $x$ $\mu$-пространства равна $f(x,\ 0)$. Число частиц, ушедших из объема $dx$ за время $t$, равно

$$dx\int W(z,\ x\mid t,\ 0)\,f(x,\ 0)\,dz,$$

а число частиц, пришедших за то же время в объем $dx$, равно

$$dx\int W(x,\ z\mid t,\ 0)\,f(z,\ 0)\,dz.$$

Для изменения числа частиц в объеме $dx$ за время $t$ имеем

$$[f(x, t) - f(x, 0)]\, dx = \\ = dx \int [W(x, z \mid t, 0) f(z, 0) - W(z, x \mid t, 0) f(x, 0)]\, dz.$$

Сокращая на $dx$ и учитывая условие нормировки $\int W(z, x \mid t, 0)\, dz = 1$, получаем

$$f(x, t) = \int W(x, z \mid t, 0) f(z, 0)\, dz. \qquad (65.13)$$

Уравнение (65.13) показывает, что умножение на $W(x, z \mid t, 0)$ и интегрирование по $z$ эквивалентно одновременному сдвигу в $\mu$-пространстве на вектор $(x - z)$ и во времени на отрезок $t$.

Умножая уравнение (65.12) на $f(x, 0)$ и интегрируя по $x$, получим уравнение Фоккера — Планка для функции распределения $f(y, t)$:

$$\frac{\partial f(y, t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial y_i}[f(y, t) a_i(y, t)] - \frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial y_i \partial y_k}[f(y, t) b_{ik}(y, t)] = 0. \qquad (65.14)$$

Мы можем переписать уравнение (65.14) в форме уравнения непрерывности в $\mu$-пространстве

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial j_i}{\partial y_i} = 0, \qquad (65.15)$$

где шестимерный вектор плотности тока равен

$$j_i = a_i(y, t) f(y, t) - \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial y_k}(b_{ik}(y, t) f(y, t)). \qquad (65.16)$$

Такая запись уравнения Фоккера — Планка открывает путь к некоторым обобщениям. Будем символами $x$, $y$, ... обозначать не точки $\mu$-пространства, а точки трехмерного пространства. Рассуждения, приведшие нас к уравнению Фоккера — Планка, сохраняют силу и в этом случае, и мы получим уравнение (65.15) с плотностью тока (65.16), но в трехмерном пространстве. Вектор $a_i$ представляет собой в этом случае обычную скорость частицы, а тензор $b_{ik}$ — функцию корреляции между смещениями частицы в направлениях координатных осей.

Рассмотрим газ в отсутствие внешнего поля. В этом случае, вследствие однородности пространства и времени, плотность вероятности перехода может зависеть только от расстояния между точками и не должна зависеть от времени:

$$W(y, x \mid \tau, t) = W(\mid y - x \mid, \tau).$$

Имеем поэтому для $a_i(y, t)$, $b_{ik}(y, t)$

$$a_i(y, t) = \lim_{\tau \to 0} \frac{1}{\tau} \int W(\mid y - x \mid, \tau)(y_i - x_i)\, dx = \\ = \lim_{\tau \to 0} \frac{1}{\tau} \int W(\mid z \mid, \tau) z_i\, dz = 0 \qquad (65.17)$$

в силу нечетности подынтегральной функции и

$$b_{ik}(y,\ t)=\lim_{\tau\to 0}\int W(|y-x|,\ \tau)(y_i-x_i)(y_k-x_k)\,dx=b\delta_{ik},$$

где

$$b=\lim_{\tau\to 0}\frac{1}{\tau}\int W(|z|,\ \tau)z_1^2\,dz=\text{const}. \tag{65.18}$$

Уравнение Фоккера — Планка принимает тогда вид

$$\frac{\partial f}{\partial t}=\frac{1}{2}b\nabla^2 f \tag{65.19}$$

и с точностью до обозначений совпадает с уравнением диффузии

$$\frac{\partial f}{\partial t}=D\nabla^2 f. \tag{65.20}$$

Отсюда имеем соотношение Эйнштейна между коэффициентом $b$ и коэффициентом диффузии $D$:

$$b=2D. \tag{65.21}$$

Будем теперь понимать под $x$ координаты не молекулы газа, а броуновской частицы, взвешенной в газе или жидкости (нетрудно понять, что уравнение Фоккера — Планка описывает приближенно блуждание частицы и в этом случае). Тогда, пользуясь формулой (65.8) для коэффициента $b$ (написанной для трехмерного случая), получим выражение

$$\overline{\Delta x^2}=b\tau=2D\tau, \tag{65.22}$$

согласно которому средний квадрат смещения броуновской частицы пропорционален времени.

В случае если броуновские частицы находятся во внешнем поле, то первое слагаемое в выражении тока (65.16) также отлично от нуля. Пренебрегая зависимостью коэффициента $b$ от координат, что строго справедливо для однородных полей и приближенно справедливо для неоднородных полей на небольших отрезках, получим для тока $j$ выражение

$$\boldsymbol{j}=\boldsymbol{a}f-\frac{1}{2}b\nabla f. \tag{65.23}$$

В равновесном состоянии распределение частиц описывается формулой Больцмана

$$f=f_0 e^{-\mathcal{U}(x,\ y,\ z)/kT},$$

а ток $j$ равен нулю, и, следовательно, мы имеем

$$\boldsymbol{j}=f_0\left(\boldsymbol{a}+\frac{1}{2}\frac{b\nabla\mathcal{U}(x,\ y,\ z)}{kT}\right)e^{-\frac{\mathcal{U}(x,\ y,\ z)}{kT}}=f_0\left(\boldsymbol{a}-\frac{bF}{2kT}\right)e^{-\frac{\mathcal{U}(x,\ y,\ z)}{kT}}$$

и

$$\boldsymbol{a} = \frac{b\boldsymbol{F}}{2kT} = \frac{D\boldsymbol{F}}{kT} = q\boldsymbol{F}, \tag{65.24}$$

где $q = D/kT$ — подвижность.

Мы получили *закон Стокса* для сопротивления вязкой жидкости движению частицы, согласно которому сила сопротивления пропорциональна первой степени скорости. Для частиц сферической формы имеем (см., например, [14])

$$q = \frac{1}{6\pi\eta r}, \tag{65.25}$$

где $\eta$ — коэффициент вязкости и $r$ — радиус частицы. Формула для среднего квадрата смещения принимает теперь вид

$$\overline{\Delta x^2} = \frac{kT}{3\pi\eta r}\tau. \tag{65.26}$$

Эта формула дала в свое время одну из первых возможностей измерения постоянной $k$ и числа Авогадро $N = R/k$ и подтвердила реальность существования атомов.

## § 66. Уравнение кинетического баланса. Вывод формулы Планка по Эйнштейну

Вернемся к уравнению (65.13), связывающему функцию $f(x, t)$ с вероятностью перехода $W(y, x \mid \tau, t)$.

Разложим плотность вероятности перехода $W(y, x \mid \tau, t)$ при малых $\tau$ по степеням $\tau$. Ограничиваясь двумя первыми членами разложения, получаем

$$W(y, x \mid \tau, t) = \Phi(y, x, t) + \tau P(y, x, t). \tag{66.1}$$

$P(y, x, t)$ есть вероятность перехода из точки $x$ в точку $y$ в момент времени $t$ за единицу времени, а $\Phi(y, x, t)$ есть вероятность «мгновенного» перехода из $x$ в $y$.

Так как за нулевой промежуток времени частица не может покинуть точку $x$, член нулевой степени по $\tau$ может быть записан в виде

$$\Phi(y, x, t) = A(y, t)\,\delta(y - x), \tag{66.2}$$

где $A(y, t)$ определяется из условия нормировки:

$$\int W(y, x \mid \tau, t)\,dy = 1. \tag{66.3}$$

Подставляя сюда

$$W(y, x \mid \tau, t) = A(y, t)\,\delta(y - x) + \tau P(y, x, t),$$

находим

$$A(x, t) = 1 - \tau \int P(y, x, t)\,dy. \tag{66.4}$$

Используя (66.4) для плотности вероятности перехода, окончательно получим

$$W(y, x \mid \tau, t) = \{1 - \tau \int P(z, y, t)\, dz\}\, \delta(y - x) + \tau P(y, x, t). \quad (66.5)$$

Запишем полученное ранее соотношение (65.13) в виде

$$f(y, t+\tau) = \int W(y, x \mid \tau, t) f(x, t)\, dx.$$

Подставляя сюда (66.5) и переходя к пределу при $\tau \to 0$, получим после простых выкладок следующее уравнение:

$$\frac{\partial f(x, t)}{\partial t} = \int [P(x, z, t) f(z, t) - P(z, x, t) f(x, t)]\, dz. \quad (66.6)$$

Левая часть полученного выражения дает изменение плотности числа частиц в точке $x$ в момент времени $t$ за единицу времени. Это изменение обусловлено приходом частиц в точку $x$ из всех остальных точек $z$ (первое слагаемое правой части) и уходом частиц из точки $x$ (второе слагаемое). Поэтому уравнение (66.6) носит название уравнения кинетического баланса. Мы можем перейти в уравнении кинетического баланса от классического описания состояний в $\mu$-пространстве к квантовомеханическим дискретным состояниям. В этом случае мы должны будем заменить функцию распределения $f(x, t)$ числом частиц в $i$-м состоянии $N_i(t)$, а вероятность $P(x, z, t)$ перехода за единицу времени из точки $z$ в точку $x$ вероятностями $W_{ik}(t)$ перехода из $k$-го состояния в $i$-е. Тогда уравнение (66.6) примет вид

$$\frac{\partial N_i}{\partial t} = \sum_{k \neq i} (W_{ik} N_k - W_{ki} N_i). \quad (66.7)$$

Если система является замкнутой, то имеет место принцип детального равновесия, который для вероятностей перехода, отнесенных к единице времени, запишется в виде

$$P(x, y, t) = P(y, x, t) \quad (66.8)$$

или

$$W_{ik}(t) = W_{ki}(t). \quad (66.9)$$

(Как мы уже упоминали, для частиц со спином под $P(x, y, t)$ или $W_{ik}(t)$ следует понимать вероятности, усредненные по спинам начального и конечного состояний.) Тогда для замкнутой системы уравнения (66.7) будут иметь вид

$$\frac{\partial N_i}{\partial t} = \sum_{k \neq i} W_{ik}(t)(N_k - N_i). \quad (66.10)$$

Заметим, что в общем случае вероятности перехода $P(x, z, t)$ или $W_{ik}(t)$ являются функциями чисел заполнения $f(x, t)$ или $N_i(t)$. Поэтому внешняя простота уравнений (66.6), (66.7), (66.9) является кажущейся и эти уравнения представляют собой в общем случае

нелинейные интегро-дифференциальные уравнения, приближенное решение которых возможно лишь в простейших случаях при более или менее далеко идущих предположениях.

Рассмотрим в качестве простого иллюстрирующего примера идеальный газ, состоящий из атомов, имеющих всего два невырожденных уровня энергии $\varepsilon_1$ и $\varepsilon_2$, и пусть он находится в контакте с термостатом, воздействие которого на газ индуцирует переходы атомов из одного состояния в другое. Будем считать, что вероятности перехода $w_{12}$ и $w_{21}$ не зависят от чисел заполнения (вследствие того, что переходы вызываются не столкновениями атомов, а внешним воздействием) и не зависят от времени. Заметим, что поскольку газ представляет собой незамкнутую систему, то принцип детального равновесия несправедлив и $w_{12} \neq w_{21}$.

Уравнения кинетического баланса имеют вид

$$\frac{dN_1}{dt} = w_{12}N_2 - w_{21}N_1, \qquad (66.11)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = w_{21}N_1 - w_{12}N_2.$$

Ищем решение системы в виде $N_i = C_i e^{\alpha t}$, тогда

$$\begin{aligned} (\alpha + w_{21})\, C_1 - w_{12}C_2 &= 0, \\ -w_{21}C_1 + (\alpha + w_{12})\, C_2 &= 0. \end{aligned} \qquad (66.11а)$$

Условием существования нетривиального (ненулевого) решения этой системы является равенство нулю определителя

$$\alpha\,[\alpha + w_{21} + w_{12}] = 0,$$

откуда имеем два корня

$$\alpha_1 = 0, \quad \alpha_2 = -w_{12} - w_{21}. \qquad (66.12)$$

Первое решение дает равновесное состояние

$$N_1^{(1)} = C_1, \quad N_2^{(1)} = C_2 = C_1 \frac{w_{21}}{w_{12}},$$

причем, в силу условия $N_1 + N_2 = N = \text{const}$, имеем

$$N_1^{(1)} = \frac{Nw_{12}}{w_{12}+w_{21}}, \quad N_2^{(1)} = \frac{Nw_{21}}{w_{12}+w_{21}}.$$

Второе решение дает экспоненциально спадающие отклонения от стационарного состояния:

$$N_{1,2}^{(2)} = \pm\, ne^{-(w_{12}+w_{21})\,t},$$

и, следовательно, общее решение описывает релаксационный процесс приближения к стационарному режиму

$$N_1 = \frac{Nw_{12}}{w_{12}+w_{21}} + ne^{-\frac{t}{\tau}}, \quad N_2 = \frac{Nw_{21}}{w_{12}+w_{21}} - ne^{-\frac{t}{\tau}}, \qquad (66.13)$$

где $n$ определяется начальными условиями ($n = N_1 - N_1^{(1)} = N_2^{(1)} - N_2$ при $t = 0$), а время релаксации равно $\tau = 1/(w_{12} + w_{21})$. Заметим, что для отношения $w_{12}/w_{21}$ мы имеем $w_{12}/w_{21} = N_1^{(1)}/N_2^{(1)}$.

Если газ не вырожден, то, пользуясь распределением Максвелла — Больцмана, находим

$$\frac{w_{12}}{w_{21}} = e^{(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)/kT}.$$

Если $\varepsilon_1 < \varepsilon_2$ и $(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)/kT \gg 1$, то $w_{21} \ll w_{12}$ и $\tau \approx 1/w_{12}$.

Рассмотрим теперь более сложный случай системы атомов, находящихся в равновесии с электромагнитным излучением. Эта задача была рассмотрена А. Эйнштейном (1916 г.), который дал кинетическое доказательство формулы Планка для энергии светового излучения.

Рассмотрим атомы, находящиеся в состояниях с энергиями $\varepsilon_i$ и $\varepsilon_k$ (мы не ограничиваемся более случаем двухуровневой системы), и в согласии с принципом детального равновесия приравняем числа переходов (за единицу времени) $i \to k$ и $k \to i$. Будем считать $\varepsilon_i > \varepsilon_k$, так что переходы $i \to k$ происходят с излучением энергии $(\varepsilon_i - \varepsilon_k)$, а переходы $k \to i$ с поглощением такого же количества энергии.

Число переходов с поглощением пропорционально $\rho(\nu, T)$ — плотности световой энергии частоты $\nu$, соответствующей переходу $i \rightleftarrows k$ и числу атомов в $k$-м состоянии $N_k$. Обозначая коэффициент пропорциональности через $B_{ki}$, получим для $n_{ki}$ — числа переходов $k \to i$ выражение

$$n_{ki} = B_{ki} N_k \rho(\nu, T). \tag{66.14}$$

Обратные переходы $i \to k$, т. е. переходы с излучением, могут происходить самопроизвольно (спонтанное излучение). Число таких переходов пропорционально числу атомов с энергией $\varepsilon_i$:

$$n_{ik}^{\text{сп}} = A_{ik} N_i, \tag{66.15}$$

где $A_{ik}$ — коэффициент пропорциональности (коэффициент спонтанного излучения). Гипотеза, введенная Эйнштейном, заключается в том, что помимо процессов спонтанного излучения существуют процессы излучения, индуцированные уже имеющимся излучением частоты $\nu$. Для этих индуцированных переходов излучение частоты $\nu$ играет роль «спускового» механизма, и они отсутствуют, если плотность энергии излучения с частотой $\nu$ равна нулю. Очевидно, число индуцированных переходов $n_{ik}$ пропорционально плотности энергии излучения $\nu$ и числу атомов с энергией $\varepsilon_i$:

$$n_{ik}^{\text{инд}} = B_{ik} N_i \rho(\nu, T), \tag{66.16}$$

где $B_{ik}$ — коэффициент индуцированного излучения. В стационарном состоянии имеем

$$n_{ki} = n_{ik}^{\text{сп}} + n_{ik}^{\text{инд}} \tag{66.17}$$

или

$$B_{ki}N_k\rho(\nu, T) = A_{ik}N_i + B_{ik}N_i\rho(\nu, T). \tag{66.18}$$

Найдем отсюда плотность энергии излучения

$$\rho(\nu, T) = \frac{A_{ik}N_i}{B_{ki}N_k - B_{ik}N_i} = \frac{A_{ik}}{B_{ki}\frac{N_k}{N_i} - B_{ik}}. \tag{66.19}$$

В состоянии равновесия числа $N_i$ и $N_k$ должны удовлетворять распределению Максвелла — Больцмана (газ атомов является невырожденным практически при любых достижимых температурах, см. § 35):

$$\frac{N_k}{N_i} = \frac{g_k}{g_i} e^{(\varepsilon_i - \varepsilon_k)/kT}. \tag{66.20}$$

Отсюда находим

$$\rho(\nu, T) = \frac{\frac{A_{ik}g_i}{B_{ki}g_k}}{e^{\frac{\varepsilon_i - \varepsilon_k}{kT}} - \frac{B_{ik}g_i}{B_{ki}g_k}}.$$

Для того чтобы это выражение неограниченно возрастало при $T \to \infty$, необходимо считать, что $B_{ik}g_i = B_{ki}g_k$ (принцип детального равновесия для индуцированного излучения и поглощения частоты $\nu$). Тогда имеем

$$\rho(\nu, T) = \frac{\frac{A_{ik}}{B_{ik}}}{e^{\frac{\varepsilon_i - \varepsilon_k}{kT}} - 1}.$$

Согласно термодинамическому закону Вина (§ 16) функция $\rho(\nu, T)$ должна иметь вид $\nu^3 f(\nu/T)$. В силу этого мы должны положить

$$\varepsilon_i - \varepsilon_k = h\nu \quad \text{и} \quad \frac{A_{ik}}{B_{ik}} = A\nu^3,$$

тогда

$$\rho(\nu, T) = \frac{A\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \tag{66.21}$$

Постоянная $A$ в этом выражении может быть найдена, например, путем предельного перехода $h\nu/kT \ll 1$ и сравнения результата с формулой Релея — Джинса

$$\rho(\nu, T) = \frac{8\pi kT}{c^3}\nu^2.$$

Отсюда находим $A = 8\pi h/c^3$, и формула (66.21) становится тождественной с формулой Планка.

Обратим внимание читателя на важную роль индуцированного излучения в теории квантовых усилителей и генераторов излучения. Предположим, что в среду, содержащую атомы с уровнями энергии $\varepsilon_i$, попадает монохроматический (почти монохроматический) пучок света с частотой $\nu = (\varepsilon_i - \varepsilon_k)/h$. Это излучение будет частично поглощаться атомами, находящимися на уровне $\varepsilon_k$, причем поглощаемое количество энергии $J_a$ будет пропорционально числу переходов $k \to i$ и энергии $h\nu = \varepsilon_i - \varepsilon_k$. Согласно формуле (66.14) имеем

$$J_a = n_{ki} h\nu = B_{ki} N_k \rho(\nu, T) h\nu.$$

С другой стороны, атомы в состоянии с энергией $\varepsilon_i$ будут излучать волны частоты $\nu$ как спонтанно, так и вынужденно (индуцированное излучение). Излучаемая энергия $J_e$ будет согласно (66.15), (66.17) равна

$$J_e = (n_{ik}^{\text{сп}} + n_{ik}^{\text{инд}}) h\nu = A_{ik} N_i h\nu + B_{ik} N_i \rho(\nu, T) h\nu.$$

Для разности излученной и поглощенной энергии $J$ получаем

$$J = J_e - J_a = \rho(\nu, T) h\nu [B_{ik} N_i - B_{ki} N_k] + A_{ik} N_i h\nu.$$

Из этой формулы видно, что среда может являться усилителем излучения (обладать отрицательной абсорбцией), если разность $(B_{ik} N_i - B_{ki} N_k)$ больше величины $-A_{ik} N_i/\rho(\nu, T)$. Это условие будет во всяком случае выполнено, если создана инверсия заселенностей

$$\frac{N_i}{N_k} > \frac{B_{ki}}{B_{ik}} = \frac{g_i}{g_k},$$

т. е. число атомов с энергией $\varepsilon_i$, рассчитанное на одно состояние $n_i = N_i/g_i$, больше, чем такое же число $n_k = N_k/g_k$ для нижележащего уровня $\varepsilon_k$. Как мы видели в § 59, такая инверсия формально может быть описана как состояние с отрицательной температурой $T < 0$. Это состояние должно быть создано и должно поддерживаться путем непрерывной (или импульсной) «подкачки» частиц на вышележащий уровень. (Мы не будем останавливаться на методах осуществления этой «подкачки».) Описанный эффект лежит в основе устройства квантовых усилителей и генераторов электромагнитных волн (лазеры и мазеры).

## § 67. Кинетическое уравнение Больцмана

Перейдем к изучению второго предельного случая в теории кинетических явлений — случая разреженных газов. Введем вновь понятие функции распределения и будем в этом параграфе (и в последующих) считать аргументами функции распределения не

координаты и проекции импульса, а координаты частицы $x$, $y$, $z$ и проекции скорости $\xi$, $\eta$, $\zeta$. При этом кинетическое уравнение, выводом которого мы займемся в этом параграфе, имеет более удобный вид. Соответственно координатами $\mu$-пространства будут величины $x$, $y$, $z$, $\xi$, $\eta$, $\zeta$. Передвигаясь по фазовым траекториям, изображающие точки распределены в $\mu$-пространстве с плотностью

$$f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}, t) = f(x, y, z, \xi, \eta, \zeta, t).$$

Формально движение изображающих точек можно рассматривать как течение некоторой «жидкости». Если бы столкновения между частицами отсутствовали, то изменение плотности изображающих точек описывалось бы уравнением непрерывности в пространстве шести измерений

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \nabla_k j_k = 0. \tag{67.1}$$

Компоненты вектора плотности тока в $\mu$-пространстве равны $fv_i$ и $fw_i$ ($i = 1, 2, 3$), где $w_i = dv_i/dt$ — проекции ускорения частицы. В более подробной записи это уравнение имеет, таким образом, вид

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k}(fv_k) + \frac{\partial}{\partial v_k}(fw_k) = 0. \tag{67.2}$$

(Во втором и третьем слагаемом множители $v_k$ и $w_k$ могут быть, конечно, вынесены из-под знака производной, так как они не зависят от $x_k$ и $v_k$ соответственно.) Заметим, что проекции $w_k$ отличны от нуля только в том случае, если газ помещен во внешнее поле. Как мы уже упоминали в § 62, столкновения между молекулами газа приводят к скачкообразному изменению проекций скорости (при неизменных координатах) и, следовательно, к скачкообразному перемещению изображающих точек в $\mu$-пространстве. В этом приближении изображающие точки «гибнут» в одних частях $\mu$-пространства и «рождаются» в других, не пересекая границ выделенного в $\mu$-пространстве объема. Это значит, что приближение «мгновенных» столкновений вынуждает нас ввести в правой части уравнения непрерывности источники и стоки молекул данной скорости в данной точке пространства. Поэтому уравнение (67.2) заменится уравнением

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k}(fv_k) + \frac{\partial}{\partial v_k}(fw_k) = J = q_{\text{ист}} - q_{\text{ст}}, \tag{67.3}$$

где $J$ (по причинам, которые выясняются в дальнейшем) называется интегралом столкновений (stoss integral), а величины $q_{\text{ист}}$ и $q_{\text{ст}}$ представляют собой мощности источников и стоков (число молекул со скоростью $\boldsymbol{v}$ в точке $\boldsymbol{r}$, появляющихся или исчезающих за единицу времени в единице объема и отнесенное к единичному интервалу скоростей). *Мы будем при этом считать газ достаточно разрежен-*

*ным и учитывать только парные столкновения молекул, пренебрегая возможностью одновременного сближения комплексов из трех, четырех и т. д. молекул.* Перейдем к нахождению $q_{\text{ист}}$ и $q_{\text{ст}}$.

Рассмотрим столкновения молекул, из которых одна имеет скорость, заключенную в интервале $(\boldsymbol{v}, \boldsymbol{v}+d\boldsymbol{v})$, а другая — скорость, заключенную в интервале $(\boldsymbol{v}', \boldsymbol{v}'+d\boldsymbol{v}')$. После соударения эти молекулы приобретают скорости, лежащие в интервалах $(\tilde{\boldsymbol{v}}, \tilde{\boldsymbol{v}}+d\tilde{\boldsymbol{v}})$ и $(\tilde{\boldsymbol{v}}', \tilde{\boldsymbol{v}}'+d\tilde{\boldsymbol{v}}')$ соответственно. Число таких столкновений, происходящих за единицу времени в единичном объеме, пропорционально числам сталкивающихся молекул со скоростями в интервалах $(\boldsymbol{v}, \boldsymbol{v}+d\boldsymbol{v})$ $(\boldsymbol{v}', \boldsymbol{v}'+d\boldsymbol{v}')$ и интервалам значений скоростей после удара $d^3\tilde{v}$ и $d^3\tilde{v}'$. Таким образом, это число может быть записано в виде

$$P(\tilde{\boldsymbol{v}}, \tilde{\boldsymbol{v}}' \mid \boldsymbol{v}, \boldsymbol{v}')\, ff'\, d^3v\, d^3v'\, d^3\tilde{v}\, d^3\tilde{v}', \tag{67.4}$$

где мы для краткости обозначим $f \equiv f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}, t)$, $f' \equiv f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}', t)$; $P(\tilde{\boldsymbol{v}}, \tilde{\boldsymbol{v}}' \mid \boldsymbol{v}, \boldsymbol{v}')$ — плотность вероятности соударения $\boldsymbol{v}, \boldsymbol{v}' \to \tilde{\boldsymbol{v}}, \tilde{\boldsymbol{v}}'$, зависящая от скоростей обеих молекул до и после удара. Полное число соударений, испытываемых молекулами со скоростями в интервале $(\boldsymbol{v}, \boldsymbol{v}+d\boldsymbol{v})$ за единицу времени в единице объема (они одновременно представляют собой ввиду малости интервала $d\boldsymbol{v}$ убыль числа молекул этого типа), мы получим, интегрируя по всем значениям $\boldsymbol{v}', \tilde{\boldsymbol{v}}, \tilde{\boldsymbol{v}}'$.

Таким образом, мощность стоков в уравнении (67.3) равна

$$q_{\text{ст}} = \iiint P(\tilde{\boldsymbol{v}}, \tilde{\boldsymbol{v}}' \mid \boldsymbol{v}, \boldsymbol{v}')\, ff'\, d^3v'\, d^3\tilde{v}\, d^3\tilde{v}'. \tag{67.5}$$

Наряду с процессами $\boldsymbol{v}, \boldsymbol{v}' \to \tilde{\boldsymbol{v}}, \tilde{\boldsymbol{v}}'$, приводящими к уменьшению числа молекул со скоростью $\boldsymbol{v}$, в газе происходят и обратные процессы $\tilde{\boldsymbol{v}}, \tilde{\boldsymbol{v}}' \to \boldsymbol{v}, \boldsymbol{v}'$, которые приводят к увеличению числа молекул со скоростью $\boldsymbol{v}$. Эти процессы порождают источники с мощностью

$$q_{\text{ист}} = \iiint P(\boldsymbol{v}, \boldsymbol{v}' \mid \tilde{\boldsymbol{v}}, \tilde{\boldsymbol{v}}')\, \tilde{f}\tilde{f}'\, d^3v'\, d^3\tilde{v}\, d^3\tilde{v}', \tag{67.6}$$

где $P(\boldsymbol{v}, \boldsymbol{v}' \mid \tilde{\boldsymbol{v}}, \tilde{\boldsymbol{v}}')$ — плотность вероятности перехода $\tilde{\boldsymbol{v}}, \tilde{\boldsymbol{v}}' \to \boldsymbol{v}, \boldsymbol{v}'$; $\tilde{f} = f(\boldsymbol{r}, \tilde{\boldsymbol{v}}, t)$, $\tilde{f}' = f(\boldsymbol{r}, \tilde{\boldsymbol{v}}', t)$ (мы еще раз подчеркиваем, что первый аргумент функции распределения $\boldsymbol{r}$ одинаков в выражениях $\tilde{f}$, $\tilde{f}'$, $\tilde{\tilde{f}}$, $\tilde{\tilde{f}}'$, так как при ударе координаты считаются, в приближении мгновенных соударений, неизменяющимися и различием в положении центров сталкивающихся молекул мы пренебрегаем).

Таким образом, для интеграла соударений получим

$$J = q_{\text{ист}} - q_{\text{ст}} =$$
$$= \iiint [P(\boldsymbol{v}, \boldsymbol{v}' \mid \tilde{\boldsymbol{v}}, \tilde{\boldsymbol{v}}')\, \tilde{f}\tilde{f}' - P(\tilde{\boldsymbol{v}}, \tilde{\boldsymbol{v}}' \mid \boldsymbol{v}, \boldsymbol{v}')\, ff']\, d^3v'\, d^3\tilde{v}\, d^3\tilde{v}' \tag{67.7}$$

Установим некоторые важные свойства функции $P$. Будем считать, что имеет место принцип детального равновесия. С квантово-механической точки зрения это значит, что мы либо рассматриваем газ бесспиновых частиц, либо проводим усреднение по спинам начального и конечного состояний. С точки зрения классической механики это означает предположение о сферической симметрии частиц газа (еще самим Больцманом было отмечено, что для частиц несферической формы принцип детального равновесия несправедлив). С указанным ограничением принцип детального равновесия в больцмановском предельном случае справедлив даже при наличии внешнего поля, зависящего от времени, так как в приближении «мгновенных» соударений сила взаимодействия при соударении должна считаться сколь угодно большой ($F \to \infty$) и по сравнению с ней воздействие внешнего поля является пренебрежимо малой величиной. Таким образом, мы считаем функцию $P$ симметричной по отношению к перестановке аргументов начального и конечного состояния:

$$P(\tilde{\boldsymbol{v}}, \tilde{\boldsymbol{v}}' \mid \boldsymbol{v}, \boldsymbol{v}') = P(\boldsymbol{v}, \boldsymbol{v}' \mid \tilde{\boldsymbol{v}}, \tilde{\boldsymbol{v}}'). \tag{67.8}$$

В силу этого уравнение (67.3) может быть записано в виде

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k}(f v_k) + \frac{\partial}{\partial v_k}(f w_k) = \\ = \iiint P(\boldsymbol{v}, \boldsymbol{v}' \mid \tilde{\boldsymbol{v}}, \tilde{\boldsymbol{v}}')(\tilde{f}\tilde{f}' - ff')\, d^3 v'\, d^3 \tilde{v}\, d^3 \tilde{v}'. \tag{67.9}$$

Это уравнение называется *кинетическим уравнением Больцмана*.

Далее, из самого определения функции $P$ следует ее симметрия по аргументам первой пары $\boldsymbol{v}$ и $\boldsymbol{v}'$ и по аргументам второй пары $\tilde{\boldsymbol{v}}$ и $\tilde{\boldsymbol{v}}'$ в отдельности

$$P(\boldsymbol{v}', \boldsymbol{v} \mid \tilde{\boldsymbol{v}}, \tilde{\boldsymbol{v}}') = P(\boldsymbol{v}, \boldsymbol{v}' \mid \tilde{\boldsymbol{v}}, \tilde{\boldsymbol{v}}'), \\ P(\boldsymbol{v}, \boldsymbol{v}' \mid \tilde{\boldsymbol{v}}', \tilde{\boldsymbol{v}}) = P(\boldsymbol{v}, \boldsymbol{v}' \mid \tilde{\boldsymbol{v}}, \tilde{\boldsymbol{v}}'). \tag{67.10}$$

Как видно из формулы (67.9), уравнение Больцмана представляет собой сложное нелинейное интегро-дифференциальное уравнение, приближенное решение которого возможно только в некоторых весьма частных случаях. Однако, как мы увидим в последующих параграфах, уравнение Больцмана позволяет получить ряд важных следствий весьма общего характера. Ограничиваясь рассмотрением только упругих соударений и считая массы молекул одинаковыми, запишем законы сохранения импульсов и энергии при ударе в форме

$$\boldsymbol{v} + \boldsymbol{v}' = \tilde{\boldsymbol{v}} + \tilde{\boldsymbol{v}}', \tag{67.11}$$

$$v^2 + v'^2 = \tilde{v}^2 + \tilde{v}'^2. \tag{67.12}$$

Эти уравнения показывают, что функция $P(\boldsymbol{v}, \boldsymbol{v}' \mid \tilde{\boldsymbol{v}}, \tilde{\boldsymbol{v}}')$ содержит сингулярные дираковские множители

$$\delta(\xi+\xi'-\tilde{\xi}-\tilde{\xi}')\,\delta(\eta+\eta'-\tilde{\eta}-\tilde{\eta}')\,\delta(\zeta+\zeta'-\tilde{\zeta}-\tilde{\zeta}') = \\ = \delta(\boldsymbol{v}+\boldsymbol{v}'-\tilde{\boldsymbol{v}}-\tilde{\boldsymbol{v}}')$$

и

$$\delta(v^2+v'^2-\tilde{v}^2-\tilde{v}'^2),$$

обеспечивающие выполнение законов сохранения (67.11), (67.12) при ударе. Имеем поэтому для интеграла соударений формулу

$$J=\iiint\prod(\boldsymbol{v},\ \boldsymbol{v}'\,|\,\tilde{\boldsymbol{v}},\ \tilde{\boldsymbol{v}}')\,(\tilde{f}\tilde{f}'-ff')\,\delta(\boldsymbol{v}+\boldsymbol{v}'-\tilde{\boldsymbol{v}}-\tilde{\boldsymbol{v}}')\times \\ \times\delta(v^2+v'^2-\tilde{v}^2-\tilde{v}'^2)\,d^3v'\,d^3\tilde{v}\,d^3\tilde{v}', \qquad (67.13)$$

где $\Pi(\boldsymbol{v}, \boldsymbol{v}' \mid \tilde{\boldsymbol{v}}, \tilde{\boldsymbol{v}}')$ — несингулярный множитель в $P(\boldsymbol{v}, \boldsymbol{v}' \mid \tilde{\boldsymbol{v}}, \tilde{\boldsymbol{v}}')$. Очевидным является тот факт, что $\Pi(\boldsymbol{v}, \boldsymbol{v}' \mid \tilde{\boldsymbol{v}}, \tilde{\boldsymbol{v}}')$ обладает теми же свойствами симметрии (67.8) и (67.10), что и $P(\boldsymbol{v},\boldsymbol{v}' \mid \tilde{\boldsymbol{v}},\tilde{\boldsymbol{v}}')$:

$$\prod(\boldsymbol{v},\boldsymbol{v}'\,|\,\tilde{\boldsymbol{v}},\tilde{\boldsymbol{v}}')=\prod(\tilde{\boldsymbol{v}},\tilde{\boldsymbol{v}}'\,|\,\boldsymbol{v},\boldsymbol{v}'), \\ \prod(\boldsymbol{v}',\boldsymbol{v}\,|\,\tilde{\boldsymbol{v}},\tilde{\boldsymbol{v}}')=\prod(\boldsymbol{v},\boldsymbol{v}'\,|\,\tilde{\boldsymbol{v}},\tilde{\boldsymbol{v}}'), \qquad (67.14) \\ \prod(\boldsymbol{v},\boldsymbol{v}'\,|\,\tilde{\boldsymbol{v}}',\tilde{\boldsymbol{v}})=\prod(\boldsymbol{v},\boldsymbol{v}'\,|\,\tilde{\boldsymbol{v}},\tilde{\boldsymbol{v}}').$$

Наличие четырех $\delta$-функций в (67.13) позволяет провести важное преобразование интеграла столкновений и выполнить четыре интегрирования, сведя тем самым девятикратный интеграл (67.13) к пятикратному интегралу.

Обозначим через $\boldsymbol{q}$ относительную скорость частиц до соударения

$$\boldsymbol{q}=\boldsymbol{v}'-\boldsymbol{v}. \qquad (67.15)$$

Из (67.11) имеем $\tilde{\boldsymbol{v}}-\boldsymbol{v}=\boldsymbol{v}'-\tilde{\boldsymbol{v}}'$. Вводя обозначение $\tilde{\boldsymbol{v}}-\boldsymbol{v}=\boldsymbol{a}$ для скоростей частиц после удара, получаем

$$\tilde{\boldsymbol{v}}=\boldsymbol{v}+\boldsymbol{a},\quad \tilde{\boldsymbol{v}}'=\boldsymbol{v}'-\boldsymbol{a}. \qquad (67.16)$$

Подставляя (67.16) в формулу (67.12), находим

$$a^2=\boldsymbol{q}\boldsymbol{a}. \qquad (67.17)$$

Запишем $\boldsymbol{a}$ в виде $\boldsymbol{e}a$, где $\boldsymbol{e}$ — единичный вектор, направленный вдоль $(\tilde{\boldsymbol{v}}-\boldsymbol{v})$. Тогда для модуля $\boldsymbol{a}$ из (67.17) получаем $a=\boldsymbol{q}\boldsymbol{e}$.

Отсюда $\boldsymbol{a}=(\boldsymbol{q}\boldsymbol{e})\,\boldsymbol{e}$, и для скоростей частиц после удара окончательно находим

$$\tilde{\boldsymbol{v}}=\boldsymbol{v}+(\boldsymbol{q}\boldsymbol{e})\,\boldsymbol{e},\quad \tilde{\boldsymbol{v}}'=\boldsymbol{v}'-(\boldsymbol{q}\boldsymbol{e})\,\boldsymbol{e}. \qquad (67.18)$$

Так как эти выражения удовлетворяют законам сохранения импульса и энергии, то подстановка этих значений в интеграл столкновений обращает в нуль аргументы всех δ-функций.

Для упрощения интеграла соударений поступим теперь следующим образом. Проведем в правой части (67.13) интегрирование по $\tilde{\boldsymbol{v}}'$ (воспользовавшись тем, что подынтегральное выражение содержит $\delta(\boldsymbol{v}+\boldsymbol{v}'-\tilde{\boldsymbol{v}}-\tilde{\boldsymbol{v}}')$. Получим тогда интеграл

$$\iint \Pi(\boldsymbol{v},\ \boldsymbol{v}' \mid \tilde{\boldsymbol{v}},\ \tilde{\boldsymbol{v}}')\,(\tilde{f}\tilde{f}' - ff')\,\delta\left(v^2+v'^2-\tilde{v}^2-\tilde{v}'^2\right) d^3v'\,d^3\tilde{v},$$

где во всех множителях подынтегрального выражения $\tilde{\boldsymbol{v}}'$ должно быть выражено через $\boldsymbol{v}, \boldsymbol{v}', \tilde{\boldsymbol{v}}$, т. е. $\tilde{\boldsymbol{v}}' = \boldsymbol{v}+\boldsymbol{v}'-\tilde{\boldsymbol{v}}$. Для того чтобы выполнить еще одно интегрирование (воспользовавшись тем, что в подынтегральном выражении есть еще одна δ-функция), перейдем от переменной $\tilde{\boldsymbol{v}}$ к переменному вектору $\boldsymbol{Re}$ согласно формуле

$$\tilde{\boldsymbol{v}} = \boldsymbol{v} + \boldsymbol{Re}\,(\boldsymbol{qe}). \tag{67.19}$$

Заметим, сравнивая последнюю формулу с (67.18), что фактически в пространстве векторов $\boldsymbol{Re}$ вклад в интеграл, благодаря наличию δ-функции, внесет только сфера $R = 1$. Действительно, подставляя значения $\tilde{\boldsymbol{v}}$ и $\tilde{\boldsymbol{v}}'$ из (67.19), имеем для аргумента δ-функции выражение

$$v^2+v'^2-\tilde{v}^2-\tilde{v}'^2 = v^2+v'^2-(\boldsymbol{v}+\boldsymbol{Re}\,(\boldsymbol{qe}))^2-(\boldsymbol{v}'-\boldsymbol{Re}\,(\boldsymbol{qe}))^2 = \\ = 2R\,(\boldsymbol{qe})^2\,(1-R).$$

Интеграл столкновений принимает теперь вид

$$\int\int \Pi(\boldsymbol{v},\ \boldsymbol{v}' \mid \tilde{\boldsymbol{v}},\ \tilde{\boldsymbol{v}}')\,\delta\left[2R\,(\boldsymbol{qe})^2\,(1-R)\right](\tilde{f}\tilde{f}' - ff')\,\frac{\partial(\xi,\ \tilde{\eta},\ \tilde{\zeta})}{\partial(R,\ \theta,\ \varphi)}\times \\ \times R^2\,dR\,d\Omega\,d^3v', \tag{67.20}$$

где $d\Omega = \sin\theta\,d\theta\,d\varphi$ — элемент телесного угла для вектора $\boldsymbol{e}$. Мы могли бы несложным образом вычислить якобиан в последнем выражении, однако, в этом нет, как мы увидим, необходимости. Выполним интегрирование по $R$ в (67.20), пользуясь при этом известной формулой (см. «Математическое приложение»)

$$\int F(R)\,\delta(\varphi(R))\,dR = \sum_i \frac{F(R_i)}{|\varphi'(R_i)|},$$

где $R_i$ — простые корни уравнения $\varphi(R_i) = 0$, лежащие в области интегрирования. Получим для интеграла соударений формулу

$$J = \iint \sum(\boldsymbol{v},\ \boldsymbol{v}',\ \boldsymbol{e})\,(\tilde{f}\tilde{f}' - ff')\,d^3v'\,d\Omega. \tag{67.21}$$

Через $\Sigma(\boldsymbol{v}, \boldsymbol{v}', e) = \Sigma(\boldsymbol{v}, \boldsymbol{v}', \theta, \varphi)$ мы обозначили произведение величины $\Pi(\boldsymbol{v}, \boldsymbol{v}' \mid \tilde{\boldsymbol{v}}, \tilde{\boldsymbol{v}}')$ и всех множителей, возникающих при

интегрировании по $R$ $\left(\text{включая якобиан } \frac{\partial(\tilde{\xi}, \tilde{\eta}, \tilde{\zeta})}{\partial(R, \theta, \varphi)}\Big|_{R=1}\right)$. Напомним еще раз, что во всех множителях подынтегральной функции $\tilde{\boldsymbol{v}}$ и $\tilde{\boldsymbol{v}}'$ должны быть выражены через $\boldsymbol{v}$, $\boldsymbol{v}'$ и $\boldsymbol{e}$ согласно формулам (67.18). Отыскание функции $\Pi(\boldsymbol{v}, \boldsymbol{v}' \mid \tilde{\boldsymbol{v}}, \tilde{\boldsymbol{v}}')$ есть задача теории столкновений, основанной на законах либо классической, либо квантовой механики. Для ее решения необходимо задать конкретный закон взаимодействия частиц при сближении. Поэтому явный универсальный вид функций $\Pi$ и $\Sigma$ указан быть не может (именно поэтому мы отказались от вычисления якобиана в (67.20)). Однако многие задачи кинетики могут быть рассмотрены и без знания явного вида $\Sigma(\boldsymbol{v}, \boldsymbol{v}', \boldsymbol{e})$. Таким образом, мы имеем наряду с записью кинетического уравнения Больцмана (67.9), более удобной для вывода теорем общего характера, другую запись, следующую из выражения для интеграла столкновений (67.21)

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k}(f v_k) + \frac{\partial}{\partial v_k}(f w_k) = \int\int \sum(\boldsymbol{v}, \boldsymbol{v}', \boldsymbol{e})\,(\tilde{f}\tilde{f}' - ff')\,d^3v'\,d\Omega. \tag{67.22}$$

Величина $\Sigma(\boldsymbol{v}, \boldsymbol{v}', \boldsymbol{e})$ была найдена Больцманом в рамках классической механики в предположении, что атомы газа представляют собой абсолютно твердые сферы с диаметрами $d$. В этом случае (см., например, [1])

$$\sum(\boldsymbol{v}, \boldsymbol{v}', \boldsymbol{e}) = \frac{d^2}{2}\,\boldsymbol{qe},$$

и кинетическое уравнение принимает вид

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k}(f v_k) + \frac{\partial}{\partial v_k}(f w_k) = \frac{d^2}{2}\int\int (\boldsymbol{qe})\,(\tilde{f}\tilde{f}' - ff')\,d^3v'\,d\Omega. \tag{67.23}$$

## § 68. Метод Боголюбова

Вывод уравнения Больцмана, изложенный в § 67, идея которого принадлежит самому Больцману, не может считаться строгим. Действительно, запись этого уравнения, как уравнения непрерывности в $\mu$-пространстве с источниками (интеграл столкновений) в правой части, предполагает, во-первых, что изменение во времени функции распределения $f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}, t)$ аддитивно относительно двух процессов, имеющих различное происхождение. Члены $(\partial/\partial r_i)(fv_i)$ и $(\partial/\partial v_i)(fw_i)$ в левой части (67.9) или (67.22) характеризуют потоки газа, возникающие вследствие наличия градиентов плотности и внешних полей, в то время как правые части возникают вследствие учета соударений молекул. Таким образом предполагается, что потоки и соударения не влияют друг на друга. Во-вторых, в интеграле столкновений значения функций $f$, $f'$, $\tilde{f}$, $\tilde{f}'$ берутся в одной

и той же точке пространства $\boldsymbol{r}$, в то время как с учетом конечных размеров молекул координаты в функциях $f$ и $f'$ и в функциях $\tilde{f}$, $\tilde{f}'$ должны быть выбраны различными.

Наконец, что наиболее существенно, в уравнении Больцмана учитываются только попарные столкновения молекул и нет более или менее очевидного рецепта, позволяющего учесть столкновения групп из трех, четырех и более молекул. Между тем ясно, что учет таких процессов существен для плотных газов.

В приближении парных соударений длина свободного пробега обратно пропорциональна плотности газа $n = N/V = 1/\omega$:

$$\lambda_0 = \frac{1}{\sigma n} = \frac{\omega}{\sigma}$$

($\sigma$ — эффективный поперечник парных соударений).

Как известно, это приводит к тому, что коэффициенты переноса: $\varkappa$ — коэффициент теплопроводности, $\eta$ — коэффициент вязкости, не зависят от плотности $n$ (и, стало быть, от давления). При учете многочастичных соударений выражение для $\lambda$ должно иметь вид

$$\lambda = \frac{1}{\sigma n + \alpha n^2 + \beta n^3 + \ldots} = \lambda_0 \left(1 + \frac{A}{\omega} + \frac{B}{\omega^2} + \ldots\right),$$

где коэффициенты $\alpha, A$ возникают в связи с учетом трехчастичных, коэффициенты $\beta$ и $B$ — в связи с учетом четырехчастичных и т. д. столкновений. В результате для длины свободного пробега и для коэффициентов переноса должны возникнуть вириальные разложения такого же типа, какие возникают в статистической физике для уравнения состояния неидеального газа (см. § 58).

В связи со сказанным целесообразно подойти более строго к проблеме вывода кинетического уравнения и к его возможным обобщениям. Это можно сделать с помощью весьма общего и строгого метода, предложенного Н. Н. Боголюбовым [15], к краткому изложению которого мы и переходим.

Имеем систему из $N$ одинаковых частиц, состояние которой (в классической механике) мы будем задавать с помощью $2N$ векторов $\boldsymbol{r}_i$, $\boldsymbol{v}_i$ (совокупность $\boldsymbol{r}_i$ и $\boldsymbol{v}_i$ мы для краткости будем обозначать символом $x_i$, а произведение $d^3r_i\, d^3v_i$ — символом $dx_i$). Введем функцию распределения $F^{(N)}(x_1, x_2, \ldots, x_N)$ в Г-пространстве (мы считаем координатами $6N$-мерного Г-пространства координаты и проекции скоростей всех частиц). Выражение

$$F^{(N)}(x_1, x_2, \ldots, x_N)\, dx_1\, dx_2 \ldots dx_N$$

дает вероятность того, что изображающая точка в Г-пространстве находится в объеме $dx_1 dx_2 \ldots dx_N$, а функция $F^{(N)}(x_1, x_2, \ldots, x_N)$ нормирована на единицу

$$\int F^{(N)}(x_1, x_2, \ldots, x_N)\, dx_1\, dx_2 \ldots dx_N = 1. \qquad (68.1)$$

В силу тождественности частиц функция $F^{(N)}(x_1, \ldots, x_n, t)$ симметрична по аргументам $x_1, \ldots, x_N$.

Будем в дальнейшем считать, что внешние поля отсутствуют и частицы взаимодействуют с потенциалом взаимодействия $\mathcal{U}(r_{ik}) = mu(r_{ik})$, свойства которого мы обсуждали в § 58. Для исключения граничных эффектов будем рассматривать предельный случай $V \to \infty$, $N \to \infty$, $\omega = V/N$ остается конечным.

Так как частицы газа не рождаются и не исчезают, функция $F^{(N)}(x_1, \ldots, x_N, t)$ подчиняется уравнению непрерывности в Г-пространстве:

$$\frac{\partial F^{(N)}(x_1, \ldots, x_N, t)}{\partial t} + \sum_{i=1}^{N} \left[ \frac{\partial}{\partial r_i} (F^{(N)} \boldsymbol{v}_i) + \sum_{k=1}^{N}{}' \frac{\partial}{\partial v_i} (F^{(N)} \boldsymbol{w}_{ik}) \right] = 0, \quad (68.2)$$

где $\boldsymbol{w}_{ik} = -\partial u(r_{ik})/\partial \boldsymbol{r}_i$ — ускорение частицы с номером $i$, вызванное взаимодействием с частицей $k$ (штрих под знаком суммы означает условие $k \neq i$).

Введем $n$-частичные функции распределения $F_n^{(N)}$ с помощью формулы

$$F_n^{(N)}(x_1, \ldots, x_n, t) = V^n \int F^{(N)}(x_1, \ldots, x_N, t)\, dx_{n+1}, \ldots, dx_N. \quad (68.3)$$

Найдем дифференциальное уравнение, которому подчиняется функция $F_n(x_1, \ldots, x_n, t)$ (здесь и в дальнейшем мы опускаем для краткости индекс $N$ в обозначении $F_n^{(N)}(x_1, \ldots, x_n, t)$). Умножим для этого обе части (68.2) на $V^n\, dx_{n+1}, \ldots, dx_N$ и проинтегрируем полученное равенство. Пользуясь определением (68.3), получим

$$\begin{aligned}
&\frac{\partial F_n(x_1, \ldots, x_n, t)}{\partial t} + \sum_{i=1}^{n} \frac{\partial}{\partial r_i} [F_n(x_1, \ldots, x_n, t)\, \boldsymbol{v}_i] + \\
&\quad + \frac{1}{V} \sum_{i=n+1}^{N} \int \frac{\partial}{\partial r_i} [F_{n+1}(x_1, \ldots, x_n, x_i, t)\, \boldsymbol{v}_i]\, dx_i + \\
&\quad + \sum_{i=1}^{n} \sum_{k=1}^{n}{}' \frac{\partial}{\partial v_i} [F_n(x_1, \ldots, x_n, t)\, \boldsymbol{w}_{ik}] + \\
&\quad + \frac{1}{V} \sum_{i=1}^{n} \sum_{k=n+1}^{N} \frac{\partial}{\partial v_i} \int F_{n+1}(x_1, \ldots, x_n, x_k, t)\, \boldsymbol{w}_{ik}\, dx_k + \\
&\quad + \frac{1}{V} \sum_{i=n+1}^{N} \sum_{k=1}^{n} \int \frac{\partial}{\partial v_i} [F_{n+1}(x_1, \ldots, x_n, x_i, t)\, \boldsymbol{w}_{ik}]\, dx_i + \\
&\quad + \frac{1}{V^2} \sum_{i=n+1}^{N} \sum_{k=n+1}^{N}{}' \int \frac{\partial}{\partial v_i} [F_{n+2}(x_1, \ldots, x_n, x_i, x_k, t)\, \boldsymbol{w}_{ik}]\, dx_i\, dx_k = 0.
\end{aligned} \quad (68.4)$$

Заметим теперь, что в этом уравнении 3-е, 6-е и 7-е слагаемые тождественно равны нулю. Действительно, каждое из этих слагаемых представляет собой интеграл от трехмерной дивергенции (3-е слагаемое — в пространстве координат молекулы $i$, 6-е и 7-е — в пространстве скоростей молекулы $i$). По теореме Гаусса они могут быть преобразованы в интеграл по граничной поверхности. Но функция $F_n$ обращается в нуль, когда координаты любой частицы газа соответствуют точкам, лежащим на стенке сосуда (абсолютно непроницаемые стенки), и, с другой стороны, функция распределения $F_n$ стремится к нулю, когда $v_i \to \infty$. Поэтому интеграл от дивергенции равен нулю и в координатном пространстве, и в пространстве скоростей. С другой стороны, 5-е слагаемое в (68.4) можно, пользуясь симметрией $F_{n+1}(x_1, \ldots, x_n, x_k, t)$, преобразовать следующим образом:

$$\frac{1}{V}\sum_{i=1}^{n}\sum_{k=n+1}^{N}\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{v}_i}\int F_{n+1}(x_1, \ldots, x_n\ x_k,\ t)\,\boldsymbol{w}_{ik}\,dx_k = \\ = \frac{N-n}{V}\sum_{i=1}^{n}\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{v}_i}\int F_{n+1}(x_1, \ldots, x_{n+1},\ t)\,\boldsymbol{w}_{i,\,n+1}\,dx_{n+1}.$$

Пренебрегая любым конечным значением $n$ по сравнению с $N \to \infty$, получим окончательное уравнение:

$$\frac{\partial F_n(x_1, \ldots, x_n, t)}{\partial t} + \hat{H}_n F_n(x_1, \ldots, x_n,\ t) = \\ = -\frac{1}{\omega}\sum_{i=1}^{n}\int \boldsymbol{w}_{i,\,n+1}\frac{\partial F_{n+1}(x_1, \ldots, x_{n+1},\ t)}{\partial \boldsymbol{v}_i}\,dx_{n+1}, \qquad (68.5)$$

где оператор $\hat{H}_n$, который мы будем называть оператором Гамильтона для системы $n$ частиц (он, естественно, не имеет ничего общего с квантовомеханическим гамильтонианом), определяется формулой

$$\hat{H}_n = \sum_{i=1}^{n}\boldsymbol{v}_i\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}_i} + \sum_{i,\,k=1}^{n}{}'\,\boldsymbol{w}_{ik}\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{v}_i}. \qquad (68.5')$$

Таким образом, $n$-частичные функции распределения подчинены системе линейных интегро-дифференциальных уравнений (68.5). Эта система является «зацепляющейся», так как уравнения для функции $F_n$ содержат в правой части функцию $F_{n+1}$. Физически это отражает факт незамкнутости любой группы из $n$ молекул ($n < N$), взаимодействующих с остальными ($N - n$) молекулами. Оператор Гамильтона $\hat{H}_n$, как видно из (68.5), однозначно определяет временну́ю эволюцию функции $F_n(x_1, \ldots, x_n, t)$ для замкнутой системы

$n$ частиц, в то время как правая часть (68.5) описывает ее незамкнутость. Ясно, что строгое решение всей совокупности уравнений (68.5) невозможно и речь может идти только о приближенных методах их интегрирования, связанных с каким-либо способом «обрыва» цепочки уравнений Боголюбова.

Запишем в явном виде уравнения для $F_1$ и $F_2$, которыми нам придется заниматься более детально:

$$\frac{\partial F_1(x_1, t)}{\partial t} + \hat{H}_1 F_1(x_1, t) = -\frac{1}{\omega}\int \boldsymbol{w}_{12}\frac{\partial F_2(x_1, x_2, t)}{\partial \boldsymbol{v}_1}\,dx_2, \quad (68.6)$$

$$\frac{\partial F_2(x_1, x_2, t)}{\partial t} + \hat{H}_2 F_2(x_1, x_2, t) =$$

$$= -\frac{1}{\omega}\int\left[\boldsymbol{w}_{13}\frac{\partial F_3(x_1, x_2, x_3, t)}{\partial \boldsymbol{v}_1} + \boldsymbol{w}_{23}\frac{\partial F_3(x_1, x_2, x_3, t)}{\partial \boldsymbol{v}_2}\right]dx_3, \quad (68.7)$$

где

$$\hat{H}_1 = \boldsymbol{v}_1\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}_1}, \quad (68.6')$$

$$\hat{H}_2 = \boldsymbol{v}_1\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}_1} + \boldsymbol{v}_2\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}_2} + \boldsymbol{w}_{12}\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{v}_1} + \boldsymbol{w}_{21}\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{v}_2}. \quad (68.7')$$

Будем считать газ разреженным настолько, что параметр $r_0^3/\omega \sim r_0/\lambda$ ($r_0$ — радиус взаимодействия, $\lambda$ — длина свободного пробега) мал по сравнению с единицей:

$$\frac{r_0^3}{\omega} \sim \frac{r_0}{\lambda} \ll 1. \quad (68.8)$$

В правой части уравнений (68.5) стоят члены, имеющие порядок величины $r_0^3/\omega$, так как интегрирование по координатам ведется (благодаря множителю $\partial u(r_{i,n+1})/\partial \boldsymbol{r}_i$) по объему $\sim r_0^3$.

Тем не менее метод решения системы (68.5) с помощью разложения по малому параметру $r_0^3/\omega$ оказывается недостаточным. Чтобы понять причину этого, введем три характерных времени: эффективную длительность соударений $\tau_0 \sim r_0/\bar{v}$, среднее время между столкновениями

$$\tau \sim \frac{\lambda}{\bar{v}} \sim \frac{\omega}{r_0^3}\frac{r_0}{\bar{v}} \gg \tau_0$$

и время макроскопической релаксации $T$, которое различно в различных физических задачах, но, как правило, много больше $\tau$. Итак, мы имеем

$$\tau_0 \ll \tau \ll T. \quad (68.9)$$

Как видно из уравнения (68.6), описывающего изменение во времени функции $F_1$ в нулевом приближении по параметру $r_0^3/\omega$, это уравнение не содержит потенциал межмолекулярных сил $u(r_{ik})$. Это значит, что за времена порядка $\tau_0$ функция $F_1$ не испытывает существенных изменений за счет межмолекулярных взаимодействий (столкновений) и может приближенно считаться

постоянной. Однако, как показывает анализ поправочного члена в правой части (68.6) [16], за время порядка $\tau$ изменения функции $F_1$ становятся уже существенными и разложение по степеням $r_0^3/\omega$ перестает быть достаточным.

В противоположность этому, уравнение (68.7), описывающее эволюцию во времени $F_2$ (и, вообще, уравнения (68.5) при $n \geqslant 2$), уже в нулевом приближении по параметру $r_0^3/\omega$ содержит потенциал межмолекулярных сил (в слагаемых $\varpi_{ik}\,(\partial F_n/\partial v_i)$ оператора Гамильтона $\hat{H}_n$), что приводит к «быстрым» релаксационным изменениям функций $F_2$, $F_3$, ... за время порядка $\tau_0$. Однако на «грубой» шкале времени, учитывающей только изменения за времена $t \geqslant \tau$, эти быстрые изменения функций $F_n$ ($n \geqslant 2$) усредняются и остается лишь плавная эволюция этих функций. Представляется весьма правдоподобным считать при этом, что медленная эволюция многочастичных функций распределения (после первоначального этапа быстрой хаотизации за время $\tau_0$) полностью определяется медленной эволюцией одночастичной функции $F_1(x, t)$.

Ввиду этого метод трактовки системы уравнений (68.5), предложенный Боголюбовым, заключается в следующем:

1) Предполагается, что все многочастичные функции распределения зависят от времени *только* через функцию $F_1(\xi, t)$:

$$F_n(x_1, \ldots, x_n, t) = F_n(x_1, \ldots, x_n \mid F_1(\xi, t)). \qquad (68.10)$$

Отметим, что функция $F_n(x_1, \ldots, x_n \mid F_1)$ не зависит от аргумента $\xi$ функции $F_1(\xi, t)$ (мы специально обозначаем первый аргумент функции $F_1$ символом $\xi$, чтобы не было опасности спутать его с одним из аргументов $x_1, \ldots, x_n$). Каждой *функции* $F_1(\xi, t)$ сопоставляется не зависящее от $\xi$ *число* $F_n(x_1, \ldots, x_n, t)$ (зависящее параметрически от $x_1, \ldots, x_n$ и $t$). Такая зависимость называется *функциональной*, а сама функция $F_n$ называется *функционалом* от $F_1$. Мы отделяем в формуле (68.10) и во всех последующих формулах функциональный аргумент $F_1$ от обычных аргументов $x_1, \ldots, x_n$ вертикальной чертой и будем для краткости часто опускать аргументы функции $F_1$.

Можно показать, что самая общая форма функциональной зависимости произвольной функции $\psi(x_1, \ldots, x_n \mid F_1)$ от $F_1$ дается формулой

$$\psi_n(x_1, \ldots, x_n \mid F_1) = \int A(x_1, \ldots, x_n, \xi)\, \Phi(F_1(\xi, t))\, d\xi, \qquad (68.11)$$

где $A(x_1, \ldots, x_n, \xi)$ и $\Phi(y)$ — некоторые, довольно произвольные функции своих аргументов (такие, что интеграл в (68.11) существует).

2) Функции $F_n(x_1, \ldots, x_n \mid F_1)$ при $n \geqslant 2$ (но не функция $F_1(\xi, t)$!) представляются вириальными разложениями по степеням $1/\omega$ (фактически эти разложения идут по степеням безразмерного параметра $r_0^3/\omega$, но формально удобно записывать их как разложения

по $1/\omega$):

$$F_n(x_1, \ldots, x_n \mid F_1) = F_n^{(0)}(x_1, \ldots, x_n \mid F_1) + \frac{1}{\omega} F_n^{(1)}(x_1, \ldots, x_n \mid F_1) + \ldots \tag{68.12}$$

Мы переходим теперь к выводу уравнения, описывающего медленную эволюцию функции $F_1(x, t)$, — кинетического уравнения. Подставляя вириальное разложение (68.12) для функции $F_2(x_1, x_2 \mid F_1)$ в правую часть уравнения (68.6), получим

$$\frac{\partial F_1(x_1, t)}{\partial t} + \hat{H}_1 F_1(x_1, t) = -\frac{1}{\omega} \int w_{12} \frac{\partial F_2^{(0)}(x_1, x_2 \mid F_1)}{\partial v_1} dx_2 - \\ - \frac{1}{\omega^2} \int w_{12} \frac{\partial F_2^{(1)}(x_1, x_2 \mid F_1)}{\partial v_1} dx_2 + \ldots \tag{68.13}$$

Таким образом, мы получим кинетическое уравнение: с точностью до величин первого порядка по $r_0^3/\omega$, если найдем функциональную зависимость $F_2^{(0)}$ от $F_1$; с точностью до членов порядка $(r_0^3/\omega)^2$, если найдем функциональную зависимость $F_2^{(1)}$ от $F_1$, и, вообще, с точностью до членов $(r_0^3/\omega)^k$, если найдем функциональную зависимость $F_2^{(k-1)}$ от $F_1$. Поставим перед собой задачу: вывести кинетическое уравнение с точностью до членов первого порядка по $r_0^3/\omega$ (хотя наметим путь нахождения и следующих членов в этом уравнении). Читателей, интересующихся более детальным изложением, мы отсылаем к монографиям [7, 15, 16] и журнальным статьям (довольно полный список литературы имеется в [16]).

Запишем уравнение (68.13) в виде

$$\frac{\partial F_1(x_1, t)}{\partial t} = L_0(x_1, F_1) + \frac{1}{\omega} L_1(x_1 \mid F_1) + \frac{1}{\omega^2} L_2(x_1 \mid F_1) + \ldots, \tag{68.14}$$

где

$$L_0(x_1, F_1) = -\hat{H}_1 F_1(x_1, t), \tag{68.15}$$

$$L_1(x_1 \mid F_1) = -\int w_{12} \frac{\partial F_2^{(0)}(x_1, x_2 \mid F_1)}{\partial v_1} dx_2, \tag{68.16}$$

$$L_2(x_1 \mid F_1) = -\int w_{12} \frac{\partial F_2^{(1)}(x_1, x_2 \mid F_1)}{\partial v_1} dx_2, \tag{68.17}$$

. . . . . .

Для дальнейшего нам нужно найти выражение для производной по времени произвольной функции $\psi(x_1, \ldots, x_n \mid F_1)$, зависящей от времени только посредством функционального аргумента $F_1(\xi, t)$. С помощью формул (68.11) и (68.14) находим

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \int A(x_1, x_2, \xi) \Phi'(F_1(\xi, t)) \frac{\partial F_1(\xi, t)}{\partial t} d\xi = \\ = \int A(x_1, x_2, \xi) \Phi'(F_1(\xi, t)) L_0(\xi, F_1) d\xi + \\ + \frac{1}{\omega} \int A(x_1, x_2, \xi) \Phi'(F_1(\xi, t)) L_1(\xi \mid F_1) d\xi + \ldots \tag{68.18}$$

Отсюда видно, что производная $\partial\psi/\partial t$ может быть представлена с помощью вириального разложения

$$\frac{\partial\psi}{\partial t} = \hat{D}_0\psi + \frac{1}{\omega}\hat{D}_1\psi + \ldots, \tag{68.19}$$

где $\hat{D}_0$, $\hat{D}_1$ ... — формальные операторы дифференцирования $\psi$ по $t$, посредством $F_1(\xi, t)$ с последующей заменой производной $\partial F_1/\partial t$ величинами $L_0(\xi, F_1)$, $L_1(\xi \mid F_1)$, ...

Вернемся теперь к уравнению (68.7), описывающему эволюцию во времени функции $F_2(x_1, x_2, t)$:

$$\frac{\partial F_2(x_1, x_2, t)}{\partial t} + \hat{H}_2 F_2(x_1, x_2, t) =$$
$$= -\frac{1}{\omega}\int\left[\boldsymbol{w}_{13}\frac{\partial F_3(x_1, x_2, x_3, t)}{\partial \boldsymbol{v}_1} + \boldsymbol{w}_{23}\frac{\partial F_3(x_1, x_2, x_3, t)}{\partial \boldsymbol{v}_2}\right]dx_3 \tag{68.7}$$

и подставим в него вириальные разложения (68.19) и (68.12) для $\partial F_2/\partial t$ и $F_2$. Собирая в полученном уравнении члены с одинаковыми степенями $1/\omega$, получим

$$\hat{D}_0 F_2^{(0)} + \hat{H}_2 F_2^{(0)} = 0, \tag{68.20}$$

$$\hat{D}_0 F_2^{(1)} + \hat{H}_2 F_2^{(1)} = -\hat{D}_1 F_2^{(0)} - \int\left[\boldsymbol{w}_{13}\frac{\partial F_3^{(0)}}{\partial \boldsymbol{v}_1} + \boldsymbol{w}_{23}\frac{\partial F_3^{(0)}}{\partial \boldsymbol{v}_2}\right]dx_3, \tag{68.21}$$

. . . . . .

Для решения поставленной нами задачи (найти вид кинетического уравнения (68.14) с точностью до членов $\sim r_0^5/\omega$) нам надо найти функционал $L_1(x_1, F_1)$ и, следовательно, согласно (68.16) найти функционал $F_2^{(0)}$ от $F_1$. Для этого достаточно решить уравнение (68.20). Это уравнение является функциональным (вспомним определение операторов $\hat{D}_0$, $\hat{D}_1$ ... (68.19)). Покажем, следуя методу Боголюбова, как это уравнение может быть преобразовано в дифференциальное. Введем для этого оператор динамического сдвига на время $\tau$ в *замкнутой* системе $n$ частиц $\hat{S}_n(x_1, \ldots, x_n, \tau)$:

$$\hat{S}_n(x_1, \ldots, x_n, \tau) = e^{\tau\hat{H}_n(x_1, \ldots, x_n)}. \tag{68.22}$$

Мы понимаем при этом экспоненциальную функцию от оператора $\hat{H}_n$ как ряд Маклорена для этой функции

$$e^{\tau\hat{H}_n} = 1 + \tau\hat{H}_n + \frac{\tau^2}{2!}\hat{H}_n^2 + \ldots$$

Заметим, что поскольку операторные слагаемые $\hat{H}_n$ не коммутируют друг с другом ($(\boldsymbol{v}_i(\partial/\partial \boldsymbol{r}_i)$ и $\boldsymbol{w}_{km}(r_{km})(\partial/\partial \boldsymbol{v}_k)$ при $k = i$ или $m = i$), экспоненту $e^{\tau\hat{H}_n}$ нельзя представить как произведение экспонент, соответствующих слагаемым $\hat{H}_n$.

Операторы $\hat{S}_n(\tau)$ обладают тем свойством, что, действуя на координаты и скорости $\boldsymbol{r}_i$ и $\boldsymbol{v}_i$ ($i = 1, 2, \ldots, n$), системы $n$ частиц в момент времени $t$ преобразуют их в координаты и скорости в момент времени $(t + \tau)$ (при условии, что система является замкнутой). Действительно, например, для оператора $\hat{S}_1(\tau)$ имеем

$$\hat{H}_1 \boldsymbol{r}_1 = \boldsymbol{v}_1 \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}_1} \boldsymbol{r}_1 = \boldsymbol{v}_1,$$

$$\hat{H}_1 \boldsymbol{v}_1 = \boldsymbol{v}_1 \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}_1} \boldsymbol{v}_1 = 0, \quad \hat{H}_1 \boldsymbol{v}_1 = 0,$$

откуда

$$\hat{S}_1(\tau)\, \boldsymbol{r}_1 = e^{\tau \hat{H}_1} \boldsymbol{r}_1 = (1 + \tau \hat{H}_1)\, \boldsymbol{r}_1 = \boldsymbol{r}_1 + \boldsymbol{v}_1 \tau,$$

$$\hat{S}_1(\tau)\, \boldsymbol{v}_1 = e^{\tau \hat{H}_1} \boldsymbol{v}_1 = \boldsymbol{v}_1$$

(для одной изолированной частицы скорость есть интеграл движения, и движение этой частицы равномерно), так что

$$\hat{S}_1(\tau)\, \psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{v}_1, t) = \psi(\boldsymbol{r}_1 + \boldsymbol{v}_1 \tau, \boldsymbol{v}_1, t). \tag{68.23}$$

Для оператора $\hat{S}_n(\tau)$ с произвольным $n \geqslant 1$ имеем

$$\hat{H}_n = \sum_{i=1}^{n} \boldsymbol{v}_i \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}_i} + \sum_{i,\,k=1}^{n} \boldsymbol{w}_{ik} \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{v}_i} =$$

$$= \sum_{i=1}^{n} \left[ \frac{d\boldsymbol{r}_i}{dt} \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}_i} + \frac{d\boldsymbol{v}_i}{dt} \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{v}_i} \right] = \sum_{i=1}^{n} \frac{dx_i}{dt} \frac{\partial}{\partial x_i}$$

и, следовательно, для малого промежутка времени $\delta\tau$

$$(1 + \delta\tau \hat{H}_n)\, \psi(x_1, \ldots, x_n, t) = \psi(x_1 + \delta x_1, \ldots, x_n + \delta x_n, t),$$

где $\delta x_i$ — приращение величины $x_i$ за время $\delta\tau$, происходящее в силу законов динамики в изолированной системе $n$ частиц. Отсюда находим, разбивая время $\tau$ на промежутки $\delta\tau$,

$$e^{\tau \hat{H}_n} \psi(x_1, \ldots, x_n, t) = \lim_{\delta\tau \to 0} (1 + \delta\tau \hat{H}_n)^{\tau/\delta\tau} \psi(x_1, \ldots, x_n, t) =$$

$$= \psi(X_1, \ldots, X_n, t).$$

Таким образом, если имеется некоторая функция динамических переменных замкнутой системы $n$ частиц $\psi(x_1, \ldots, x_n, t)$, то

$$\hat{S}_n(\tau)\, \psi(x_1, \ldots, x_n, t) = \psi(\hat{S}_n(\tau)\, x_1, \ldots, \hat{S}_n(\tau)\, x_n, t) =$$

$$= \psi(X_1, \ldots, X_n, t), \tag{68.24}$$

где $X_i$ есть совокупность величин $\boldsymbol{R}_i$, $\boldsymbol{V}_i$ — координат и скоростей, которые имели бы частицы системы спустя время $\tau$, если бы система $n$ частиц была замкнутой. Величины $X_i$, очевидным образом,

зависят, кроме $\tau$, от всех величин $x_i$. Операторы $\hat{S}_n(\tau)$ описывают, таким образом, эволюцию во времени любых функций координат и скоростей замкнутой системы. Они обладают следующими очевидными свойствами:

$$\hat{S}_n(\tau_1)\,\hat{S}_n(\tau_2) = \hat{S}_n(\tau_1+\tau_2),$$
$$\hat{S}_n(\tau)\,\hat{S}_n(-\tau) = \hat{S}_n(0) = 1.$$

Для того чтобы преобразовать уравнение (68.20) в дифференциальное, заметим теперь, что согласно формуле (68.15)

$$\frac{d}{d\tau}(\hat{S}_1(\tau)F_1(x,\,t)) = \frac{d}{d\tau}(e^{\tau\hat{H}_1}F_1(x,\,t)) =$$
$$= \hat{H}_1\hat{S}_1(\tau)F_1(x,\,t) = -L_0(x,\,\hat{S}_1(\tau)F_1).$$

Далее, согласно (68.18), (68.19) имеем

$$\hat{D}_0F_2^{(0)}(x_1,\,x_2\,|\,\hat{S}_1(\tau)F_1(\xi,\,t)) =$$
$$= \int A(x_1,\,x_2,\,\xi)\,\Phi'(\hat{S}_1(\tau)F_1(\xi,\,t))\;L_0(\xi,\hat{S}_1(\tau)F_1(\xi,\,t))\,d\xi =$$
$$= -\int A(x_1,\,x_2,\,\xi)\,\Phi'(\hat{S}_1(\tau)F_1(\xi,\,t))\,\frac{d}{d\tau}(\hat{S}_1(\tau)F_1(\xi,\,t))\,d\xi =$$
$$= -\frac{d}{d\tau}\int A(x_1,\,x_2,\,\xi)\,\Phi(\hat{S}_1(\tau)F_1(\xi,\,t))\,d\xi =$$
$$= -\frac{d}{d\tau}F_2^{(0)}(x_1,\,x_2\,|\,\hat{S}_1(\tau)F_1). \qquad (68.25)$$

Так как в уравнении (68.20) аргументы функции $F_1$ (функциональный аргумент функции $F^{(0)}(x_1,\,x_2\,|\,F_1)$) произвольны, то, заменяя $F_1(\xi,\,t)$ на $\hat{S}_1(\tau)F_1(\xi,\,t)$, получим дифференциальное уравнение

$$\frac{d}{d\tau}F_2^{(0)}(x_1,\,x_2\,|\,\hat{S}_1(\tau)F_1) - \hat{H}_2F_2^{(0)}(x_1,\,x_2\,|\,\hat{S}_1(\tau)F_1) = 0, \qquad (68.26)$$

формальное решение которого может быть написано сразу с помощью оператора $\hat{S}_2(\tau)$:

$$F_2^{(0)}(x_1,\,x_2\,|\,\hat{S}_1(\tau)F_1) = e^{\tau\hat{H}_2}F_2^{(0)}(x_1,\,x_2\,|\,F_1) = \hat{S}_2(\tau)F_2^{(0)}(x_1,\,x_2\,|\,F_1). \qquad (68.27)$$

Чтобы найти «постоянную интегрирования» $F_2^{(0)}(x_1,\,x_2\,|\,F_1)$, надо задать начальное условие для $F_2^{(0)}(x_1,\,x_2\,|\,S_1(\tau)F_1)$ как функцию от $\tau$. Это начальное условие согласно Боголюбову выбирается следующим способом. Если пренебречь возможностью «слипания» молекул в более сложные комплексы (считать потенциал $u(r_{ik})$ монотонно убывающим с ростом $r_{ik}$ и практически равным нулю при $r_{ik} > r_0$), то в замкнутой системе из двух частиц выполняется условие

$$\lim_{\tau\to\infty}\hat{S}_2(\pm\tau)\,|\,\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2\,| = 0,$$

согласно которому, каково бы ни было взаимное расстояние $r_{ik}$ двух частиц в данный момент времени, в бесконечном прошлом и в бесконечно будущем они будут находиться на весьма большом расстоянии друг от друга и, во всяком случае, не будут взаимодействовать друг с другом. Естественно поэтому считать, что состояния двух частиц при $t \to \pm\infty$ статистически независимы друг от друга. Это дает возможность наложить на $F_2^{(0)}(x_1, x_2, t)$ начальное условие одного из двух типов:

$$\lim_{\tau\to\infty} \hat{S}_2(-\tau)\,[F_2^{(0)}(x_1, x_2, t) - F_1(x_1, t)\,F_1(x_2, t)] = 0 \quad (68.28)$$

или

$$\lim_{\tau\to\infty} \hat{S}_2(\tau)\,[F_2^{(0)}(x_1, x_2, t) - F_1(x_1, t)\,F_1(x_2, t)] = 0. \quad (68.29)$$

Заметим, что эти условия не имеют динамической природы, а представляют собой сугубо статистические, вероятностные постулаты. Оказывается, что к правильному кинетическому уравнению, обеспечивающему нужный характер необратимости макроскопического процесса (рост энтропии со временем), приводит условие (68.28), которым мы в дальнейшем и пользуемся. Условие (68.29) приводит к кинетическому уравнению с измененным знаком интеграла столкновений, что означало бы неверный характер необратимости (убывание энтропии со временем).

Заметим, что функция $F_2^{(0)}(x_1, x_2 \mid F_1)$ зависит функциональным образом от $F_1(\xi, t)$ и условие (68.28) должно выполняться при любом выборе аргументов $(\xi, t)$. Мы можем поэтому заменить $F_1(\xi, t)$ на $\hat{S}_1(\tau)\,F_1(\xi, t)$ и записать окончательно начальное условие для уравнения (68.27) в виде

$$\lim_{\tau\to\infty} \hat{S}_2(-\tau)\,[F_2^{(0)}(x_1, x_2 \mid \hat{S}_1(\tau)\,F_1(\xi, t)) - \hat{S}_1(\tau)\,F_1(x_1, t)\,F_1(x_2, t)] = 0. \quad (68.30)$$

Из уравнения (68.27), действуя на его левую и правую часть оператором $\hat{S}_2(-\tau)$, находим

$$F_2^{(0)}(x_1, x_2 \mid F_1) = \hat{S}_2(-\tau)\,F_2^{(0)}(x_1, x_2 \mid \hat{S}_1(\tau)\,F_1).$$

Так как левая часть этого равенства не содержит $\tau$, она справедлива при любых $\tau$. Переходя к пределу при $\tau \to \infty$ и пользуясь (68.30), найдем

$$F_2^{(0)}(x_1, x_2 \mid F_1) = \lim_{\tau\to\infty} \hat{S}_2(-\tau)\,\hat{S}_1(\tau)\,F_1(x_1, t)\,F_1(x_2, t). \quad (68.31)$$

Таким образом, функционал $L_1$ (см. (68.16)) равен

$$L_1(x_1 \mid F_1) = -\int \varpi_{12} \frac{\partial}{\partial v_1} [F_1(X_1, t)\,F_1(X_2, t)]\,dx_2,$$

и кинетическое уравнение (68.14) с точностью до членов $\sim r_0^3/\omega$ принимает вид

$$\frac{\partial F_1(x_1, t)}{\partial t} + \hat{H}_1 F_1(x_1, t) = \\ = -\frac{1}{\omega}\int \boldsymbol{w}_{12}\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{v}_1}(F_1(X_1, t) F_1(X_2, t))\, dx_2, \qquad (68.32)$$

где

$$X_i = \lim_{\tau\to\infty} \hat{S}_2(-\tau)\hat{S}(\tau) x_i. \qquad (68.33)$$

Прежде чем переходить к более детальному рассмотрению уравнения (68.32), покажем, что метод, изложенный выше, позволяет находить и следующие члены в кинетическом уравнении, имеющие порядок $(r_0^3/\omega)^2$, $(r_0^3/\omega)^3$ и т. п.

Действительно, для нахождения, например, функционала $L_2(x \mid F_1)$ в кинетическом уравнении (68.14) надо согласно (68.17) найти функциональную зависимость $F_2^{(1)}$ от $F_1$. Это можно сделать с помощью уравнения (68.21), превратив его в дифференциальное уравнение так же, как мы это делали с уравнением (68.20). Функцию $F_3^{(0)}$, входящую в его правую часть, можно найти из уравнения

$$\hat{D}_0 F_3^0 + \hat{H}_3 F_3^{(0)} = 0,$$

задав начальное условие

$$\lim_{\tau\to\infty} \hat{S}_3(-\tau)[F_3^0(x_1, x_2, x_3, t) - F_1(x_1, t) F_1(x_2, t) F_1(x_3, t)] = 0.$$

Таким образом, открывается возможность найти кинетическое уравнение с учетом членов порядка $(r_0^3/\omega)^{k-1}$, где $k$ — целое число, т. е. с учетом $k$-частичных соударений.

Вернемся теперь к уравнению (68.32) и покажем, что в специальном случае пространственно однородной системы ($F_1$ не зависит от координат $\boldsymbol{r}_1$) это уравнение точно совпадает с кинетическим уравнением Больцмана. Прежде всего заметим, что в пространственно однородном случае

$$F_1 = F_1(\boldsymbol{v}, t), \quad \hat{H}_1 F_1 = \boldsymbol{v}\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}}(F_1) = 0.$$

Далее оператор $\hat{S}_1(\tau)$ для пространственно однородных функций становится оператором тождественного преобразования (см. (68.23)) и может быть опущен. Уравнение (68.32) принимает вид

$$\frac{\partial F_1(v_1, t)}{\partial t} = -\frac{1}{\omega}\int \boldsymbol{w}_{12}\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{v}_1}[F_1(\boldsymbol{V}_1, t) F_1(\boldsymbol{V}_2, t)]\, d^3 r_2\, d^3 v_2, \qquad (68.34)$$

где

$$\boldsymbol{V}_i = \lim_{\tau\to\infty} \hat{S}_2(-\tau)\boldsymbol{v}_i. \qquad (68.35)$$

Подынтегральное выражение в (68.34) может быть далее преобразовано следующим образом. Величины $\boldsymbol{V}_i$ представляют собой пре-

дельные значения (при $t \to -\infty$) скоростей частиц, имевших при $t = 0$ скорости $\boldsymbol{v}_i$ и взаимное расстояние $\boldsymbol{r}_{12}$ (и образующих замкнутую систему). Вследствие этого величины $\boldsymbol{V}_i$ не зависят от времени и функции $F_1(\boldsymbol{V}_i, t)$ зависят от времени только посредством аргумента $t$. Это значит, что полная производная по времени от функции $F_1(\boldsymbol{V}_i, t)$ совпадает с частной производной. С другой стороны, $\boldsymbol{V}_1$ и $\boldsymbol{V}_2$ вследствие динамических уравнений движения являются однозначными функциями начальных условий, т. е. величин $\boldsymbol{v}_1$, $\boldsymbol{v}_2$ и $\boldsymbol{r}_{12}$. Поэтому, считая аргументы $\boldsymbol{V}_1$ и $\boldsymbol{V}_2$ выраженными через $\boldsymbol{v}_1$, $\boldsymbol{v}_2$, $\boldsymbol{r}_{12}$, имеем для разности полной и частной производной по времени от произведения $F_1(\boldsymbol{V}_1, t)\, F_1(\boldsymbol{V}_2, t)$ выражение

$$\left[\frac{d\boldsymbol{v}_1}{dt}\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{v}_1} + \frac{d\boldsymbol{v}_2}{dt}\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{v}_2} + \frac{d\boldsymbol{r}_{12}}{dt}\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}_{12}} + \frac{d\boldsymbol{r}_2}{dt}\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}_2}\right] F_1(\boldsymbol{V}_1, t)\, F_1(\boldsymbol{V}_2, t) =$$
$$= \left[\boldsymbol{w}_{12}\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{v}_1} + \boldsymbol{w}_{21}\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{v}_2} + \boldsymbol{q}\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}_{12}}\right] F_1(\boldsymbol{V}_1, t)\, F_1(\boldsymbol{V}_2, t) = 0,$$

где $\boldsymbol{q} = \boldsymbol{v}_2 - \boldsymbol{v}_1$ — относительная скорость частиц.

Мы можем, таким образом, заменить подынтегральную функцию в (68.34) выражением

$$-\left[\boldsymbol{q}\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}_{12}} + \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{v}_2}\boldsymbol{w}_{21}\right] F_1(\boldsymbol{V}_1, t)\, F_1(\boldsymbol{V}_2, t).$$

При этом интеграл от второго слагаемого обратится в нуль вследствие теоремы Гаусса (интеграл от дивергенции в пространстве скоростей), и мы получим

$$\frac{\partial F_1(\boldsymbol{v}_1, t)}{\partial t} = \frac{1}{\omega}\int \boldsymbol{q}\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}_{12}}\left[F_1(\boldsymbol{V}_1, t)\, F_1(\boldsymbol{V}_2, t)\right] d^3r_{12}\, d^3v_2 \quad (68.36)$$

(мы перешли от интегрирования по $d^3r_2$ к интегрированию по $d^3r_{12}$. Якобиан этого преобразования равен единице). Выполним в (68.36) интегрирование по $d^3r_{12}$, переходя к цилиндрической системе координат с осью, направленной вдоль относительной скорости. Обозначая координату по этой оси через $\xi$, координату по перпендикулярной ей оси через $\rho$ и полярный угол через $\varphi$, получим

$$\int \boldsymbol{q}\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}_{12}}\left[F_1(\boldsymbol{V}_1, t)\, F_1(\boldsymbol{V}_2, t)\right] d^3r_{12} =$$
$$= \int\int q\rho\, d\rho\, d\varphi \int_{-\infty}^{\infty}\frac{\partial}{\partial \xi}\left[F_1(\boldsymbol{V}_1, t)\, F_1(\boldsymbol{V}_2, t)\right] d\xi =$$
$$= \iint q\left[F_1(\boldsymbol{V}_1, t)\, F_1(\boldsymbol{V}_2, t)\right]_{\xi=\infty} - F_1(\boldsymbol{V}_1, t)\, F_1(\boldsymbol{V}_2, t)\big]_{\xi=-\infty}\rho\, d\rho\, d\varphi. \quad (68.37)$$

Заметим теперь, что при $\xi \to -\infty$ частицы 1 и 2 находятся на расстоянии, заведомо превышающем $r_0$, и не взаимодействуют друг с другом. При этом действие оператора $\hat{S}_2(-\tau)$ (продолжение

в прошлое на время $-\tau$) не приведет их к столкновению, так как направление относительной скорости $\boldsymbol{q}$ выбрано нами вдоль оси $\zeta$ и при продолжении в прошлое относительное движение частиц 1 и 2 ведет к увеличению абсолютного значения $\zeta$. Следовательно, предельные значения $\boldsymbol{V}_1$ и $\boldsymbol{V}_2$ при $\zeta \to -\infty$ должны быть отождествлены со скоростями молекул 1 и 2 «до удара» $\boldsymbol{v}_1$ и $\boldsymbol{v}_2$. При $\zeta \to \infty$ молекулы 1 и 2 также не взаимодействуют друг с другом. Но продолжение в прошлое на достаточно большое время $\tau$ (действие оператора $\hat{S}_2(-\tau)$) обязательно приведет к столкновению, так как относительное движение частиц при продолжении в прошлое уменьшает абсолютное значение $\zeta$. Поэтому предельные значения $\boldsymbol{V}_1$ и $\boldsymbol{V}_2$ при $\zeta \to \infty$ должны быть отождествлены со скоростями молекул 1 и 2 «после удара» $\tilde{\boldsymbol{v}}_1$, $\tilde{\boldsymbol{v}}_2$. Заметим далее, что скорости «после удара» $\tilde{\boldsymbol{v}}_1$ и $\tilde{\boldsymbol{v}}_2$ являются функциями скоростей «до удара» $\boldsymbol{v}_1$ и $\boldsymbol{v}_2$ и прицельного расстояния $\rho$. Интегрирование по $\rho$ в (68.37) практически ограничено величиной $\sim r_0$ (при $\rho > r_0$ «удар» фактически не происходит, частицы не вступали во взаимодействие и разность

$$F_1(\tilde{\boldsymbol{v}}_1, t) F_1(\tilde{\boldsymbol{v}}_2, t) - F_1(\boldsymbol{v}_1, t) F_1(\boldsymbol{v}_2, t)$$

обращается в нуль), так что интеграл по $\rho$ сходится.

Для того чтобы сравнивать полученное нами в этом параграфе кинетическое уравнение с уравнением Больцмана в форме (67.22), следует учесть, что функция $F_1(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}, t)$ и функция $f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}, t)$, фигурирующая в (67.22), подчинены разным условиям нормировки: для функции $F_1(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}, t)$ имеем согласно (68.1) и (68.3)

$$\int F_1(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}, t)\, d^3r\, d^3v = V,$$

в то время как для функции $f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}, t)$ имеем (см. (64.2))

$$\int\int f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}, t)\, d^3r\, d^3v = N,$$

откуда следует, что $F_1 = fV/N = f\omega$.

Учитывая все сказанное выше, мы получаем в пространственно однородном случае кинетическое уравнение для функции $f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}, t)$ в виде

$$\frac{\partial f(\boldsymbol{v}_1, t)}{\partial t} = \int d^3v_2 \int\int q\, [f(\tilde{\boldsymbol{v}}_1, t) f(\tilde{\boldsymbol{v}}_2, t) - f(\boldsymbol{v}_1, t) f(\boldsymbol{v}_2, t)]\, \rho\, d\rho\, d\varphi. \quad (68.38)$$

Мы можем перейти в этом выражении от интегрирования по прицельному расстоянию $\rho$ и углу $\varphi$ к интегрированию по направлениям единичного вектора $\boldsymbol{e}$, коллинеарного изменению скорости $\tilde{\boldsymbol{v}}_1 - \boldsymbol{v}_1$, пользуясь тем, что заданным значениям $\boldsymbol{v}_1$, $\boldsymbol{v}_2$ и $\rho$ соответствует однозначно определенное динамикой удара направление

вектора $\boldsymbol{e}$. Вводя обозначение

$$q\rho\, d\rho\, d\varphi = \sum(\boldsymbol{v}_1,\ \boldsymbol{v}_2,\ \boldsymbol{e})\, d\Omega$$

($d\Omega$ — элемент телесного угла для направления вектора $\boldsymbol{e}$), получим из (68.38) уравнение

$$\frac{\partial f(\boldsymbol{v}_1,\ t)}{\partial t} = \int d^3v_2\, d\Omega\, \Sigma(\boldsymbol{v}_1, \boldsymbol{v}_2, \boldsymbol{e})\,(\tilde{f}\tilde{f}' - ff'), \qquad (68.39)$$

точно совпадающее (для пространственно однородной системы в отсутствии внешнего поля) с уравнением Больцмана (67.22).

Если отказаться от условия пространственной однородности и считать функцию $f$ зависящей также от координат, то, как показал Боголюбов, возникает уравнение, несколько отличающееся от уравнения Больцмана.

## § 69. Законы сохранения и закон возрастания энтропии

Кинетическое уравнение Больцмана позволяет вывести ряд важных следствий, касающихся изменения в пространстве и во времени средних значений физических величин. Пусть имеется некоторая физическая величина $\psi$, ассоциированная с молекулой, которую мы будем считать функцией точки в $\mu$-пространстве и времени $\psi = \psi(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}, t)$. Найдем значение $\psi$, усредненное по скоростям. По определению,

$$\overline{\psi(\boldsymbol{r}, t)} = \frac{\int \psi(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}, t) f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}, t)\, d^3v}{\int f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}, t)\, d^3v},$$

или

$$\rho(\boldsymbol{r}, t)\,\overline{\psi(\boldsymbol{r}, t)} = \int \psi(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}, t)\, f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}, t)\, d^3v, \qquad (69.1)$$

где $\rho(\boldsymbol{r}, t) = \int f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}, t)\, d^3v$ — пространственная плотность числа частиц. Воспользуемся уравнением Больцмана в форме (67.9)

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k}(fv_k) + \frac{\partial}{\partial v_k}(fw_k) = \iiint P(\boldsymbol{v}, \boldsymbol{v}' \mid \tilde{\boldsymbol{v}}, \tilde{\boldsymbol{v}}')\,(\tilde{f}\tilde{f}' - ff')\, d^3v'\, d^3\tilde{v}\, d^3\tilde{v}'. \qquad (67.9)$$

Умножим обе части этого уравнения на $\psi(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}, t)$ и проинтегрируем по $v$. Преобразуем при этом левую часть полученного уравнения следующим образом:

$$\int \psi\left[\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k}(fv_k) + \frac{\partial}{\partial v_k}(fw_k)\right] d^3v = \int \left\{\frac{\partial}{\partial t}(f\psi) + \frac{\partial}{\partial x_k}(fv_k\psi) + \frac{\partial}{\partial v_k}(fw_k\psi) - f\left[\frac{\partial \psi}{\partial t} + v_k\frac{\partial \psi}{\partial x_k} + w_k\frac{\partial \psi}{\partial v_k}\right]\right\} d^3v. \qquad (69.2)$$

Третье слагаемое в этом выражении может быть преобразовано с помощью теоремы Гаусса в поверхностный интеграл

$$\oiint f\psi w_k \, d\sigma_k$$

($d\sigma$ — ориентированный элемент площади поверхности в $v$-пространстве) и исчезает при интегрировании по всему пространству скоростей ($f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}, t) \to 0$, когда $v \to \infty$).

В первых двух слагаемых символы производных $\partial/\partial t$ и $\partial/\partial x_k$ можно вынести за знак интеграла и всю левую часть (69.2) можно записать в виде

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\overline{\psi}) + \frac{\partial}{\partial x_k}(\rho\overline{\psi v_k}) - \int f\left[\frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k}(\psi v_k) + \frac{\partial}{\partial v_k}(\psi w_k)\right] d^3v. \quad (69.3)$$

Перейдем к преобразованию правой части уравнения, полученного из (67.9) умножением на $\psi(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}, t)$ и интегрированием по $\boldsymbol{v}$:

$$\int\int\int\int P(\boldsymbol{v}, \boldsymbol{v}' \mid \tilde{\boldsymbol{v}}, \tilde{\boldsymbol{v}}')(\tilde{f}\tilde{f}' - ff')\psi(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}, t)\, d^3v\, d^3v'\, d^3\tilde{v}\, d^3\tilde{v}'. \quad (69.4)$$

Изменим обозначения переменных интегрирования в этом выражении тремя способами:

1) $\boldsymbol{v} \to \boldsymbol{v}'$, $\boldsymbol{v}' \to \boldsymbol{v}$, $\tilde{\boldsymbol{v}} \to \tilde{\boldsymbol{v}}$, $\tilde{\boldsymbol{v}}' \to \tilde{\boldsymbol{v}}'$;

2) $\boldsymbol{v} \to \tilde{\boldsymbol{v}}$, $\tilde{\boldsymbol{v}} \to \boldsymbol{v}$, $\boldsymbol{v}' \to \tilde{\boldsymbol{v}}'$, $\tilde{\boldsymbol{v}}' \to \boldsymbol{v}'$;

3) $\boldsymbol{v} \to \tilde{\boldsymbol{v}}'$, $\tilde{\boldsymbol{v}}' \to \boldsymbol{v}$, $\boldsymbol{v}' \to \tilde{\boldsymbol{v}}$, $\tilde{\boldsymbol{v}} \to \boldsymbol{v}'$.

Представим (69.4) в виде суммы четырех полученных выражений, деленной на четыре. Учитывая свойства симметрии $P(\boldsymbol{v}, \boldsymbol{v}' \mid \tilde{\boldsymbol{v}}, \tilde{\boldsymbol{v}}')$ (формулы (67.8) и (67.10)), получим вместо (69.4)

$$\frac{1}{4}\int\int\int\int P(\boldsymbol{v}, \boldsymbol{v}' \mid \tilde{\boldsymbol{v}}, \tilde{\boldsymbol{v}}')(\tilde{f}\tilde{f}' - ff') \times$$
$$\times (\psi + \psi' - \tilde{\psi} - \tilde{\psi}')\, d^3v\, d^3v'\, d^3\tilde{v}\, d^3\tilde{v}', \quad (69.5)$$

где

$$\psi \equiv \psi(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}, t), \quad \psi' = \psi(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}', t), \quad \tilde{\psi} = \psi(\boldsymbol{r}, \tilde{\boldsymbol{v}}, t), \quad \tilde{\psi}' = \psi(\boldsymbol{r}, \tilde{\boldsymbol{v}}', t).$$

Окончательно получаем с помощью формул (69.3) и (69.5) соотношение

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\psi) + \frac{\partial}{\partial x_k}(\rho\overline{\psi v_k}) - \int f\left[\frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k}(\psi v_k) + \frac{\partial}{\partial v_k}(\psi w_k)\right] d^3v =$$
$$= \frac{1}{4}\int\int\int\int P(\boldsymbol{v}, \boldsymbol{v}' \mid \tilde{\boldsymbol{v}}, \tilde{\boldsymbol{v}}')(\tilde{f}\tilde{f}' - ff') \times$$
$$\times (\psi + \psi' - \tilde{\psi} - \tilde{\psi}')\, d^3v\, d^3v'\, d^3\tilde{v}\, d^3\tilde{v}'. \quad (69.6)$$

Рассмотрим теперь частные случаи: $\psi = 1$, $\psi = v_i$, $\psi = v^2$. Во всех этих случаях правая часть уравнения (69.6) обращается

в нуль — в первом случае тривиальным образом, во втором и в третьем случае — в силу законов сохранения импульса и энергии при ударе. В левой части (69.6) имеем

при $\psi = 1$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k}(\rho \bar{v}_k) = 0, \tag{69.7}$$

при $\psi = v_i$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \bar{v}_i) + \frac{\partial}{\partial x_k}(\rho \overline{v_i v_k}) = \rho w_i, \tag{69.8}$$

при $\psi = v^2$

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\rho \frac{\overline{v^2}}{2}\right) + \frac{\partial}{\partial x_k}\left(\rho \frac{\overline{v^2 v_k}}{2}\right) = \rho \bar{v}_k w_k. \tag{69.9}$$

Нетрудно установить физический смысл соотношений (69.7), (69.8), (69.9). Будем считать для простоты массу молекул газа равной единице, так что $\rho$ представляет собой среднюю плотность газа, а величины $\rho\bar{v}_k$, $\rho\overline{v_i v_k}$, $\rho\overline{v^2}/2$, $\rho\overline{v^2 v_k}/2$, $\rho w_k$, $\rho \bar{v}_k w_k$ — средний импульс, среднюю проекцию потока импульса, среднюю кинетическую энергию, среднее значение проекции потока кинетической энергии, силу и среднюю мощность силы, соответственно, отнесенные к единице объема газа. Тогда уравнение (69.7) представляет собой уравнение непрерывности для плотности и выражает закон сохранения массы. Интегрируя (69.7) по некоторому объему $V$ и пользуясь теоремой Гаусса, находим

$$\frac{d}{dt}\left(\iiint \rho \, d^3r\right) = -\oiint \rho v_n \, d\sigma_n. \tag{69.10}$$

Это уравнение выражает тот факт, что изменение количества вещества в объеме $V$ за единицу времени равно количеству вещества, вытекающего или втекающего за то же время через границу этого объема.

Уравнение (69.8) представляет собой закон изменения импульса. Интегрируя по объему $V$ и пользуясь теоремой Гаусса, имеем уравнение

$$\frac{d}{dt}\left(\iiint \rho \bar{v}_i \, d^3r\right) = -\oiint \rho \overline{v_i v_n} \, d\sigma_n + \iiint \rho w_i \, d^3r, \tag{69.11}$$

которое показывает, что изменение импульса в объеме $V$ происходит за счет втекания или вытекания импульса через границу объема $V$ (вместе с потоком газа) и за счет действия на частицы газа силы $F_i = \rho w_i$. Таким образом, (69.11) представляет собой запись второго закона Ньютона.

Наконец, уравнение (69.9) представляет собой закон изменения кинетической энергии газа. Имеем, интегрируя это равенство по объему и пользуясь теоремой Гаусса,

$$\frac{d}{dt}\left(\iiint \rho \frac{\overline{v^2}}{2} \, d^3r\right) = -\oiint \frac{\rho \overline{v^2 v_n}}{2} \, d\sigma_n + \iiint \rho w_k \bar{v}_k \, d^3r. \tag{69.12}$$

Изменение кинетической энергии в объеме $V$ происходит за счет ее втекания или вытекания через границы объема $V$ (вместе с потоком газа) и за счет работы внешних сил.

Воспользуемся теперь кинетическим уравнением для доказательства теоремы о возрастании энтропии при переходе из неравновесного в равновесное состояние. (Эта теорема, доказанная Л. Больцманом, носит название $H$-теоремы, так как Больцман вводил вместо энтропии величину $H$, отличающуюся от энтропии только знаком.)

Доказательство этой теоремы также основано на формуле (69.6), но при ином выборе величины $\psi(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}, t)$. Каждой частице газа мы можем сопоставить в качестве величины $\psi(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}, t)$ ее индивидуальные характеристики: массу $m$, количество движения $m\boldsymbol{v}$ и кинетическую энергию $mv^2/2$ частицы, не зависящие от состояния остальных частиц. Когда мы переходим к описанию газа как целого, этим величинам сопоставляются макроскопические характеристики, меняющиеся со временем и от точки к точке: плотность массы $\rho(\boldsymbol{r}, t)$, плотность импульса $\rho\bar{\boldsymbol{v}}$ и плотность кинетической энергии $\rho\bar{v}^2/2$.

Чрезвычайно важно, однако, что мы можем сопоставить каждой частице в качестве величины $\psi(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}, t)$ функцию, зависящую не только от скорости этой частицы, но и от ее положения в пространстве $\boldsymbol{r}$ и момента времени $t$. Более того, $\psi(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}, t)$ может содержать информацию не только о состоянии данной частицы, но и (косвенным образом) о состоянии газа в целом, если оно зависит от координат, скоростей и времени посредством функции распределения $f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}, t)$, т. е. $\psi(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}, t) = F(f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}, t))$. Как мы видели, и в этом более общем случае для изменения в пространстве и времени функции $\rho\bar{\psi}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}, t)$ и ее потока $\rho\bar{\boldsymbol{v}\psi}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}, t)$ и получается уравнение (69.6).

Покажем теперь, что если сопоставить каждой частице в качестве величины $\psi(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}, t)$ функцию $-\ln f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}, t)$, то она (с точностью до постоянного множителя) представляет собой «энтропию» частицы. Это следует немедленно из формулы (47.8):

$$S = -k \sum_{N, V, i} \frac{n}{L} \ln \frac{n}{L}.$$

Полагая в этой формуле $N$ и $V$ фиксированными, заменяя вероятности $n/L$ через функцию распределения $f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}, t)$ и переходя от суммирования по $i$ к интегрированию по $\mu$-пространству, получаем

$$S = -A \int f \ln f \, d^3v \, d^3r, \tag{69.13}$$

где $A$ — постоянная ($A = km^3/h^3$).

Отсюда для пространственной плотности энтропии имеем

$$\rho s = -A \int f \ln f \, d^3v = -A\rho \overline{\ln f} \tag{69.14}$$

и для плотности потока энтропии

$$\rho\overline{\boldsymbol{v}s} = -A\int f\,\boldsymbol{v}\ln f\,d^3v = -A\rho\overline{\boldsymbol{v}\ln f}. \qquad (69.15)$$

Из этих формул видно, что мы можем рассматривать выражение $-A\ln f$ как энтропию одной частицы.

Вернемся теперь к уравнению (69.6) и положим $\psi = -\ln f(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v}, t)$. В этом случае второе слагаемое в левой части в этом уравнении обращается в нуль. Действительно, имеем

$$\int f\left[\frac{\partial}{\partial t} + v_k\frac{\partial}{\partial x_k} + w_k\frac{\partial}{\partial v_k}\right]\ln f\,d^3v = \int\left[\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k}(fv_k) + \frac{\partial}{\partial v_k}(fw_k)\right]d^3v =$$
$$= \int\left[\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k}(fv_k)\right]d^3v = \frac{\partial\rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k}(\rho\overline{v}_k) = 0$$

в силу уравнения непрерывности (69.7). Поэтому уравнение (69.6) может быть записано в виде

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\bar{s}) + \frac{\partial}{\partial x_k}(\rho\overline{sv_k}) =$$
$$= \frac{1}{4}\int\int\int\int P(\boldsymbol{v}, \boldsymbol{v}' \mid \tilde{\boldsymbol{v}}, \tilde{\boldsymbol{v}}')(\tilde{f}\tilde{f}' - ff')\ln\frac{\tilde{f}\tilde{f}'}{ff'}\,d^3v\,d^3v'\,d^3\tilde{v}\,d^3\tilde{v}'. \qquad (69.16)$$

Последнее уравнение имеет вид уравнения непрерывности для плотности энтропии с источниками в правой части

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\bar{s}) + \frac{\partial}{\partial x_k}(\rho\overline{sv_k}) = Q, \qquad (69.17)$$

причем в силу очевидного неравенства $(x-y)\ln(x/y) \geqslant 0$ плотность источников неотрицательна, т. е. $Q \geqslant 0$. Интегрируя (69.17) по некоторому фиксированному объему $V$ и применяя теорему Гаусса, получим

$$\frac{d}{dt}\left(\int\int\int\rho\bar{s}\,d^3r\right) = -\oint\!\!\!\oint\rho\overline{sv_n}\,d\sigma_n + \int\int\int Q\,d^3r. \qquad (69.18)$$

Согласно этому соотношению энтропия объема $V$ газа может изменяться за счет втекания или вытекания энтропии (вместе с молекулами газа) через границы выделенного объема и *увеличиваться* за счет продуцирования энтропии внутри объема источниками энтропии $Q$:

$$Q = \frac{1}{4}\int\int\int\int P(\boldsymbol{v}, \boldsymbol{v}' \mid \tilde{\boldsymbol{v}}, \tilde{\boldsymbol{v}}')(\tilde{f}\tilde{f}' - ff')\ln\frac{\tilde{f}\tilde{f}'}{ff'}\,d^3v\,d^3v'\,d^3\tilde{v}\,d^3\tilde{v}'. \qquad (69.19)$$

В частности, для замкнутой системы энтропия может только увеличиваться или, если имеет место равенство $\tilde{f}\tilde{f}' = ff'$, оставаться постоянной.

Итак, мы получили известный из термодинамики закон возрастания энтропии, причем кинетический вывод этого закона дает нам выражение для источников энтропии (69.19) (см. подробнее § 71).

## § 70*. Локальное распределение Максвелла—Больцмана

Выясним теперь, при каком условии источники энтропии перестают продуцировать энтропию и распределение становится равновесным. Из выражения (69.19) мы видим, что это условие имеет вид

$$\tilde{f}\tilde{f}' = ff'. \tag{70.1}$$

При этом в уравнении Больцмана

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k}(fv_k) + \frac{\partial}{\partial v_k}(fw_k) = \\ = \int\int\int\prod(\tilde{\boldsymbol{v}}, \tilde{\boldsymbol{v}}' \mid \boldsymbol{v}, \boldsymbol{v}')(\tilde{f}\tilde{f}' - ff')\, d^3v'\, d^3\tilde{v}\, d^3\tilde{v}'$$

обращается в нуль правая часть, а, следовательно, и левая

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k}(fv_k) + \frac{\partial}{\partial v_k}(fw_k) = 0. \tag{70.2}$$

Условие (70.1) может быть записано в виде

$$\ln\tilde{f} + \ln\tilde{f}' = \ln f + \ln f'$$

и означает, что по отношению к соударениям величина $\ln f$ есть аддитивный интеграл движения. При парных упругих соударениях существует только пять таких интегралов: три проекции скорости $\xi$, $\eta$, $\zeta$, энергия $\varepsilon = mv^2/2$ и величина, не зависящая от скорости. Можно показать (см., например, [1]), что этими величинами аддитивные интегралы исчерпываются и $\ln f$ может быть только линейной комбинацией этих величин

$$f = e^{a + b_i v_i + cv^2}$$

(по повторяющимся индексам подразумевается суммирование). Для наших целей удобно записать это выражение следующим образом:

$$f = e^{\alpha - \beta\frac{m}{2}(v_i - u_i)^2}. \tag{70.3}$$

В таком виде это распределение можно интерпретировать как распределение Максвелла со средними значениями проекций скорости $\overline{v_i} = u_i$. Величины $\alpha$, $\beta$ и $u_i$ в (70.3) представляют собой в общем случае функции координат и времени (так как при «мгновенных» соударениях координаты не испытывают скачкообразных изменений, в отличие от скорости и энергии). Поэтому в каждой точке пространства существует своя локальная средняя скорость (скорость потока газа), изменяющаяся, в общем случае, с течением времени. Выражение (70.3) должно удовлетворять, кроме того, уравнению (70.2). Подставляя выражение $f$ в (70.2) и приравнивая в получен-

ной формуле нулю коэффициенты при $v_k v_i^2$, $v_k v_i$, $v_k$ и слагаемые, не содержащие $v_k$, получим после некоторых преобразований уравнения

$$\frac{\partial \beta}{\partial x_k} = 0, \tag{70.4}$$

$$\frac{\dot{\beta}}{\beta}\,\delta_{ik} = \frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i}, \tag{70.5}$$

$$F_k = m\left(\dot{u}_k + \frac{\dot{\beta}}{\beta}\,u_k\right) + \frac{1}{\beta}\,\frac{\partial}{\partial x_k}\left(a - \beta\,\frac{m}{2}\,u_i^2\right), \tag{70.6}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(a - \beta\,\frac{mu^2}{2}\right) + \beta u_k F_k = 0. \tag{70.7}$$

Первое из этих уравнений показывает, что величина $\beta$ или температура в формуле локального распределения Максвелла (70.3) имеет одно и то же значение во всех точках пространства, но может меняться со временем.

Уравнение (70.5) определяет поле локальных скоростей потока газа. Общее решение его имеет вид

$$\boldsymbol{u} = \frac{\dot{\beta}}{2\beta}\,\boldsymbol{r} + [\boldsymbol{\omega r}] + \boldsymbol{u}_{tr}(t). \tag{70.8}$$

Выражение (70.8) удовлетворяет уравнению (70.5) при $\boldsymbol{\omega}$, не зависящей от координат, но зависящей произвольным образом от времени. Покажем, что если поле, в котором находится газ, потенциально, т. е. $\boldsymbol{F} = -\operatorname{grad} \mathcal{U}(\boldsymbol{r})$, то угловая скорость $\boldsymbol{\omega}$ должна меняться со временем пропорционально температуре, $\boldsymbol{\omega}(t)\,\beta(t) = \text{const}$. Уравнение (70.6) для потенциального поля может быть записано в виде

$$\frac{\partial}{\partial t}(\beta \boldsymbol{u}) = -\frac{1}{m}\operatorname{grad}\left[a - \beta\,\frac{mu^2}{2} + \beta\mathcal{U}(\boldsymbol{r})\right]. \tag{70.9}$$

Отсюда следует с учетом (70.8)

$$\operatorname{rot}\frac{\partial}{\partial t}(\beta \boldsymbol{u}) = \operatorname{rot}\left\{\frac{\partial}{\partial t}(\beta[\boldsymbol{\omega r}])\right\} = 2\,\frac{\partial}{\partial t}(\beta\boldsymbol{\omega}), \qquad \text{откуда } \beta\boldsymbol{\omega} = \text{const}.$$

Таким образом, макроскопическое движение газа, в общем случае, представляет собой суперпозицию радиального расширения (сжатия) со скоростью $\dot{\beta}r/2\beta$, плоского вращения с угловой скоростью $\boldsymbol{\omega}(t)$, одинаковой во всех точках и меняющейся пропорционально температуре, и поступательного движения со скоростью $\boldsymbol{u}_{tr}(t)$.

Уравнения (70.6) и (70.7) накладывают некоторые ограничения на характер силового поля $\boldsymbol{F} = -\operatorname{grad}\mathcal{U}(r)$ и на зависимость от времени величин $a$ и $\boldsymbol{u}$. Покажем, что для весьма широкого класса потенциалов, обладающих тем свойством, что их разложение по степеням координат $x_i$ содержит члены третьей степени и выше (наряду, быть может, и с более низкими степенями), имеют место соотношения $\omega = 0$, $\beta = \text{const}$ и $a = \text{const}\; e^{-\beta\mathcal{U}(r)}$. Таким образом, для таких потенциалов формула (70.3) принимает вид обычного распределения Максвелла—

Больцмана с постоянным модулем $\beta$ и средней скоростью $\overline{\boldsymbol{v}}$, равной нулю:

$$f = \text{const}\, e^{-\beta\left[\frac{mv^2}{2} + \mathcal{U}(\boldsymbol{r})\right]}.$$

Действительно, из (70.9) и (70.8) имеем

$$\operatorname{grad}\left[a - \beta\frac{mu^2}{2} + \beta\mathcal{U}(\boldsymbol{r})\right] = -m\frac{\partial}{\partial t}(\beta\boldsymbol{u}) = -m\left[\frac{\ddot{\beta}}{2}\boldsymbol{r} + \frac{\partial}{\partial t}(\beta\boldsymbol{u}_{tr}(t))\right].$$

Вычислим криволинейный интеграл от левой и правой частей в пределах от начала координат до точки с радиус-вектором $\boldsymbol{r}$

$$a - \beta\frac{mu^2}{2} + \beta\mathcal{U}(\boldsymbol{r}) = a_0 - \beta\frac{mu_0^2}{2} + \beta\mathcal{U}(0) - m\left[\frac{\ddot{\beta}}{4}r^2 + \frac{\partial}{\partial t}(\beta\boldsymbol{u}_{tr}(t))\boldsymbol{r}\right]. \qquad (70.10)$$

Дифференцируя выражение $a - \beta mu^2/2$ по времени и подставляя в (70.7), получим

$$\frac{\partial}{\partial t}\left[a_0 - \beta\frac{mu_0^2}{2}\right] - \dot{\beta}(\mathcal{U}(\boldsymbol{r}) - \mathcal{U}(0)) - \beta\boldsymbol{u}\operatorname{grad}\mathcal{U}(\boldsymbol{r}) = m\left[\frac{\dddot{\beta}}{4}r^2 + \frac{\partial^2}{\partial t^2}(\beta\boldsymbol{u}_{tr}(t))\boldsymbol{r}\right],$$

где $\boldsymbol{u}$ должно быть выражено по формуле (70.8) через $\beta$, $\dot{\beta}$, $\boldsymbol{\omega}$ и $\boldsymbol{u}_{tr}$. Если подставить в левую часть этого уравнения разложение $\mathcal{U}(\boldsymbol{r}) - \mathcal{U}(0)$, то члены вида $x_i\ x_k\ x_l$, содержащие третьи степени $x_i$, будут присутствовать только в левой части. Приравнивая коэффициенты при них нулю, мы получим десять линейных однородных уравнений для семи неизвестных величин $\dot{\beta}/\beta$, $\boldsymbol{\omega}$, $\boldsymbol{u}_{tr}$. Такая система имеет только нулевые решения, и мы получаем $\dot{\beta} = 0$, $\beta = \text{const}$, $\boldsymbol{\omega} = 0$, $\boldsymbol{u}_{tr} = 0$. Отсюда согласно (70.8) следует $u = 0$ и согласно (70.10)

$$a = a_0 + \beta\mathcal{U}(0) - \beta\mathcal{U}(\boldsymbol{r}) = \text{const} - \beta\mathcal{U}(\boldsymbol{r}).$$

Заметим, что к рассмотренному классу потенциалов относятся все потенциалы, достаточно быстро возрастающие при удалении от точки $\boldsymbol{r} = 0$, и, в частности, потенциал поля стенок сосуда. Однако наряду с этим есть важные частные случаи силовых полей, для которых доказанная теорема неверна и справедливо локальное распределение Максвелла (70.3). К ним относятся, например, постоянное поле $\mathcal{U} = \text{const}$, однородное поле $\mathcal{U}(z) = kz$, осцилляторный потенциал $\mathcal{U}(\boldsymbol{r}) = (k_1x^2 + k_2y^2 + k_3z^2)/2$.

Представим скорость $\boldsymbol{v}_i$ в виде суммы двух слагаемых

$$\boldsymbol{v}_i = \boldsymbol{u}_i + \boldsymbol{c}_i, \qquad (70.11)$$

где, по определению,

$$\overline{\boldsymbol{v}}_i = \boldsymbol{u}_i, \qquad \overline{\boldsymbol{c}}_i = 0. \qquad (70.12)$$

С точки зрения механики, естественно интерпретировать $u_i$ как скорость центра инерции малого объема газа, а $c_i$ — как относительную скорость его молекул. В статистической физике мы будем интерпретировать $u_i$ как локальную скорость макроскопического движения среды, а $c_i$ — как скорость хаотического (теплового) движения молекул. При этом равновесное распределение (70.3) принимает вид

$$f = e^{a - \frac{mc_i^2}{2kT}}. \qquad (70.13)$$

Заметим, что согласно последним формулам равновесное распределение молекул по скоростям (тепловым) всегда является сферически симметричным в пространстве скоростей ($f$ зависит только от $c_i^2$).

## § 71*. Уравнения газовой динамики

Покажем, каким образом кинетическое уравнение Больцмана позволяет весьма общим образом получить уравнения классической газовой динамики. Мы будем исходить из формул, полученных нами в § 69:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k}(\rho \bar{v}_k) = 0, \tag{71.1}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \bar{v}_i) + \frac{\partial}{\partial x_k}(\rho \overline{v_i v_k}) = \rho w_i = F_i, \tag{71.2}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\rho \frac{\overline{v^2}}{2}\right) + \frac{\partial}{\partial x_k}\left(\rho \frac{\overline{v^2 v_k}}{2}\right) = \rho \bar{v}_k w_k = \bar{v}_k F_k, \tag{71.3}$$

описывающих изменение плотности газа, плотности импульса и плотности энергии. Воспользуемся разложением скорости молекулы на локальную скорость потока $u_i$ и хаотичную (тепловую) скорость $c_i$, введенным в предыдущем параграфе, и вычислим плотность потоков массы импульса и энергии, входящих в уравнения (71.1)—(71.3). Имеем

$$\rho \bar{v}_i = \rho u_i, \tag{71.4}$$

$$\rho \overline{v_i v_k} = \rho u_i u_k + \rho \overline{c_i c_k}, \tag{71.5}$$

$$\frac{\rho \overline{v^2 v_i}}{2} = \frac{\rho}{2}\overline{(u^2 + c^2 + 2u_k c_k)(u_i + c_i)} =$$

$$= \frac{\rho}{2}(u^2 + \overline{c^2})\, u_i + \frac{\rho}{2}(\overline{c^2 c_i} + 2u_k \overline{c_i c_k}). \tag{71.6}$$

Введем обозначения

$$\rho \overline{c_i c_k} = P\delta_{ik} - \Pi_{ik}, \tag{71.7}$$

$$\frac{1}{2}\rho \overline{c^2 c_i} = L_i, \tag{71.8}$$

где $P$ — давление газа, а смысл величин $\Pi_{ik}$, $L_i$ будет установлен в дальнейшем. Так как в равновесном состоянии функция распределения $f_0$ зависит только от $c^2$, находим

$$\rho \overline{c^2 c_i} = \int f_0(c^2)\, c^2 c_i\, d^3c = 0$$

(в силу нечетности подынтегральной функции) и

$$\rho \overline{c_i c_k} = \frac{1}{3}\rho \overline{c^2}\delta_{ik} = P\delta_{ik}$$

(согласно известной формуле элементарной кинетической теории газов $P = \rho\overline{c^2}/3$). Вследствие этого в равновесном состоянии тензор

$\Pi_{ik}$ и вектор $L_i$ обращаются в нуль. Заметим, что, по определению, тензор $\Pi_{ik}$ симметричен: $\Pi_{ki} = \Pi_{ik}$, тогда из (71.7) получаем

$$\rho\tilde{U} = \frac{\overline{\rho c^2}}{2} = \frac{3}{2}P - \frac{1}{2}\Pi, \tag{71.9}$$

$$\Pi = \mathrm{Sp}\,\Pi_{ik} = \Pi_{ii}, \tag{71.10}$$

где $\tilde{U}$ — внутренняя энергия единицы объема. С учетом обозначений (71.7) и (71.8) формулы (71.5) и (71.6) дают

$$\rho\overline{v_i v_k} = \rho u_i u_k + P\delta_{ik} - \Pi_{ik}, \tag{71.11}$$

$$\rho\frac{\overline{v^2}}{2} = \frac{\rho u^2}{2} + \rho\tilde{U} \tag{71.12}$$

$$\frac{\rho\overline{v^2 v_i}}{2} = \frac{\rho u^2 u_i}{2} + Pu_i + \rho\tilde{U}u_i + L_i - \Pi_{ik}u_k. \tag{71.13}$$

Уравнения (71.1), (71.2), (71.3) принимают теперь вид

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k}(\rho u_k) = 0, \tag{71.14}$$

$$\frac{\partial(\rho u_i)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k}(\rho u_i u_k) = F_i - \frac{\partial P}{\partial x_i} + \frac{\partial\Pi_{ik}}{\partial x_k}, \tag{71.15}$$

$$\left\{\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\rho u^2}{2}\right) + \frac{\partial}{\partial x_k}\left(\rho\frac{u^2 u_i}{2}\right)\right\} + \left\{\frac{\partial}{\partial t}(\rho\tilde{U}) + \frac{\partial}{\partial x_k}(\rho\tilde{U}u_k)\right\} =$$
$$= F_k u_k - \frac{\partial}{\partial x_i}(L_i - \Pi_{ik}u_k) - \frac{\partial}{\partial x_i}(Pu_i). \tag{71.16}$$

Первое из этих уравнений представляет собой хорошо известное уравнение непрерывности, выражающее закон сохранения вещества (массы).

Уравнение непрерывности открывает возможность важного преобразования. Пусть имеется некоторая величина $A$, зависящая от координат и времени. Вычислим ее полную производную по времени, изображающую полное изменение величины $A$ со временем, как вследствие изменения $A$ в данной точке пространства $\partial A/\partial t$, так и вследствие изменения с течением времени координат $x_i$:

$$\frac{\partial A}{\partial t} + \frac{\partial A}{\partial x_i}\frac{dx_i}{dt} = \frac{\partial A}{\partial t} + \frac{\partial A}{\partial x_i}u_i.$$

Преобразуем это соотношение, умножив обе части предварительно на $\rho$, следующим образом:

$$\rho\left(\frac{\partial A}{\partial t} + \frac{\partial A}{\partial x_i}u_i\right) = \frac{\partial}{\partial t}(A\rho) + \frac{\partial}{\partial x_i}(A\rho u_i) - A\left(\frac{\partial\rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i)\right).$$

Так как последнее слагаемое в правой части тождественно равно нулю, вследствие уравнения непрерывности имеем

$$\rho\left(\frac{\partial A}{\partial t} + \frac{\partial A}{\partial x_i}u_i\right) = \frac{\partial}{\partial t}(A\rho) + \frac{\partial}{\partial x_i}(A\rho u_i). \tag{71.17}$$

(Заметим, что этот прием, базирующийся на законе сохранения вещества, чрезвычайно напоминает возможность вынесения или внесения массы под знак производной по времени $m\frac{d\ldots}{dt}=\frac{d}{dt}(m\ldots)$ в уравнениях механики Ньютона, основанную на постоянстве массы.)

Уравнение (71.15) представляет собой запись II закона Ньютона для единицы объема газа. Проинтегрируем обе части этого уравнения по некоторому фиксированному объему $V$ и воспользуемся теоремой Гаусса. Получим

$$\frac{d}{dt}\left(\int\int\int \rho u_i\, d^3r\right)+\oint\!\!\oint \rho u_i u_k\, d\sigma_k = \int\int\int \bar{F}_i\, d^3r+\oint\!\!\oint (\Pi_{ik}-P\delta_{ik})\, d\sigma_k. \qquad (71.18)$$

В левой части этого выражения стоит изменение импульса в объеме $V$ за 1 *сек*, происходящее как вследствие изменения импульса в фиксированной точке (первое слагаемое), так и вследствие движения частиц газа (второе слагаемое — поток импульса через границу объема $V$).

Выражение, стоящее в правой части (71.18), представляет собой сумму всех сил, действующих на выделенный объем. Эти силы складываются из внешней объемной силы $F_i$ (например, гравитационная сила) и поверхностной силы ($\Pi_{ik}-P\delta_{ik}$). В равновесном состоянии $\Pi_{ik}=0$, и поверхностная сила перпендикулярна площадке $d\sigma$ и равна $-P\,d\sigma$.

В неравновесном состоянии на элемент площади $d\sigma$ действует дополнительно сила $dF_i=\Pi_{ik}d\sigma_k$, имеющая касательные проекции (слагаемые с $i\neq k$). Эти проекции изображают, очевидно, силу вязкого трения. Для того чтобы их явно выделить, удобно представить тензор $\Pi_{ik}$ в виде суммы двух слагаемых:

$$\Pi_{ik}=\Pi'_{ik}+\Pi''_{ik}, \qquad (71.19)$$

где $\Pi'_{ik}$ — бесследная часть тензора вязкости

$$\Pi'_{ik}=M_{ik}-\frac{1}{3}M\delta_{ik}, \qquad \mathrm{Sp}\,\Pi'_{ik}=0$$
$$(M=\mathrm{Sp}\,M_{ik}=M_{ii}), \qquad (71.20а)$$

а $\Pi''_{ik}$ — диагональная его часть

$$\Pi''_{ik}=N\delta_{ik}. \qquad (71.20б)$$

Тогда сила $dF'_i=\Pi'_{ik}d\sigma_k$ в среднем представляет собой касательную к поверхности силу вязкого трения. Действительно, если усреднить скалярное произведение $dF'_in_i$ по всевозможным ориентациям

нормали $n_i$ к площадке $d\sigma$, получим в силу формулы $\overline{n_i n_k} = {}^1/_3\delta_{ik}$

$$\overline{dF_i' n_i} = \left(M_{ik} - \frac{1}{3} M\delta_{ik}\right)\overline{n_i n_k}\, d\sigma = \frac{1}{3} M_{ik}\delta_{ik} - \frac{1}{9} M\delta_{ii} = 0.$$

Слагаемое же

$$dF_i'' = \Pi_{ik}'' \, d\sigma_k = N \, d\sigma_i$$

дает неравновесное добавочное давление $\Delta P = N$.

В равновесном состоянии уравнение (71.15) представляет собой известное уравнение Эйлера

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho u_i) + \frac{\partial}{\partial x_k}(\rho u_i u_k) + \frac{\partial P}{\partial x_i} = F_i \tag{71.21}$$

для сжимаемого газа, если в качестве второго уравнения мы присоединяем к нему уравнение непрерывности в общей форме, или для несжимаемой жидкости, если мы полагаем $\rho = \text{const}$, $\partial u_i/\partial x_i = 0$ (условие несжимаемости). (В дальнейшем мы для краткости везде говорим о газе, хотя все полученные уравнения описывают в некотором приближении и движение жидкостей.)

В неравновесном состоянии необходимо учитывать силы вязкого трения. В первом приближении компоненты тензора $\Pi_{ik}'$ должны быть пропорциональны компонентам градиента проекций скорости, так как вязкое трение соседних слоев возникает в том случае, если скорости направленного движения в этих слоях различны. Учитывая условие симметрии тензора $\Pi_{ik}'$ и разбивая вновь тензор $\Pi_{ik}'$ на бесследную и диагональную части, имеем

$$\Pi_{ik}' = \alpha\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} - \frac{2}{3}\frac{\partial u_l}{\partial x_l}\delta_{ik}\right), \tag{71.22}$$

$$\Pi_{ik}'' = \eta \frac{\partial u_l}{\partial x_l}\delta_{ik}, \tag{71.23}$$

где величины $\alpha$ и $\eta$ называются сдвиговым и объемным коэффициентом вязкости соответственно и зависят от свойств газа. В этом приближении уравнение (71.15) запишется для вязкого сжимаемого газа в виде

$$\frac{\partial(\rho u_i)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k}(\rho u_i u_k) + \frac{\partial P}{\partial x_i} - \alpha\frac{\partial^2 u_i}{\partial x_k^2} - \left(\eta + \frac{1}{3}\alpha\right)\frac{\partial^2 u_k}{\partial x_i \partial x_k} = F_i, \tag{71.24}$$

а для вязкой и несжимаемой жидкости в виде

$$\frac{\partial(\rho u_i)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u_i u_k)}{\partial x_k} + \frac{\partial P}{\partial x_i} - \alpha\frac{\partial^2 u_i}{\partial x_k^2} = F_i. \tag{71.25}$$

Уравнения (71.24) и (71.25) носят название *уравнений Навье — Стокса*.

Таким образом, мы пришли к важнейшему выводу: *в равновесном (в термодинамическом смысле слова) состоянии все газы являются невязкими* (хотя мы можем считать газ сжимаемым или несжимаемым в зависимости от того, можно ли считать в данной конкретной задаче величину $\partial u_i/\partial x_i$ равной нулю или нет). Наоборот, *в неравновесном состоянии все газы являются вязкими,* причем отличие от нуля тензора $\Pi_{ik}$ приводит к двум следствиям: к появлению добавочного (неравновесного) давления, определяемого диагональной частью тензора $\Pi_{ik}$, и к появлению сил вязкого трения, определяемых бесследной частью тензора $\Pi_{ik}$.

Обратимся теперь к уравнению (71.16). Нетрудно видеть, что оно описывает изменение энергии с течением времени. Интегрируя обе части по некоторому фиксированному объему и пользуясь теоремой Гаусса, получим

$$\frac{d}{dt}\left(\int\int\int\left(\frac{\rho u^2}{2}+\rho\tilde{U}\right)d^3r\right)+\oint\!\!\oint\left(\frac{\rho u^2}{2}+\rho\tilde{U}\right)u_k\,d\sigma_k=$$
$$=\int\int\int F_iu_i\,d^3r+\oint\!\!\oint(\Pi_{ik}-P\delta_{ik})\,u_k\,d\sigma_i-\oint\!\!\oint L_i\,d\sigma_i. \quad (71.26)$$

В левой части этого уравнения стоит полное изменение энергии, заключенной в объеме $V$, за единицу времени. Эта энергия состоит из двух частей — кинетическая энергия $\rho u^2/2$ и внутренняя энергия $\rho\tilde{U}$. Первое слагаемое в правой части (71.26) представляет собой работу внешних (объемных) сил, а второе — работу поверхностных сил, включающую работу сил давления (равновесного $P$ и неравновесного $\Pi = \mathrm{Sp}\,\Pi_{ik}$) и работу сил вязкого трения; последнее слагаемое по своей математической структуре есть поток вектора $L_i$ через граничную поверхность. Оно обусловливает изменение энергии в объеме $V$ даже при отсутствии внешних сил и сил вязкого трения. Таким образом, можно интерпретировать это слагаемое как поток тепла, втекающий или вытекающий через границу объема $V$ за 1 *сек* вследствие теплопроводности, а сам вектор $L_i$ как вектор плотности потока тепла.

*Теплопроводность, как мы видели, существует только в неравновесном состоянии.* Это согласуется с эмпирическими фактами — для существования потока тепла необходимо существование градиента температуры. В первом приближении компоненты вектора $L_i$ должны быть пропорциональны проекциям вектора градиента температуры

$$L_i=-\varkappa\frac{\partial T}{\partial x_i}, \quad (71.27)$$

где $\varkappa > 0$ — коэффициент теплопроводности, зависящий от свойств жидкости.

Уравнение (71.26) можно также записать в таком виде, чтобы в правой части остались, кроме внешней силы, только величины

$\Pi_{ik}$ и $L_i$, обращающиеся в нуль в равновесном состоянии. Перенося $\oiint Pu_i\,d\sigma_i$ в левую часть, получим

$$\frac{d}{dt}\left(\iiint\left(\frac{\rho u^2}{2}+\rho\tilde{U}\right)d^3r+\oiint\left(\frac{\rho u^2}{2}+\rho\tilde{U}+P\right)u_i\,d\sigma_i\right)=$$
$$=\iiint F_iu_i\,d^3r+\oiint\Pi_{ik}u_k\,d\sigma_i-\oiint L_i\,d\sigma_i. \qquad (71.28)$$

Обратим внимание на то, что второе слагаемое в левой части представляет собой поток теплосодержания единицы объема.

Уравнение (71.15) позволяет вывести закон изменения кинетической энергии единицы объема жидкости. Умножим обе части этого уравнения на $u_i$:

$$u_i\left[\frac{\partial(\rho u_i)}{\partial t}+\frac{\partial(\rho u_iu_k)}{\partial x_k}+\frac{\partial P}{\partial x_i}\right]=F_iu_i+\frac{\partial\Pi_{ik}}{\partial x_k}u_i. \qquad (71.29)$$

Преобразуем два первых слагаемых левой части этого уравнения, пользуясь формулой (71.17)

$$u_i\left[\frac{\partial(\rho u_i)}{\partial t}+\frac{\partial(\rho u_iu_k)}{\partial x_k}\right]=\frac{\partial(\rho u^2)}{\partial t}+\frac{\partial(\rho u^2u_i)}{\partial x_i}-\rho u_i\left(\frac{\partial u_i}{\partial t}+u_k\frac{\partial u_i}{\partial x_k}\right)=$$
$$=\frac{\partial(\rho u^2)}{\partial t}+\frac{\partial(\rho u^2u_i)}{\partial x_i}-u_i\left(\frac{\partial(\rho u_i)}{\partial t}+\frac{\partial(\rho u_iu_k)}{\partial x_k}\right).$$

Отсюда находим

$$u_i\left(\frac{\partial(\rho u_i)}{\partial t}+\frac{\partial(\rho u_iu_k)}{\partial x_k}\right)=\frac{\partial\left(\frac{\rho u^2}{2}\right)}{\partial t}+\frac{\partial\left(\frac{\rho u^2u_i}{2}\right)}{\partial x_i}$$

и, подставляя в (71.29), получаем уравнение

$$\frac{\partial\left(\frac{\rho u^2}{2}\right)}{\partial t}+\frac{\partial\left(\frac{\rho u^2u_i}{2}\right)}{\partial x_i}=F_iu_i+u_i\frac{\partial}{\partial x_k}(\Pi_{ik}-P\delta_{ik}). \qquad (71.30)$$

В правой части этого уравнения, описывающего изменение плотности механической энергии жидкости, фигурирует уже только работа объемных и поверхностных сил. После интегрирования по объему мы находим

$$\frac{d}{dt}\left(\iiint\frac{\rho u^2}{2}d^3r\right)+\oiint\frac{\rho u^2}{2}u_k\,d\sigma_k=$$
$$=\iiint F_iu_i\,d^3r+\oiint(\Pi_{ik}-P\delta_{ik})u_i\,d\sigma_k. \qquad (71.31)$$

Исключим теперь из уравнений (71.30) и (71.16) слагаемые, содержащие механическую энергию жидкости, и выведем уравнение, описывающее изменение внутренней энергии $\rho\tilde{U}$. Вычитая (71.30) из (71.16), получим

$$\frac{\partial(\rho\tilde{U})}{\partial t}+\frac{\partial(\tilde{U}u_k)}{\partial x_k}=-\frac{\partial L_k}{\partial x_k}+(\Pi_{ik}-P\delta_{ik})\frac{\partial u_k}{\partial x_i}. \qquad (71.32)$$

Интегрируя это уравнение по объему, имеем

$$\frac{d}{dt}\left(\int\int\int \rho\tilde{U}\, d^3r\right) + \oint\!\!\oint \rho\tilde{U}u_i\, d\sigma_i = \\ = -\oint\!\!\oint L_i\, d\sigma_i - \int\int\int P\frac{\partial u_i}{\partial x_i}\, d^3r + \int\int\int \Pi_{ik}\frac{\partial u_i}{\partial x_k}\, d^3r. \qquad (71.33)$$

Последнее уравнение показывает, что причинами изменения внутренней энергии в объеме $V$ являются помимо конвекционного потока энергии через границу (второе слагаемое левой части) наличие потока тепла (первое слагаемое в правой части), работа сил давления (второе слагаемое в правой части) и работа вязких сил (третье слагаемое). Вязкость всегда приводит к уменьшению механической и увеличению внутренней энергии, поэтому величина $\Pi_{ik}\,(\partial u_i/\partial x_k)$ должна быть положительной (или равной нулю в равновесном состоянии). Используя формулы (71.22) и (71.23), находим

$$\Pi_{ik}\frac{\partial u_i}{\partial x_k} = \alpha\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i}\right)\frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \left(\eta - \frac{2}{3}\alpha\right)\frac{\partial u_l}{\partial x_l}\delta_{ik}\frac{\partial u_i}{\partial x_k} = \\ = \frac{1}{2}\alpha\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i}\right)^2 + \left(\eta - \frac{2}{3}\alpha\right)\left(\frac{\partial u_l}{\partial x_l}\right)^2.$$

Первое слагаемое в этом выражении неотрицательно, если $\alpha \geqslant 0$, а второе, если $\eta \geqslant {}^2/_3\alpha$. Таким образом, условие неотрицательности выражения $\Pi_{ik}\,(\partial u_i/\partial x_k)$ накладывает известные ограничения на $\alpha$ и $\eta$.

Получим, наконец, чисто термодинамическим путем уравнение, описывающее изменение энтропии. При небольших отклонениях от равновесного состояния мы можем считать, что в каждом физически малом объеме состояние равновесно и только значения параметров, описывающих состояние (температура, плотность, давление, энтропия и т. д.), медленно меняются во времени и от точки к точке.

Это позволяет нам написать для дифференциала энтропии единицы массы жидкости (локальной) обычное термодинамическое выражение

$$d\tilde{S} = \frac{d\tilde{U}}{T} + \frac{P\, d\tilde{V}}{T} = \frac{d\tilde{U}}{T} - \frac{P}{T}\frac{d\rho}{\rho^2}. \qquad (71.34)$$

Возможность такого описания обусловлена тем, что, как мы увидим ниже (формула (71.37)), мощность источников энтропии (нарушающих справедливость соотношения (71.34)), квадратична по градиентам, вследствие чего в первом приближении продуцированием энтропии можно пренебречь. Отсюда имеем

$$\frac{\partial\tilde{S}}{\partial t} = \frac{1}{T}\frac{\partial\tilde{U}}{\partial t} - \frac{P}{T\rho^2}\frac{\partial\rho}{\partial t}$$

и

$$u_k\frac{\partial\tilde{S}}{\partial x_k} = \frac{u_k}{T}\frac{\partial\tilde{U}}{\partial x_k} - \frac{Pu_k}{T\rho^2}\frac{\partial\rho}{\partial x_k}.$$

Складывая эти соотношения, умножая полученное равенство на $\rho$ и пользуясь формулой (71.17), получим

$$\frac{\partial(\rho\tilde{S})}{\partial t}+\frac{\partial(\rho\tilde{S}u_k)}{\partial x_k}=\frac{1}{T}\left[\frac{\partial(\rho\tilde{U})}{\partial t}+\frac{\partial(\rho\tilde{U}u_k)}{\partial x_k}\right]-\frac{P}{T\rho}\left(\frac{\partial\rho}{\partial t}+u_k\frac{\partial\rho}{\partial x_k}\right). \quad (71.35)$$

Преобразуем первое слагаемое в правой части с помощью уравнения (71.32), а второе — с помощью уравнения непрерывности

$$\frac{\partial(\rho\tilde{S})}{\partial t}+\frac{\partial(\rho\tilde{S}u_k)}{\partial x_k}=\frac{1}{T}\left[-\frac{\partial L}{\partial x_k}+(\Pi_{ik}-P\delta_{ik})\frac{\partial u_k}{\partial x_i}\right]+$$
$$+\frac{P}{T}\frac{\partial u_k}{\partial x_k}=\frac{\Pi_{ik}\dfrac{\partial u_k}{\partial x_i}-\dfrac{\partial L_k}{\partial x_k}}{T}. \quad (71.36)$$

Выражение, стоящее в правой части, есть плотность источников энтропии, и мы видим, что она отлична от нуля только в неравновесном состоянии, когда существует теплопроводность и вязкость. Проинтегрируем обе части (71.36) по объему

$$\frac{d}{dt}\left(\iiint\rho\tilde{S}\,d^3r\right)=-\oiint\rho\tilde{S}u_k\,d\sigma_k-\oiint\frac{L_k\,d\sigma_k}{T}+$$
$$+\iiint\frac{\dfrac{\alpha}{2}\left(\dfrac{\partial u_i}{\partial x_k}+\dfrac{\partial u_k}{\partial x_i}\right)^2+\left(\eta-\dfrac{2}{3}\alpha\right)\left(\dfrac{\partial u_l}{\partial x_l}\right)^2}{T}d^3r. \quad (71.37)$$

Мы видим, что изменение энтропии объема жидкости $V$ складывается из трех частей. Первое слагаемое в правой части представляет собой конвекционный поток энтропии, возникающий вследствие переноса энтропии вместе с массой жидкости. Второе слагаемое является следствием теплопроводности и представляет собой поток энтропии, связанный с потоком тепла в соответствии с формулой $d\tilde{S}=\delta\tilde{Q}/T$. Этот поток в зависимости от направления вектора $L_i$, т. е. в зависимости от направления градиента температуры, может быть (так же как и конвекционный поток энтропии) и положительным, и отрицательным. Наконец, третье слагаемое описывает возникновение энтропии вследствие процесса вязкого трения и является неотрицательным в согласии с законом возрастания энтропии. Мы видим, что это слагаемое пропорционально квадратам градиентов скоростей, что оправдывает сделанное в (71.34) допущение квазиравновесности процесса.

Таким образом, в замкнутой системе, в которой отсутствует и конвективный поток энтропии, и поток тепла (массонепроницаемые и теплонепроницаемые стенки), энтропия возрастает вследствие необратимых процессов вязкого трения. Если система равновесна, то и второе и третье слагаемые правой части (71.37) равны нулю, и энтропия может только перетекать вместе с жидкостью из одних точек в другие (в частности, при непроницаемых стенках энтропия объема $V$ жидкости остается постоянной).

Полученные нами в этом параграфе уравнения газовой динамики содержат максимальную информацию о макроскопическом движении газа, которую можно извлечь из кинетического уравнения Больцмана, *не решая его*. При этом в уравнениях появляются три феноменологических коэффициента: два коэффициента вязкости $\alpha$ и $\eta$ и коэффициент теплопроводности $\varkappa$, зависимость которых от температуры и давления остается неизвестной.

Считая отклонения состояния движущегося газа от равновесного малыми, можно найти приближенные решения уравнения Больцмана. Эти решения существенно зависят от вида взаимодействия между частицами (величина $\Pi(\boldsymbol{v}, \boldsymbol{v}'/\tilde{\boldsymbol{v}}, \tilde{\boldsymbol{v}}')$ в интеграле соударений) и позволяют найти зависимость коэффициентов $\alpha$, $\eta$ и $\varkappa$ от давления и температуры. Подробности расчетов читатель может найти в [1] и [7].

## § 72. Приближение времени релаксации. Теплопроводность и электропроводность электронного газа

Интеграл столкновений в кинетическом уравнении Больцмана существенно упрощается, если столкновениями частиц газа друг с другом можно пренебречь, а эволюция состояния газа определяется столкновениями частиц газа с частицами другого сорта, значительно более тяжелыми, чем частицы газа. Такими частицами могут быть молекулы или атомы примеси, имеющейся в газе, ионы кристаллической решетки, если речь идет об электронном газе в металле, и т. д.

В этом случае выражение для плотности вероятности перехода частицы газа из состояния со скоростью $\boldsymbol{v}$ в состояние со скоростью $\boldsymbol{v}'$ равно (см. § 60, формула (60.52))

$$\sigma(\boldsymbol{v}, \boldsymbol{v}') f(\boldsymbol{v}) (1 \pm f(\boldsymbol{v}')), \tag{72.1}$$

где верхний знак относится к системе бозонов, нижний — к системе фермионов. Величина $\sigma(\boldsymbol{v}, \boldsymbol{v}')$ имеет размерность обратного времени и зависит от деталей механизма взаимодействия частиц газа с тяжелыми частицами. Плотность вероятности обратного перехода имеет вид

$$\sigma(\boldsymbol{v}', \boldsymbol{v}) f(\boldsymbol{v}') (1 \pm f(\boldsymbol{v})). \tag{72.2}$$

Сделаем допущение, что столкновения частиц газа с тяжелыми частицами в силу большой массы последних являются упругими (происходят без передачи энергии), так что $\boldsymbol{v}' = \boldsymbol{v}$. Тогда в силу принципа детального равновесия $\sigma(\boldsymbol{v}, \boldsymbol{v}')$ является симметричной функцией своих аргументов. Действительно, в равновесном состоянии, когда $f(\boldsymbol{v}) = f_0(\boldsymbol{v})$, выражения (72.1), (72.2) должны равняться друг другу, откуда следует

$$\sigma(\boldsymbol{v}', \boldsymbol{v}) = \sigma(\boldsymbol{v}, \boldsymbol{v}').$$

Интеграл соударений получим, вычитая (72.1) из (72.2) и интегрируя по всем направлениям

$$J = \int \sigma(\boldsymbol{v}, \boldsymbol{v}') [f(\boldsymbol{v}') - f(\boldsymbol{v})] \, d\Omega, \tag{72.3}$$

а кинетическое уравнение принимает вид

$$\frac{\partial f}{\partial t} + v_i \frac{\partial f}{\partial x_i} + w_i \frac{\partial f}{\partial v_i} = \int \sigma(\boldsymbol{v}, \boldsymbol{v}') [f(\boldsymbol{v}') - f(\boldsymbol{v})] \, d\Omega. \tag{72.4}$$

Пусть изотропия газа нарушена тем, что вдоль оси $Oz$ направлено внешнее поле или имеются градиенты температуры, плотности или скорости направленного движения газа. В равновесном состоянии функция распределения $f_0$ будет в этом случае функцией $z$ и абсолютной величины скорости $v$. Неравновесная функция распределения остается симметричной функцией проекций скорости $\xi$ и $\eta$, но, очевидно, может зависеть от $\zeta$. Таким образом, $f$ будет функцией аргументов $z$, $v$, $\zeta$. Для небольших отклонений от равновесного состояния естественно искать $f$ в виде

$$f = f_0 + \zeta f_1(z, v). \tag{72.5}$$

Подставляя это выражение в интеграл столкновений, получим

$$J = f_1(z, v) \int \sigma(v, \theta)(\zeta' - \zeta) \, d\Omega,$$

где $\theta$ — угол между векторами $\boldsymbol{v}$ и $\boldsymbol{v}'$ (ясно, что $\sigma(\boldsymbol{v}, \boldsymbol{v}')$ зависит только от модуля $\boldsymbol{v}$ и угла $\theta$). Обозначим через $\alpha$ угол $\widehat{v, z}$ и через $\varphi$ — угол между плоскостями $(vOz)$ и $(vOv')$. Тогда имеем

$$\zeta = v \cos\alpha, \quad \zeta' = v(\cos\theta \cos\alpha + \sin\theta \sin\alpha \cos\varphi)$$

и, интегрируя по $\varphi$ от 0 до $2\pi$ и по $\theta$ от 0 до $\pi$, получим

$$J = -\zeta f_1(z, v) \int_0^{\pi} \sigma(v, \theta)(1 - \cos\theta) 2\pi \sin\theta \, d\theta. \tag{72.6}$$

Обозначая интеграл в этом выражении (имеющий размерность, обратную размерности времени) $\tau^{-1}$, получим кинетическое уравнение в форме

$$\frac{\partial f}{\partial t} + v_i \frac{\partial f}{\partial x_i} + w_i \frac{\partial f}{\partial v_i} = -\frac{f - f_0}{\tau}. \tag{72.7}$$

Величину $\tau$ принято называть *временем релаксации*. Это название связано с тем, что если считать силу $F$ не зависящей от времени, а $\tau$ не зависящим от скорости ($\tau = \text{const}$), то частное решение (72.7), получаемое методом разделения переменных $f - f_0 = \Phi(t)\psi(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{v})$, зависит от времени по закону $\Phi = \Phi_0 e^{-t/\tau}$ и действительно описывает приближение к состоянию равновесия (релаксацию) с характерным временем $\tau$. Вводя вместо $\tau$ длину сво-

бодного пробега $\lambda$ согласно формуле $\tau = \lambda/v$, запишем уравнение (72.7) в виде

$$\frac{\partial f}{\partial t} + v_i \frac{\partial f}{\partial x_i} + w_i \frac{\partial f}{\partial v_i} = -v\frac{f-f_0}{\lambda}. \tag{72.7a}$$

Мы должны теперь убедиться в том, что выражение (72.5) при малых отклонениях от равновесия действительно представляет собой решение кинетического уравнения. Сделаем это на конкретном примере электронного газа в металле. Допустим, что равновесная функция распределения представляет собой обычную функцию Ферми — Дирака

$$f_0 = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon-\mu(z)}{kT(z)}}+1}, \tag{72.8}$$

в которой температура и химический потенциал меняются вдоль оси $Oz$, и будем считать процесс стационарным: $\partial f/\partial t = 0$.

При малых отклонениях от равновесия правая, а, следовательно, и левая часть (72.7а) малы, и мы можем в левой части с точностью до малых следующего порядка малости подставить $f \approx f_0$. Тогда получим (подставляя $w = -e\mathscr{E}/m$, где $\mathscr{E}$ — напряженность электрического поля)

$$f - f_0 = -\frac{\lambda}{v}\left[\zeta\frac{\partial}{\partial z} - \frac{e\mathscr{E}}{m}\frac{\partial}{\partial\zeta}\right]f_0.$$

Замечая, что

$$\frac{\partial f_0}{\partial\zeta} = \frac{\partial f_0}{\partial\varepsilon}\frac{\partial\varepsilon}{\partial\zeta} = m\zeta\frac{\partial f_0}{\partial\varepsilon},$$

имеем

$$f - f_0 = -\zeta\frac{\lambda}{v}\left[\frac{\partial}{\partial z} - e\mathscr{E}\frac{\partial}{\partial\varepsilon}\right]f_0, \tag{72.9}$$

что оправдывает сделанное в формуле (72.5) допущение, так как правая часть действительно есть произведение $\zeta$ на функцию аргументов $z$ и $v$.

Заметим теперь, что

$$\frac{\partial f_0}{\partial\varepsilon} = \frac{1}{kT(z)}(f_0^2 - f_0),$$

$$\frac{\partial f_0}{\partial z} = \frac{1}{kT(z)}(f_0^2 - f_0)\left[\frac{\mu-\varepsilon}{T(z)} - \frac{d\mu}{dT}\right]\frac{dT}{dz} = \frac{\partial f_0}{\partial\varepsilon}\left[\frac{\mu-\varepsilon}{T(z)} - \frac{d\mu}{dT}\right]\frac{dT}{dz}.$$

Отсюда имеем

$$f - f_0 = \lambda\frac{\zeta}{v}\left[\left(\frac{d\mu}{dt} + \frac{\varepsilon-\mu}{T}\right)\frac{dT}{dz} + e\mathscr{E}\right]\frac{\partial f_0}{\partial\varepsilon}. \tag{72.10}$$

Найдем плотность электрического тока $j_z$ (остальные компоненты $j$ равны, очевидно, нулю). Так как ток в равновесном состоянии

равен нулю, имеем

$$j_z = -\frac{2em^3}{h^3}\int\int\int d^3v\zeta f(z, \boldsymbol{v}, \zeta) =$$

$$= -\frac{2em^3}{h^3}\left\{\left[\left(\frac{d\mu}{dT}-\frac{\mu}{T}\right)\frac{dT}{dz}+e\mathscr{E}\right]\int\int\int d^3v\frac{\zeta^2\lambda}{v}\frac{\partial f_0}{\partial\varepsilon}+\right.$$

$$\left.+\frac{1}{T}\frac{dT}{dz}\int\int\int d^3v\frac{\zeta^2\lambda}{v}\varepsilon\frac{\partial f_0}{\partial\varepsilon}\right\}.$$

(Дополнительный множитель 2 в этом выражении возникает из-за двух возможных значений проекции спина электрона.) Переходя к интегрированию по энергии $\varepsilon$ и углу $\theta$ с помощью формул

$$v=\left(\frac{2\varepsilon}{m}\right)^{1/2},\quad \zeta = v\cos\theta,$$

$$d^3v = 2\pi\sin\theta\, d\theta v^2\, dv = \pi\sin\theta\, d\theta\left(\frac{2}{m}\right)^{3/2}\varepsilon^{1/2}\, d\varepsilon$$

и выполняя интегрирование по углам, находим

$$j_z = -\frac{16\pi em}{3h^3}\left\{\left[\left(\frac{d\mu}{dT}-\frac{\mu}{T}\right)\frac{dT}{dz}+e\mathscr{E}\right]\int_0^\infty\lambda\varepsilon\frac{\partial f_0}{\partial\varepsilon}\,d\varepsilon+\frac{\frac{dT}{dz}}{T}\int_0^\infty\lambda\varepsilon^2\frac{\partial f_0}{\partial\varepsilon}\,d\varepsilon\right\}. \quad (72.11)$$

Введем обозначение $M_n=\int_0^\infty\lambda(\varepsilon)\,\varepsilon^n\frac{\partial f_0}{\partial\varepsilon}\,d\varepsilon$. Тогда последнее выражение примет вид

$$j_z = -\frac{16\pi em}{3h^3}\left\{\left[\left(\frac{d\mu}{dT}-\frac{\mu}{T}\right)\frac{dT}{dz}+e\mathscr{E}\right]M_1+\frac{1}{T}\frac{dT}{dz}M_2\right\}. \quad (72.12)$$

Аналогичным образом может быть вычислен поток энергии (тепла) вдоль оси $Oz$:

$$q_z = \frac{2m^3}{h^3}\int\int\int d^3v\varepsilon\zeta f(z, v, \zeta) = \frac{2m^3}{h^3}\left\{\left[\left(\frac{d\mu}{dT}-\frac{\mu}{T}\right)\frac{dT}{dz}+\right.\right.$$

$$\left.\left.+e\mathscr{E}\right]\int\int\int d^3v\frac{\lambda\varepsilon\zeta^2}{v}\frac{\partial f_0}{\partial\varepsilon}+\frac{1}{T}\frac{dT}{dz}\int\int\int d^3v\frac{\lambda\varepsilon\zeta^2}{v}\frac{\partial f_0}{\partial\varepsilon}\right\} \quad (72.13)$$

Выполняя интегрирование по углу $\theta$ и переходя к интегрированию по энергии, находим

$$q_z = \frac{16\pi m}{3h^3}\left\{\left[\left(\frac{d\mu}{dT}-\frac{\mu}{T}\right)\frac{dT}{dz}+e\mathscr{E}\right]M_2+\frac{1}{T}\frac{dT}{dz}M_3\right\}. \quad (72.14)$$

Будем пользоваться формулой (Н.6) «Математического приложения», согласно которой при $kT/\mu_0 \ll 1$

$$\int_0^\infty F(\varepsilon)\frac{\partial f_0}{\partial\varepsilon}\,d\varepsilon = -F(\mu)-\frac{\pi^2}{6}(kT)^2\left(\frac{d^2F}{d\varepsilon^2}\right)_{\varepsilon=\mu}+\ldots \quad (72.15)$$

Найдем прежде всего плотность тока в металле при отсутствии температурного градиента. Имеем согласно (72.12)

$$j_z = -\frac{16\pi e^2 m}{3h^3}\mathscr{E} M_1.$$

При вычислении $M_1$ мы можем ограничиться первым членом разложения и положить $M_1 = -\lambda_0\mu_0$ ($\lambda_0$ — длина свободного пробега при $\varepsilon = \mu_0$). Получим

$$j_z = \frac{16\pi e^2 m\lambda_0\mu_0}{3h^3}\mathscr{E}.$$

Коэффициент при напряженности поля есть электропроводность $\sigma$, которая равна

$$\sigma = \frac{16\pi e^2 m\lambda_0\mu_0}{3h^3}.$$

Исключим из этого выражения квантовую постоянную $h$, выразив ее (и $\mu_0$) через максимальную скорость электрона при $T = 0°$ K (скорость на поверхности Ферми) $v_0$ с помощью формулы

$$\mu_0 = \frac{mv_0^2}{2} = \left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{2/3}\frac{h^2}{2m}.$$

Окончательно получаем

$$\sigma = \frac{N}{V}\frac{e^2\lambda_0}{mv_0}. \tag{72.16}$$

Найдем коэффициент теплопроводности. Для этого следует вычислить поток тепла $q_z$ в отсутствие электрического тока (подчеркнем, что при этом электрическое поле не равно нулю — градиент температуры индуцирует в проводнике электрическое поле). По формуле (72.12) имеем при $j_z = 0$

$$\left(\frac{d\mu}{dT} - \frac{\mu}{T}\right)\frac{dT}{dz} + e\mathscr{E} = -\frac{M_2}{M_1}\frac{1}{T}\frac{dT}{dz}$$

и, подставляя в (72.14), находим

$$q_z = \frac{16\pi m}{3h^3T}\frac{dT}{dz}\frac{M_3M_1 - M_2^2}{M_1}.$$

Легко видеть, что при вычислении числителя дроби $\dfrac{M_3M_1 - M_2^2}{M_1}$ надо учитывать, по крайней мере, два члена разложения по $kT/\mu$ в формуле (72.15), так как члены, не содержащие $T$, взаимно уничтожаются.

Вычисляя, находим

$$\frac{M_3M_1 - M_2^2}{M_1} = -\frac{\pi^2(kT)^2\lambda_0\mu_0}{3},$$

откуда

$$q_z = -\varkappa\frac{dT}{dz}, \tag{72.17}$$

где коэффициент теплопроводности $\varkappa$ равен

$$\varkappa = \frac{16\pi^3 m\lambda_0\mu_0 k^2 T}{9h^3} = \frac{\pi^2}{3}\frac{N}{V}\frac{\lambda_0 k^2}{mv_0}. \qquad (72.18)$$

Сравнивая выражения для коэффициентов электропроводности и теплопроводности (72.16) и (72.18), находим для отношения $\varkappa/\sigma$ выражение

$$\frac{\varkappa}{\sigma} = \frac{\pi^2}{3}\left(\frac{k}{e}\right)^2 T. \qquad (72.19)$$

Мы видим, что отношение $\varkappa/\sigma$ одинаково для всех металлов (оно содержит только универсальные постоянные, а все величины, характерные для данного металла: $N/V$, $\lambda_0$, $v_0$, выпали) и пропорционально температуре. Соотношение (72.19) выражает *закон Видемана — Франца*. Заметим, что классическое вычисление $\varkappa/\sigma$ приводит также к формуле вида (72.19), но с численным коэффициентом 2 вместо $\pi^2/3$. Согласие с опытом, как и следовало ожидать, гораздо лучше при коэффициенте $\pi^2/3$.

## § 73 *. Матрица плотности и ее изменение со временем

Кроме методов решения задач кинетики, рассмотренных в предыдущих параграфах, в последние годы был развит весьма плодотворный квантовомеханический метод, основанный на использовании так называемой матрицы плотности.

Представим себе макроскопическую подсистему, являющуюся частью полной системы (подсистема плюс среда). С точки зрения квантовой механики описание подсистемы с помощью волновой функции, зависящей от координат всех частиц системы $\psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \ldots, \boldsymbol{r}_n)$, было бы возможно в том случае, если бы наблюдатель мог произвести измерение полного набора механических величин, описывающих микросостояние подсистемы. Для макроскопических подсистем такое измерение практически невозможно. Более того, если бы такое измерение в момент времени $t = 0$ и было произведено, то полученная $\psi(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \ldots, \boldsymbol{r}_n, t = 0)$ не могла бы быть продолжена во времени, ибо благодаря наличию взаимодействия между частицами подсистемы и среды имеет смысл только волновая функция полной системы.

В связи с этим состояние макроскопической подсистемы должно описываться не в терминах волновой функции, а с помощью другого математического аппарата — аппарата матрицы плотности. Пусть $\psi^{(i)}(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \ldots, \boldsymbol{r}_n)$ — набор мгновенных «волновых функций» подсистемы, в которых подсистема могла бы находиться, если бы взаимодействие со средой в данный момент времени отсутствовало. (Символом $i$ здесь обозначен набор квантовых чисел, определяющих мгновенное состояние подсистемы.) Если бы взаимодействие оставалось выключенным и в дальнейшем, подсистема имела бы

стационарную волновую функцию $\psi^{(i)}$. В этом случае принято говорить о «чистом» состоянии. В реальном же случае подсистемы, взаимодействующей со средой, мы можем лишь указать для каждого из чистых состояний статистические веса $P_i$, с которыми они входят в истинное состояние подсистемы, называемое в этом случае «смешанным». Следует, однако, подчеркнуть, что коэффициенты $P_i$ приписываются при этом не волновым функциям $\psi^{(i)}$ (комбинация $\sum_i P_i\psi^{(i)}$ в силу принципа суперпозиции опять представляла бы собой волновую функцию и соответствовала бы «чистому» состоянию), а их билинейным комбинациям. Например, плотность вероятности, определенной конфигурации системы, которая в чистом состоянии равна $|\psi^{(i)}|^2$, в смешанном состоянии принимается равной

$$\rho = \sum_i P_i |\psi^{(i)}|^2, \quad \sum_i P_i = 1, \tag{73.1}$$

а среднее значение физической величины $L$ равно

$$\langle L\rangle = \sum_i P_i \bar{L}_i = \sum_i P_i \int \psi^{(i)*} \hat{L}\psi^{(i)}\, d^3r_i, \tag{73.2}$$

где $\langle L\rangle$ обозначает среднее значение величины в «смешанном» состоянии, а $\bar{L}_i$ — среднее значение ее в $i$-м «чистом» состоянии. Пусть $\psi_n$ — некоторый полный набор ортонормированных функций (например, набор собственных функций произвольного эрмитова оператора $\hat{M}$). Тогда в $M$-представлении для $\bar{L}_i$ имеем выражение

$$\bar{L}_i = \sum_{n,\,m} a_n^{(i)*} a_m^{(i)} L_{nm},$$

где $a_n^{(i)}$ — коэффициенты разложения $\psi^{(i)} = \sum_n a_n^{(i)}\psi_n$, а $L_{nm}$ — матричные элементы оператора $\hat{L}$, т. е. $L_{nm} = \int \psi_n^* \hat{L}\psi_m\, d^3r$. Отсюда для $\langle L\rangle$ находим

$$\langle L\rangle = \sum_{i,\,n,\,m} P_i a_n^{(i)*} a_m^{(i)} L_{nm}. \tag{73.3}$$

Введем матрицу $\hat{\rho}$ с элементами $\rho_{mn}$:

$$\rho_{mn} = \sum_i P_i a_n^{(i)*} a_m^{(i)}, \tag{73.4}$$

которую мы будем называть матрицей плотности. Тогда выражение (73.3) для $\langle L\rangle$ примет вид

$$\langle L\rangle = \sum_{n,\,m} \rho_{mn} L_{nm} = \sum_m (\rho L)_{mm} = \mathrm{Sp}\,(\hat{\rho}\hat{L}). \tag{73.5}$$

Таким образом, зная матрицу плотности, можно найти среднее значение любой физической величины, и поэтому матрица плотности полностью характеризует «смешанные» состояния.

Элементы матрицы плотности подчинены определенным соотношениям. Из определения (73.4) следует эрмитовость матрицы $\hat{\rho}$:

$$\rho_{nm} = \rho^*_{mn}. \tag{73.6}$$

Далее, выбрав в качестве оператора $\hat{L}$ единичный оператор $L_{nm}$, мы должны получить среднее значение, равное единице, откуда следует

$$\mathrm{Sp}\,\hat{\rho} = 1. \tag{73.7}$$

Это условие имеет простой физический смысл. Величина $\rho_{nn} = \sum_i P_i |a_n^{(i)}|^2$ дает вероятность того, что подсистема находится в состоянии с волновой функцией $\psi_n$. Поэтому $\Sigma\rho_{nn} = \mathrm{Sp}\ \rho$ есть вероятность того, что подсистема находится в каком-либо из состояний полного набора $\psi_n$. Заметим, что шпур матрицы инвариантен по отношению к унитарным преобразованиям, и поэтому условие (73.7) и формула (73.5) остаются неизменными в любом представлении. Число строк и столбцов матрицы плотности зависит от того, сколько независимых состояний $\psi_n$ используется для характеристики чистого состояния. Например, для системы спиновых моментов ($s = 1/2$) возможны только два состояния с различными значениями проекции спина на избранное направление $\psi_\uparrow$ и $\psi_\downarrow$ и матрица плотности является двухрядной.

Заметим далее, что описание с помощью матрицы плотности возможно и в том случае, когда рассматриваемая система изолирована от окружающей среды и находится в чистом состоянии. Более того, если речь идет о макроскопической системе, знание волновой функции чистого состояния фактически недостижимо (поскольку практически невозможно измерение полного набора величин, описывающих состояние системы) и не нужно (поскольку нас интересует макроскопическое состояние системы, характеризуемое средними значениями). Знание же матрицы плотности требует значительно меньшей информации и, с другой стороны, дает адекватное термодинамическое описание поведения макроскопической системы в терминах средних значений.

Укажем на наличие простого критерия, позволяющего по матрице плотности судить о том, является ли состояние системы чистым или смешанным. В случае чистого состояния $P_i = \delta_{ik}$, и, следовательно, из (72.4) находим $\rho_{mn} = a_n^* a_m$, откуда

$$(\rho^2)_{mn} = \sum_l \rho_{ml}\rho_{ln} = \sum_l a_l^* a_m a_n^* a_l = a_n^* a_m = \rho_{mn}, \quad \text{или} \quad \hat{\rho^2} = \hat{\rho}.$$

В случае же смешанного состояния подобного соотношения не существует.

Выведем уравнение движения для матрицы плотности в случае отсутствия взаимодействия с окружающей средой. Имеем

согласно (73.4)

$$\frac{\partial \rho_{mn}}{\partial t} = \sum_i P_i \left[ \frac{\partial a_n^{(i)*}}{\partial t} a_m^{(i)} + a_n^{(i)*} \frac{\partial a_m^{(i)}}{\partial t} \right]. \tag{73.8}$$

Из разложения $\psi^{(i)} = \sum_n a_n^{(i)} \psi_n$ и уравнения Шредингера $i\hbar\,(\partial\psi^{(i)}/\partial t) = \hat{H}\psi^{(i)}$ находим

$$i\hbar \frac{\partial a_n^{(i)}}{\partial t} = \sum_l H_{nl} a_l^{(i)}, \tag{73.9}$$

где $H_{nl}$ — матричный элемент гамильтониана подсистемы (без учета взаимодействия со средой): $H_{nl} = \int \psi_n^{(*)} \hat{H} \psi_l \, d^3r$. Подставляя (73.9) в (73.8), получаем

$$i\hbar \frac{\partial \rho_{mn}}{\partial t} = H_{ml}\rho_{ln} - H_{nl}^* \rho_{ml} = H_{ml}\rho_{ln} - \rho_{ml}H_{ln} = (H\rho - \rho H)_{mn}$$

(мы воспользовались эрмитовостью оператора $\hat{H}$). Следовательно, изменение матрицы плотности $\hat{\rho}$ с течением времени описывается уравнением

$$i\hbar \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = \hat{H}\hat{\rho} - \hat{\rho}\hat{H} = [\hat{H}, \hat{\rho}]. \tag{73.10}$$

Таким образом, в стационарном состоянии замкнутой системы матрица плотности коммутирует с гамильтонианом этой системы.

## § 74*. Метод Кубо

Мы обнаружили в параграфах, посвященных кинетике явлений в плотных газах, что кинетические уравнения, описывающие изменение функций распределения, удается получить только в некоторых предельных случаях, далеко не исчерпывающих многообразие возможных физических условий. Кубо предложил метод решения задач кинетики без использования кинетических уравнений, связанный с непосредственным использованием уравнения для матрицы плотности.

Решим задачу об изменении матрицы плотности макроскопической системы под действием внешнего возмущающего поля. Пусть гамильтониан системы равен $\hat{H} + \hat{u}$, где $\hat{u}$ — внешнее поле, которое в дальнейшем будет рассматриваться как возмущение.

Будем считать систему с гамильтонианом $\hat{H} + \hat{u}$ не вполне изолированной от внешней среды. Воздействие внешней среды проявляется в том, что система, предоставленная самой себе (внешнее поле выключено), релаксирует, приближается к равновесному состоянию с равновесной матрицей плотности $\hat{\rho}_0$ ($[\hat{\rho}_0, \hat{H}] = 0$) с характерным временем релаксации $\tau$.

Запишем уравнение для матрицы плотности в виде

$$i\hbar \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} + [\hat{\rho}, \hat{H} + \hat{\mathcal{U}}] + \frac{i\hbar(\rho - \rho_0)}{\tau} = 0, \tag{74.1}$$

где последний член описывает процесс релаксации в результате взаимодействия со средой. В конце расчета мы устраним этот член (устремив $\tau$ к бесконечности) и будем считать систему вновь изолированной. Таким образом, введение члена $i\hbar(\rho - \rho_0)/\tau$ в уравнение (74.1) приобретает смысл формального приема, обеспечивающего сходимость интегралов, фигурирующих в теории на промежуточных этапах.

Преобразуем уравнение (74.1) в интегральное, вводя понятие гейзенберговского образа. Гейзенберговским образом произвольного оператора $\hat{A}$ называется оператор $\hat{\hat{A}}$, определяемый формулой

$$\hat{\hat{A}} = e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}\, \hat{A} e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}. \tag{74.2}$$

Очевидно, имеет место и обратное соотношение

$$\hat{A} = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}\, \hat{\hat{A}} e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}. \tag{74.3}$$

Заметим, что если $\hat{A}$ коммутирует с гамильтонианом $\hat{H}$, то $\hat{\hat{A}} = \hat{A}$. Для матрицы плотности имеем

$$\hat{\rho} = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}\, \hat{\hat{\rho}} e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}, \quad i\hbar \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = \hat{H}\hat{\rho} - \hat{\rho}\hat{H} + i\hbar e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} \frac{\partial \hat{\hat{\rho}}}{\partial t} e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t},$$

и, подставляя в уравнение (74.1), получим

$$\frac{\partial \hat{\hat{\rho}}}{\partial t} + \frac{\hat{\hat{\rho}} - \hat{\hat{\rho}}_0}{\tau} + \frac{\widetilde{[\hat{\rho}, \hat{\mathcal{U}}]}}{i\hbar} = 0. \tag{74.4}$$

Так как равновесная матрица плотности не зависит от времени, мы можем записать это уравнение в виде

$$\frac{\partial(\hat{\hat{\rho}} - \hat{\hat{\rho}}_0)}{\partial t} + \frac{\hat{\hat{\rho}} - \hat{\hat{\rho}}_0}{\tau} = \frac{1}{i\hbar}\widetilde{[\hat{\rho}, \hat{\mathcal{U}}]}. \tag{74.5}$$

Будем формально рассматривать правую часть как неоднородность. Тогда решение уравнения первого порядка для $(\hat{\hat{\rho}} - \hat{\hat{\rho}}_0)$, удовлетворяющего начальному условию $\hat{\hat{\rho}} - \hat{\hat{\rho}}_0 = 0$ при $t \to -\infty$, имеет вид

$$\hat{\hat{\rho}} - \hat{\hat{\rho}}_0 = \frac{i}{\hbar} e^{-\frac{t}{\tau}} \int_{-\infty}^{t} e^{\frac{\xi}{\tau}} \widetilde{[\hat{\rho}(\xi), \hat{\mathcal{U}}(\xi)]}\, d\xi. \tag{74.6}$$

Возвращаясь с помощью соотношения (74.3) от гейзенберговских

образов к операторам $\hat{\rho}$ и $\hat{\rho}_0$, получим

$$\hat{\rho}-\hat{\rho}_0=\frac{i}{\hbar}e^{-\frac{t}{\tau}}\int\limits_{-\infty}^{t}e^{\frac{\xi}{\tau}}e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}(\xi-t)}\left[\hat{\rho}(\xi),\ \hat{\mathcal{U}}(\xi)\right]e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}(\xi-t)}d\xi. \quad (74.7)$$

Переходя от $\xi$ к переменной $\eta = t - \xi$, имеем

$$\hat{\rho}(t)=\hat{\rho}_0+\frac{i}{\hbar}\int\limits_{0}^{\infty}e^{-\frac{\eta}{\tau}}e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}\eta}\left[\hat{\rho}(t-\eta),\ \hat{\mathcal{U}}(t-\eta)\right]e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}\eta}d\eta. \quad (74.8)$$

Итак, мы нашли интегральное уравнение для матрицы плотности $\hat{\rho}(t)$. Решая его методом итераций и ограничиваясь первым приближением, получим для добавки первого порядка малости к матрице плотности

$$\hat{\rho}_1(t)=\frac{i}{\hbar}\int\limits_{0}^{\infty}e^{-\frac{\eta}{\tau}}e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}\eta}\left[\hat{\rho}_0,\ \hat{\mathcal{U}}(t-\eta)\right]e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}\eta}d\eta. \quad (74.9)$$

Соотношение (74.9) называется *формулой Кубо*.

В качестве примера применения формулы Кубо рассмотрим задачу о нахождении тензора проводимости вещества. Пусть возмущение представляет собой однородное электрическое поле, меняющееся со временем по гармоническому закону:

$$\mathcal{U}(t)=-\sum_j q\mathcal{E}\boldsymbol{r}^{(j)}e^{i\omega t}=-\sum_j q\mathcal{E}_\alpha x_\alpha^{(j)}e^{i\omega t}$$

(по индексу $\alpha = 1, 2, 3$ подразумевается суммирование, $j$ — номер частицы). Тогда согласно (74.9)

$$\hat{\rho}_1(t)=-\frac{iq}{\hbar}e^{i\omega t}\mathcal{E}_\alpha\int\limits_{0}^{\infty}e^{-\frac{\eta}{\tau}}e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}\eta}\sum_j\left[\hat{\rho}_0,\ \hat{x}_\alpha^{(j)}\right]e^{-i\omega\eta+\frac{i}{\hbar}\hat{H}\eta}d\eta. \quad (74.10)$$

Найдем среднее значение вектора плотности тока в системе заряженных частиц с зарядом $q$ и массой $m$:

$$\langle j_\alpha\rangle=\sum_j q\langle v_\alpha^{(j)}\rangle=\frac{q}{m}\sum_j\langle p_\alpha^{(j)}\rangle=\frac{q}{m}\sum_j\mathrm{Sp}\left(\hat{\rho}\hat{p}_\alpha^{(j)}\right)=\frac{q}{m}\sum_j\mathrm{Sp}\left(\hat{\rho}_1\hat{p}_\alpha^{(j)}\right). \quad (74.11)$$

(Мы воспользовались формулой (73.5), а также тем, что в равновесном состоянии без поля ток отсутствует $\sum\limits_j\mathrm{Sp}\left(\hat{\rho}_0\hat{p}_\alpha^{(j)}\right)=0$.)

Согласно (74.10) находим

$$\langle j_\alpha\rangle=\sigma_{\alpha\beta}\mathcal{E}_\beta e^{i\omega t}, \quad (74.12)$$

где тензор проводимости $\sigma_{\alpha\beta}$ равен

$$\sigma_{\alpha\beta}=\frac{q^2}{im\hbar}\int\limits_{0}^{\infty}e^{-i\omega\eta-\frac{\eta}{\tau}}\sum_{k,\,l}\mathrm{Sp}\left\{\hat{\rho}_\alpha^{(k)}\left[\hat{\rho}_0,\ e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}\eta}\hat{x}_\beta^{(l)}e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}\eta}\right]\right\}d\eta. \quad (74.13)$$

Отсюда получим для $\sigma_{\alpha\beta}$ эквивалентное выражение

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{q^2}{im\hbar} \int_0^\infty e^{-i\omega\eta - \frac{\eta}{\tau}} \sum_{k,\ j} \mathrm{Sp}\left\{\hat{p}_\alpha^{(k)} \left[\hat{\rho}_0,\ \hat{x}_\beta^{(j)}\right]\right\} d\eta \qquad (74.14)$$

(оно основано на возможности циклической перестановки операторов под знаком Sp и на коммутативности операторов $\hat{\rho}_0$ и $\hat{H}$).

Может, наконец, оказаться удобным сделать преобразование

$$\mathrm{Sp}\left\{\hat{p}_\alpha^{(k)} \hat{\rho}_0 \hat{x}_\beta^{(j)} - \hat{p}_\alpha^{(k)} \hat{x}_\beta^{(j)} \hat{\rho}_0\right\} = \mathrm{Sp}\left(\hat{x}_\beta^{(j)} \hat{p}_\alpha^{(k)} \hat{\rho}_0 - \hat{p}_\alpha^{(k)} \hat{x}_\beta^{(j)} \hat{\rho}_0\right) =$$
$$= \mathrm{Sp}\left\{\left[\hat{x}_\beta^{(j)},\ \hat{p}_\alpha^{(k)}\right] \hat{\rho}_0\right\},$$

так что тензор проводимости может быть записан также в виде

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{q^2}{im\hbar} \int_0^\infty e^{-i\omega\eta - \frac{\eta}{\tau}} \sum_{k,\ j} \mathrm{Sp}\left\{\left[\hat{x}_\beta^{(j)},\ \hat{p}_\alpha^{(k)}\right] \hat{\rho}_0\right\} d\eta. \qquad (74.15)$$

В простейшем случае газа невзаимодействующих частиц

$$\hat{H} = \sum_j \frac{\hat{\boldsymbol{p}}^{(j)2}}{2m}, \quad \hat{p}_\alpha^{(k)} = \hat{p}_\alpha^{(k)}.$$

Тогда, учитывая, что $[\hat{x}_\beta^{(j)},\ \hat{p}_\alpha^{(k)}] = i\hbar\delta_{\alpha\beta}\delta_{kj}$, получим для тензора проводимости изотропное выражение

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{nq^2}{m} \delta_{\alpha\beta} \int_0^\infty e^{-i\omega\eta - \frac{\eta}{\tau}} d\eta = \frac{nq^2}{m\left(i\omega + \frac{1}{\tau}\right)} \delta_{\alpha\beta} \qquad (74.16)$$

($n$ — число электронов в единице объема). Положив $\tau \to \infty$, находим

$$\sigma_{\alpha\beta} = \sigma\delta_{\alpha\beta}, \quad \sigma = \frac{nq^2}{i\omega m}. \qquad (74.17)$$

Поскольку проводимость входит вместе с диэлектрической проницаемостью в комплексную диэлектрическую проницаемость в комбинации $\varepsilon + 4\pi\sigma/i\omega$, этот результат приводит к вкладу электронов в диэлектрическую проницаемость, равному

$$\Delta\varepsilon = -\frac{4\pi nq^2}{m\omega^2}.$$

## § 75. Принцип симметрии кинетических коэффициентов

Рассмотрим в заключение важное свойство неравновесных процессов, имеющее многочисленные физические приложения, называемое *принципом Онзагера* или *принципом симметрии кинетических коэффициентов*.

Пусть $a_i$ — некоторый физический параметр, который в неравновесном состоянии меняется от точки к точке. Наличие градиента этого параметра вызывает некоторый основной процесс переноса. Так, например, существование градиента температуры порождает

в качестве основного процесса переноса теплопроводность — перенос тепла, пропорциональный $\nabla T$; существование градиента плотности вызывает диффузию — перенос массы, пропорциональный $\nabla \rho$; существование градиента электрического потенциала (напряженности поля) порождает электрический ток — перенос заряда, пропорциональный $\nabla\varphi = -\mathscr{E}$; и т. д.

Однако наряду с этими «основными» процессами переноса существуют и «побочные» процессы, неразрывно связанные с «основными». Так, например, перенос заряда под действием электрического поля (например, движение ионов в электролите или электронов в металле) означает одновременно и перенос их кинетической энергии (тепла) и массы (диффузия), причем эти «сопряженные» процессы переноса тоже в первом приближении пропорциональны $\nabla\varphi$. Наоборот, перенос массы под действием градиента плотности или перенос тепла под действием градиента температуры означает (если речь идет о системе заряженных частиц) одновременно и перенос заряда, и возникновение электродвижущей силы, пропорциональной в этих двух случаях градиенту плотности $\nabla \rho$ и градиенту температуры $\nabla T$. Для подобных сопряженных процессов имеет место принцип Онзагера, который мы сейчас и докажем в общем виде.

Пусть в состоянии равновесия параметры $a_i$ принимают значения $a_i^{(0)}$. Энтропия замкнутой системы есть функция параметров $a_i$, причем в состоянии равновесия она максимальна и, следовательно, $(\partial S/\partial a_i)_0 = 0$. Будем рассматривать скорости $da_i/dt$ изменения параметров $a_i$. Так как по мере приближения к состоянию равновесия параметры $a_i$ приближаются к постоянным значениям $a_i^{(0)}$, то в состоянии равновесия $(da_i/dt)_0 = 0$. Отсюда следует, что с точностью до малых первого порядка между $\dot{a}_i = da_i/dt$ и $\partial S/\partial a_k$ должна существовать линейная зависимость

$$\dot{a}_i = \gamma_{ik}\frac{\partial S}{\partial a_k} \tag{75.1}$$

(подразумевается суммирование по $k$).

Принцип Онзагера утверждает, что коэффициенты $\gamma_{ik}$ обладают свойством симметрии

$$\gamma_{ki} = \gamma_{ik}. \tag{75.2}$$

Для доказательства этого утверждения рассмотрим произведение $a_i(t)\, a_k(t+\tau)$, где $\tau$ — физически малый промежуток времени, так что с хорошей точностью имеем

$$a_k(t+\tau) = a_k(t) + \tau\dot{a}_k = a_k(t) + \tau\gamma_{kl}\frac{\partial S}{\partial a_l}. \tag{75.3}$$

Задание значения $a_i(t)$ не определяет однозначно состояние системы в момент времени $t+\tau$, так как существует еще ряд параметров $a_k(t)$ $(k \neq i)$, и тем более не определяет значение $a_k(t+\tau)$, так как при заданном $a_i(t)$ *возможен* ряд процессов, ведущих к *разным значениям* $a_k(t+\tau)$. Найдем среднее значение

выражения $a_i(t)\, a_k(t+\tau)$:

$$\overline{a_i(t)\, a_k(t+\tau)} = \overline{a_i(t)\, a_k(t)} + \tau\gamma_{kl}\overline{a_i(t)\frac{\partial S}{\partial a_l}}.$$

Воспользуемся выражением равновесной функции распределения $\rho = Ae^{(F-E)/kT} \approx Ae^{S/k}$ (в равновесном состоянии энергия системы $E$ с большой точностью совпадает с внутренней энергией $U = \bar{E}$). Имеем отсюда

$$\overline{a_i(t)\frac{\partial S}{\partial a_l}} = A\int a_i(t)\frac{\partial S}{\partial a_l}e^{\frac{S}{k}}\,d\Gamma = Ak\int a_i(t)\frac{\partial}{\partial a_l}\left(e^{\frac{S}{k}}\right)d\Gamma.$$

Проинтегрируем это выражение по частям и воспользуемся тем, что вероятность $Ae^{S/k}$ отклонения от равновесия очень быстро падает с ростом этого отклонения, так что внеинтегральный член может считаться равным нулю. Вследствие этого получим

$$\overline{a_i(t)\frac{\partial S}{\partial a_l}} = -Ak\int e^{\frac{S}{k}}\frac{\partial a_i}{\partial a_l}\,d\Gamma = -k\delta_{il}$$

(так как $\partial a_i/\partial a_l = \delta_{il}$ и $A\int e^{S/k}d\Gamma = 1$ в силу условия нормировки). Итак, мы имеем

$$\overline{a_i(t)\, a_k(t+\tau)} = \overline{a_i(t)\, a_k(t)} - k\tau\gamma_{ki}. \tag{75.4}$$

Совершенно аналогично мы можем получить соотношение

$$\overline{a_k(t)\, a_i(t+\tau)} = \overline{a_k(t)\, a_i(t)} - k\tau\gamma_{ik}. \tag{75.5}$$

Если параметры $a_i$, $a_k$ таковы, что они не меняются при изменении знака всех скоростей, то в силу симметрии уравнений механики по отношению к операции отражения времени безразлично, какую из величин $a_i$, $a_k$ мы берем в более ранний, а какую в более поздний момент времени, и, следовательно,

$$\overline{a_k(t)\, a_i(t+\tau)} = \overline{a_i(t)\, a_k(t+\tau)}.$$

Отсюда следует формула (75.2). Это соотношение справедливо и в том случае, если обе величины $a_i$ и $a_k$ пропорциональны первой (или, вообще, нечетной) степени скорости и меняют знак при отражении времени. Если же при этом только одна из величин $a_i$ или $a_k$ меняет знак, то

$$\gamma_{ik} = -\gamma_{ki}. \tag{75.6}$$

Наконец, следует отметить, что при наличии магнитного поля уравнения движения симметричны по отношению к изменению знака времени только при одновременном изменении знака напряженности магнитного поля $\mathscr{H}$ и принцип симметрии кинетических коэффициентов запишется при этом в виде

$$\gamma_{ik}(\mathscr{H}) = \pm\gamma_{ki}(-\mathscr{H}). \tag{75.7}$$

## МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ПРИЛОЖЕНИЕ

### А. Якобианы (функциональные определители)

Рассмотрим на плоскости переменных ($x$, $y$) два семейства прямых: $\xi$-семейство ($\xi = \text{const}$) и $\eta$-семейство ($\eta = \text{const}$), где $\xi$ и $\eta$ определяются уравнениями

$$\xi = \tilde{A}x + \tilde{B}y, \quad \eta = \tilde{C}x + \tilde{D}y \tag{A.1}$$

(рис. 81, *а*). Наоборот, на плоскости переменных ($\xi$, $\eta$) мы имеем два семейства прямых $x = \text{const}$ и $y = \text{const}$ (рис. 81, *б*), где $x$ и $y$ находятся из уравнений (A.1)

$$x = A\xi + B\eta, \quad y = C\xi + D\eta \tag{A.1a}$$

и матрица $\begin{vmatrix} A & B \\ C & D \end{vmatrix}$ является матрицей, обратной $\begin{vmatrix} \tilde{A} & \tilde{B} \\ \tilde{C} & \tilde{D} \end{vmatrix}$.

Найдем площадь параллелограмма, образованного при пересечении двух прямых $\xi$-семейства:

$$\tilde{A}x + \tilde{B}y = \xi \quad \text{и}$$
$$\tilde{A}x + \tilde{B}y = \xi + \Delta\xi$$

с двумя прямыми $\eta$-семейства

$$\tilde{C}x + \tilde{D}y = \eta \quad \text{и}$$
$$\tilde{C}x + \tilde{D}y = \eta + \Delta\eta$$

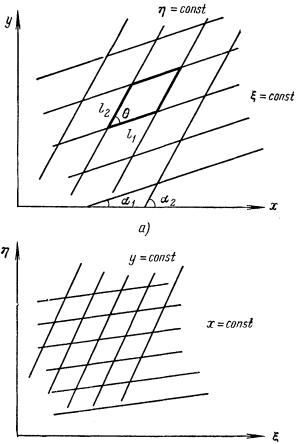


Рис. 81.

(выделен на рис. 81, *а* жирной линией). Имеем

$$\Delta\sigma = l_1 l_2 |\sin\theta| = l_1 l_2 |\sin(\alpha_1 - \alpha_2)| = l_1 l_2 |\sin\alpha_1 \cos\alpha_2 - \cos\alpha_1 \sin\alpha_2)|. \tag{A.2}$$

Так как

$$l_2 \sin\alpha_2 = \Delta y_\xi, \quad l_2 \cos\alpha_2 = \Delta x_\xi, \quad l_1 \sin\alpha_1 = \Delta y_\eta, \quad l_1 \cos\alpha_1 = \Delta x_\eta$$

(индексы $\xi$ и $\eta$ означают, как обычно, постоянство $\xi$ и $\eta$ соответственно), то из (А.2) получим

$$\Delta\sigma = |\Delta x_\xi \Delta y_\eta - \Delta x_\eta \Delta y_\xi| = |AD - BC| \Delta\xi \Delta\eta = \begin{Vmatrix} A & B \\ C & D \end{Vmatrix} \Delta\xi \Delta\eta. \tag{А.3}$$

Пусть теперь на плоскости переменных $(x, y)$ заданы две системы кривых с помощью уравнений $\xi = \text{const}$, $\eta = \text{const}$ (рис. 82), где

$$\xi = \xi(x, y), \quad \eta = \eta(x, y), \tag{А.4}$$

и, обратно, на плоскости $(\xi, \eta)$ заданы кривые $x = \text{const}$, $y = \text{const}$, где $x(\xi, \eta)$, $y(\xi, \eta)$ — функции, обратные функциям (А.4)

$$x = x(\xi, \eta), \quad y = y(\xi, \eta). \tag{А.4а}$$

Будем при этом считать соответствие между парами $(x, y)$, $(\xi, \eta)$ взаимно однозначным — каждой точке $(x, y)$-плоскости соответствует одна и только одна точка $(\xi, \eta)$-плоскости (это значит, что кривые $\xi = \text{const}$ не пересекаются друг с другом, кривые $\eta = \text{const}$ также не пересекаются друг с другом и каждая кривая $\xi$-семейства пересекается с каждой кривой $\eta$-семейства в одной и только одной точке). Тогда из (А.4а) находим (с точностью до малых первого порядка) линейное (локальное) соотношение между дифференциалами величин $x, y, \xi, \eta$:

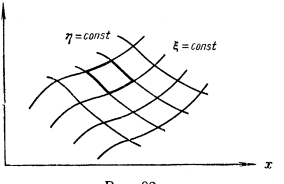


Рис. 82.

$$dx = \frac{\partial x(\xi, \eta)}{\partial\xi} d\xi + \frac{\partial x(\xi, \eta)}{\partial\eta} d\eta,$$

$$dy = \frac{\partial y(\xi, \eta)}{\partial\xi} d\xi + \frac{\partial y(\xi, \eta)}{\partial\eta} d\eta. \tag{А.5}$$

Мы видим, что площадь бесконечно малого параллелограмма, образованного пересечением кривых

$$\xi(x, y) = \xi, \quad \xi(x, y) = \xi + d\xi$$

с кривыми

$$\eta(x, y) = \eta, \quad \eta(x, y) = \eta + d\eta,$$

может быть найдена по формуле (А.3), если заменить коэффициенты $A, B, C, D$ на $\partial x/\partial\xi$, $\partial x/\partial\eta$, $\partial y/\partial\xi$, $\partial y/\partial\eta$ соответственно. Мы

приходим тогда к понятию функционального определителя (якобиана) для двух переменных, который обозначим буквой $D$:

$$D = \frac{\partial(x, y)}{\partial(\xi, \eta)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial \xi} & \frac{\partial x}{\partial \eta} \\ \frac{\partial y}{\partial \xi} & \frac{\partial y}{\partial \eta} \end{vmatrix} = \frac{\partial x}{\partial \xi}\frac{\partial y}{\partial \eta} - \frac{\partial x}{\partial \eta}\frac{\partial y}{\partial \xi}. \tag{A.6}$$

Геометрический его смысл заключается в том, что абсолютная величина $D$ дает коэффициент изменения элементарной площади при переходе от $(x, y)$-плоскости к $(\xi, \eta)$-плоскости: элементарная площадь $dx\,dy$ переходит в

$$d\sigma = |D|\, d\xi\, d\eta. \tag{A.7}$$

Отметим некоторые важные свойства якобианов:

1) $$\frac{\partial(x, y)}{\partial(\xi, \eta)} = -\frac{\partial(y, x)}{\partial(\xi, \eta)} = -\frac{\partial(x, y)}{\partial(\eta, \xi)}. \tag{A.8}$$

2) Теорема умножения якобианов

$$\frac{\partial(x, y)}{\partial(u, v)} = \frac{\partial(x, y)}{\partial(\xi, \eta)}\frac{\partial(\xi, \eta)}{\partial(u, v)}. \tag{A.9}$$

Теорема следует из известных формул дифференциального исчисления

$$\left(\frac{\partial x}{\partial u}\right)_v = \left(\frac{\partial x}{\partial \xi}\right)_\eta \left(\frac{\partial \xi}{\partial u}\right)_v + \left(\frac{\partial x}{\partial \eta}\right)_\xi \left(\frac{\partial \eta}{\partial u}\right)_v,$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial v}\right)_u = \left(\frac{\partial x}{\partial \xi}\right)_\eta \left(\frac{\partial \xi}{\partial v}\right)_u + \left(\frac{\partial x}{\partial \eta}\right)_\xi \left(\frac{\partial \eta}{\partial v}\right)_u$$

и аналогично для производных $(\partial y/\partial u)_v$, $(\partial y/\partial v)_u$.

Подставив эти выражения в правую часть (A.9), получим тождество. Из (A.9) вытекает, в частности, выражение для обратного якобиана. Положив $u \equiv x$, $v \equiv y$, имеем

3) $$\frac{\partial(\xi, \eta)}{\partial(x, y)} = \frac{1}{\dfrac{\partial(x, y)}{\partial(\xi, \eta)}}. \tag{A.10}$$

4) Положим $y \equiv \eta$. Тогда $\left(\frac{\partial y}{\partial \xi}\right)_\eta = 0$, $\left(\frac{\partial y}{\partial \eta}\right)_\xi = 1$,

$$\frac{\partial(x, y)}{\partial(\xi, y)} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial x}{\partial \xi}\right)_\eta & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix} = \left(\frac{\partial x}{\partial \xi}\right)_y \tag{A.11}$$

и аналогично

$$\frac{\partial(x, y)}{\partial(x, \eta)} = \left(\frac{\partial y}{\partial \eta}\right)_x. \tag{A.11a}$$

Поведение якобиана преобразования $(x, y) \to (\xi, \eta)$ на плоскости переменных $(x, y)$ (или $(\xi, \eta)$) имеет непосредственное отношение

к вопросу о свойствах однозначности или неоднозначности соответствия между точками $(x, y)$- и $(\xi, \eta)$-плоскостей. Этот вопрос имеет первостепенное значение в термодинамике в связи с широким использованием в ней геометрических образов (точки, линии, площади и т. д.) на плоскостях $(P, V)$, $(T, S)$, $(T, V)$, $(T, P)$ и т. п.

Имеет место следующая важная теорема: если в точке $(x_0, y_0)$ плоскости $(x, y)$ (которой соответствует точка $(\xi_0, \eta_0)$ плоскости $(\xi, \eta)$) якобианы $\frac{\partial(\xi, \eta)}{\partial(x, y)}$ и $\frac{\partial(x, y)}{\partial(\xi, \eta)}$ отличны от нуля, то существует взаимно однозначное соответствие между точками некоторой малой окрестности точки $(x_0, y_0)$ и точками соответствующей малой окрестности точки $(\xi_0, \eta_0)$. Каждой точке первой области соответствует одна и только одна точка второй области и обратно. Эта теорема является простым следствием известной теоремы Крамера алгебры линейных уравнений. Система уравнений (А.5) имеет при условии $\frac{\partial(x, y)}{\partial(\xi, \eta)} \neq 0$ одно определенное решение относительно неизвестных $d\xi$, $d\eta$ (при заданных $dx$, $dy$). Это значит, что определенному перемещению на плоскости $(x, y)$ (в окрестности точки $(x_0, y_0)$) соответствует одно определенное перемещение на плоскости $(\xi, \eta)$ (в окрестности точки $(\xi_0, \eta_0)$). В частности, при $dx = 0$, $dy = 0$ система (А.5) имеет единственное решение $d\xi = 0$, $d\eta = 0$.

То же самое можно утверждать для системы, обратной (А.5), если якобиан $\frac{\partial(\xi, \eta)}{\partial(x, y)}$ отличен от нуля в точке $\xi_0$, $\eta_0$.

Изложенная теорема имеет локальный характер, но если $\frac{\partial(x, y)}{\partial(\xi, \eta)}$ и $\frac{\partial(\xi, \eta)}{\partial(x, y)}$ отличны от нуля по всей плоскости переменных $x$, $y$ и $\xi$, $\eta$, то существует взаимно однозначное соответствие между точками малых окрестностей любых точек этих плоскостей. Для того чтобы сделать вывод о том, что существует взаимно однозначное соответствие конечных (не бесконечно малых) областей $(x, y)$- и $(\xi, \eta)$-плоскостей, требуются некоторые дополнительные условия, в обсуждение которых мы не вдаемся, но будем считать, что в термодинамике они почти всегда (с крайне редкими исключениями) выполнены.

## В. Формула Стирлинга

Формула Стирлинга дает приближенное значение для $N!$ при больших $N$. Мы имеем

$$\ln N! = \sum_{n=1}^{N} \ln n_i. \qquad (B.1)$$

Оценим эту сумму для $N \gg 1$. Рассмотрим график функции $y = \ln x$ (рис. 83).

Сумма (В.1) есть площадь, ограниченная пунктирной ломаной и осью абсцисс. Для оценки этой площади заменим ломаную линию непрерывной кривой. Тогда площадь, ограниченная этой кривой и осью $x$, выражается интегралом, и можно приближенно записать

$$\ln N! \approx \int_1^N \ln x\, dx = x(\ln x - 1)\Big|_1^N = N \ln N - N + 1.$$

Эта формула справедлива при больших $N$, когда ломаная линия аппроксимируется непрерывной кривой с хорошей точностью. При $N \gg 1$ единицей можно пренебречь, и имеем

$$\ln N! = N \ln N - N, \qquad \text{(В.2)}$$

или

$$N! = \left(\frac{N}{e}\right)^N. \qquad \text{(В.3)}$$

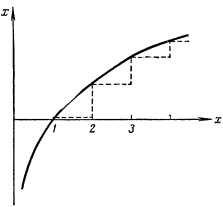


Рис. 83.

Более точный вывод, который приводится в математической литературе, дает результат, отличающийся от (В.3) множителем $\sqrt{2\pi N}$:

$$N! = \sqrt{2\pi N}\left(\frac{N}{e}\right)^N.$$

Однако в выражении для $\ln N!$ это приводит к появлению слагаемого $\frac{1}{2}\ln(2\pi N)$, существенно меньшего, чем первое, и мы будем им пренебрегать.

## С. Метод Лагранжа отыскания условного экстремума

Рассмотрим задачу об отыскании экстремума функции $f(N_1, N_2, \ldots, N_m)$ при некоторых дополнительных условиях, наложенных на переменные $N_1, N_2, \ldots, N_m$, т. е. задачу на условный экстремум. Напомним, что отыскание экстремума функции $f(N_1, N_2, \ldots, N_m)$ при некоторых условиях

$$\varphi_i(N_1, N_2, \ldots, N_m) = 0, \quad n < m; \quad i = 1, 2, \ldots, n, \qquad \text{(С.1)}$$

может быть осуществлено с помощью способа множителей Лагранжа, сущность которого сводится к следующему. При наличии $n$ условий (С.1) только $(m - n)$ величин $N_i$ являются независимыми, а остальные $n$ могут быть найдены из условий (С.1). Мы можем без нарушения общности считать зависимыми, например, $N_1, \ldots, N_n$. Составим первые дифференциалы функций $f(N_1, \ldots, N_m)$ и $\varphi_i(N_1, \ldots, N_m)$. В точке экстремума имеем

$$df = \sum_{k=1}^{m} \frac{\partial f}{\partial N_k}\, dN_k = 0 \qquad \text{(С.2)}$$

и в силу условий (С.1)

$$d\varphi_i = \sum_{k=1}^{m} \frac{\partial \varphi_i}{\partial N_k} dN_k = 0. \qquad \text{(С.3)}$$

Умножим каждое из соотношений (С.3) на произвольные пока множители $\lambda_i$ и вычтем из (С.2). Получим

$$d\left(f - \sum_{i=1}^{n} \lambda_i \varphi_i\right) = \sum_{k=1}^{m} \left[\frac{\partial f}{\partial N_k} - \sum_{i=1}^{n} \lambda_i \frac{\partial \varphi_i}{\partial N_k}\right] dN_k = 0. \qquad \text{(С.4)}$$

Подберем теперь числа $\lambda_i$ так, чтобы обратились в нуль коэффициенты при $n$ зависимых дифференциалах, т. е. из условий

$$\frac{\partial f}{\partial N_k} - \sum_{i=1}^{n} \lambda_i \frac{\partial \varphi_i}{\partial N_k} = 0, \qquad k = 1, 2, \ldots, n.$$

Так как остальные $N_k$ ($k = n + 1, n + 2, \ldots, m$) являются независимыми, то коэффициенты при них в выражении (С.4) также должны обращаться в нуль, и мы имеем

$$\frac{\partial f}{\partial N_k} - \sum_{i=1}^{n} \lambda_i \frac{\partial \varphi_i}{\partial N_k} = 0 \qquad \text{(С.5)}$$

при любом $k$ от единицы до $m$.

Таким образом, нахождение условного экстремума $f(N_i)$ при условиях (С.1) сводится к нахождению безусловного экстремума функции $\left(f - \sum_{i=1}^{n} \lambda_i \varphi_i\right)$. Для нахождения $n + m$ неизвестных ($m$ координат точки экстремума $N_1^{(0)}, N_2^{(0)}, \ldots, N_m^{(0)}$ и $n$ множителей Лагранжа $\lambda_1, \ldots, \lambda_n$) имеем столько же уравнений: $m$ уравнений (С.5) и $n$ условий (С.1).

### D. Интегралы $J_n$

Рассмотрим интеграл вида

$$J_n = \int_0^{\infty} x^n e^{-\alpha x^2} dx, \qquad \text{(D.1)}$$

где $n$ — целое неотрицательное число. С помощью подстановки $y = \alpha x^2$ этот интеграл приводится к виду

$$J_n = \frac{1}{2} \alpha^{-\frac{n+1}{2}} \int_0^{\infty} e^{-y} y^{\frac{n-1}{2}} dy = \frac{1}{2} \alpha^{-\frac{n+1}{2}} \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right). \qquad \text{(D.2)}$$

При четных значениях $n$, когда $n = 2m$, имеем

$$J_{2m} = \frac{(2m-1)!!}{2^{m+1}} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^{2m+1}}} \tag{D.3}$$

и при нечетных $n$, когда $n = 2m + 1$,

$$J_{2m+1} = \frac{m!}{2\alpha^{m+1}}. \tag{D.4}$$

Интеграл $J_n = \int_{-\infty}^{\infty} x^n e^{-\alpha x^2}\, dx$ равен нулю при нечетном $n$ и равен $2J_n$ при четном $n$.

## Е. Интегралы $K_n$ и $K_n'$

Вычислим интеграл вида $K_n = \int_0^{\infty} \frac{x^n\, dx}{e^x - 1}$, где $n > 0$ — целое или полуцелое число. Имеем

$$(e^x - 1)^{-1} = e^{-x}(1 - e^{-x})^{-1} = \sum_{l=0}^{\infty} e^{-(l+1)x},$$

откуда

$$K_n = \int_0^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} x^n e^{-(l+1)x}\, dx = \sum_{l=0}^{\infty} \int_0^{\infty} x^n e^{-(l+1)x} dx =$$

$$= \sum_{l=0}^{\infty} (l+1)^{-n-1} \int_0^{\infty} e^{-t} t^n\, dt = \Gamma(n+1) \sum_{l=0}^{\infty} (l+1)^{-n-1} =$$

$$= \Gamma(n+1)\,\zeta(n+1), \tag{E.1}$$

где $\zeta(x) = \sum_{l=1}^{\infty} l^{-x}$, $\zeta$ — функция Римана.

В частности, имеем:

1) $$n = 3, \quad K_3 = \int_0^{\infty} \frac{x^3\, dx}{e^x - 1} = \Gamma(4)\,\zeta(4).$$

Но $\Gamma(4) = 3!$ и $\zeta(4) = \pi^4/90$ (см., например, [20]), следовательно,

$$K_3 = \frac{\pi^4}{15}. \tag{E.2}$$

2) $$n = \frac{1}{2}, \quad K_{1/2} = \int_0^{\infty} \frac{x^{1/2}\, dx}{e^x - 1} = \Gamma\left(\frac{3}{2}\right)\zeta\left(\frac{3}{2}\right).$$

Но $\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{1}{2}\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$ и $\zeta\left(\frac{3}{2}\right) = 2{,}612$ (см., например, [21]).

Отсюда

$$K_{1/2} = 2{,}33. \tag{E.3}$$

3) $$n = \frac{3}{2}, \quad K_{3/2} = \int_0^\infty \frac{x^{3/2}\,dx}{e^x - 1} = \Gamma\left(\frac{5}{2}\right)\zeta\left(\frac{5}{2}\right).$$

Имеем $\Gamma\left(\frac{5}{2}\right) = \frac{3}{2}\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{3\sqrt{\pi}}{4}$ и $\zeta\left(\frac{5}{2}\right) = 1{,}341$. Отсюда

$$K_{3/2} = 1{,}78. \tag{E.4}$$

Найдем также интегралы вида

$$K'_n = \int_0^\infty \frac{x^n e^x\,dx}{(e^x - 1)^2}, \quad n > 1.$$

Имеем

$$K'_n = \sum_{l=0}^{\infty} (l+1) \int_0^\infty x^n e^{-(l+1)x}\,dx =$$

$$= \sum_{l=0}^{\infty} (l+1)^{-n} \int_0^\infty e^{-t} t^n\,dt = \Gamma(n+1)\,\zeta(n). \tag{E.5}$$

В частности,

$$K'_{3/2} = \Gamma\left(\frac{5}{2}\right)\zeta\left(\frac{3}{2}\right) = 3{,}48, \quad K'_{5/2} = \Gamma\left(\frac{7}{2}\right)\zeta\left(\frac{5}{2}\right) = 4{,}45. \tag{E.6}$$

## F. Дельта-функция Дирака $\delta(x)$ и ступенчатая функция $\sigma(x)$

Введем в рассмотрение функцию $\delta(x)$ (несобственную или обобщенную), определенную требованиями

$$\delta(x) = \begin{cases} 0 & \text{при} \quad x \neq 0, \\ \infty & \text{при} \quad x = 0, \end{cases} \tag{F.1}$$

$$\int_a^b \delta(x)\,dx = \begin{cases} 1 & \text{при} \quad x = 0 \in (a,\ b), \\ 0 & \text{при} \quad x = 0 \notin (a,\ b). \end{cases} \tag{F.2}$$

Точнее говоря, функция $\delta(x)$ должна быть определена как предел той или иной непрерывной функции $\delta(x, \alpha)$, имеющей резкий максимум при $x = 0$, с площадью, равной единице (рис. 84), когда параметр $\alpha$ стремится к нулю (при этом высота пика должна неограниченно возрастать, а ширина его — неограниченно убывать). Поэтому, строго говоря, $\delta$-функция имеет смысл только под знаком интеграла, причем предельный переход $\alpha \to 0$ должен быть проведен после вычисления интеграла. Однако в подавляющем

большинстве случаев обращение с δ-функцией как с обычной функцией классического анализа не приводит ни к каким ошибкам.

Приведем несколько примеров непрерывных функций $\delta(x, \alpha)$, переходящих в пределе $\alpha \to 0$ в δ-функцию:

$$\delta(x, \alpha) = \frac{\alpha}{\pi(x^2+\alpha^2)} = \frac{d}{dx}\left(\frac{1}{\pi}\operatorname{arctg}\frac{x}{\alpha}\right), \tag{F.3}$$

$$\delta(x, \alpha) = \frac{e^{x/\alpha}}{\alpha(e^{x/\alpha}+1)^2} = \frac{d}{dx}\left(\frac{1}{e^{-x/\alpha}+1}\right). \tag{F.4}$$

δ-функция может рассматриваться как производная разрывной функции σ — ступенчатой функции, определенной равенством

$$\sigma(x) = \begin{cases} 1 & \text{при } x > 0, \\ 0 & \text{при } x < 0. \end{cases} \tag{F.5}$$

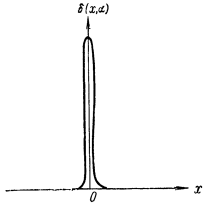


Рис. 84.

Нетрудно видеть, что пределы при $\alpha \to +0$ выражений, стоящих под знаком производных в правой части (F.3) и (F.4), дают σ-функцию

$$\lim_{\alpha \to 0} \frac{1}{\pi}\operatorname{arctg}\frac{x}{\alpha} = \sigma(x) - \frac{1}{2}, \tag{F.6}$$

$$\lim_{\alpha \to 0}\left(\frac{1}{e^{-x/\alpha}+1}\right) = \sigma(x). \tag{F.7}$$

Часто пользуются также выражениями для δ-функции и σ-функции:

$$\delta(x) = \frac{1}{\pi}\int_0^\infty \cos kx\, dk = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} e^{ikx}\, dk, \tag{F.8}$$

$$\sigma(x) = \frac{1}{\pi}\int_0^\infty \frac{\sin kx}{k}\, dk + \frac{1}{2}, \tag{F.9}$$

которые получаются, если ввести в интегралы правой части множитель $e^{-\alpha k}$ и затем перейти к пределу $\alpha \to 0$. Приведем без доказательства некоторые основные свойства δ-функций:

1. $$\delta(-x) = \delta(x). \tag{F.10}$$

2. $$\int_a^b \delta(x-x') f(x)\, dx = \int_a^b \delta(x-x') f(x')\, dx = \begin{cases} f(x) & \text{при } x = x' \in (a, b), \\ 0 & x = x' \notin (a, b). \end{cases} \tag{F.11}$$

3. $$\delta(\varphi(x)) = \sum_r \frac{\delta(x-x_r)}{|\varphi'(x_r)|}, \tag{F.12}$$

где $x_r$ — простые корни уравнения $\varphi(x) = 0$, лежащие в области интегрирования. Поэтому имеем

4. $$\int_a^b f(x)\,\delta(\varphi(x))\,dx = \sum_r \frac{f(x_r)}{|\varphi'(x_r)|}. \qquad \text{(F.13)}$$

В частности,

5. $$\delta(ax) = \frac{1}{a}\,\delta(x), \qquad \text{(F.14)}$$

6. $$\delta(x^2 - a^2) = \frac{\delta(x-a) + \delta(x+a)}{2|a|}. \qquad \text{(F.15)}$$

Аналогичным образом может быть определена как предел некоторой непрерывной функции производная $\delta'(x)$, для которой справедливы формулы:

7. $$\delta'(-x) = -\delta'(x), \qquad \text{(F.16)}$$

8. $$\int_a^b f(x)\,\delta'(x-x')\,dx = \begin{cases} -\left(\dfrac{\partial f}{\partial x}\right)_{x=x'} & \text{при } x' \in (a,\ b), \\ 0 & \text{при } x' \notin (a,\ b). \end{cases} \qquad \text{(F.17)}$$

Понятие δ-функции может быть распространено на пространство $n$ измерений с помощью формулы

$$\delta(x_1,\ x_2, \ldots,\ x_n) = \delta(x_1)\,\delta(x_2)\ldots\delta(x_n), \qquad \text{(F.18)}$$

после чего практические реализации δ-функции и ее свойства легко могут быть перенесены в $n$-мерные пространства.

## G. Интегралы $L_n$

Вычислим интеграл

$$L_n = \int_0^\infty \frac{x^n\,dx}{e^x + 1}.$$

Разлагая $(e^x + 1)^{-1}$ в ряд по степеням $e^{-x}$, находим

$$L_n = \sum_{l=0}^{\infty} (-1)^l \int_0^\infty x^n e^{-(l+1)x}\,dx = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(-1)^l}{(l+1)^{n+1}} \int_0^\infty e^{-t} t^n dt =$$

$$= \Gamma(n+1) \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(-1)^l}{(l+1)^{n+1}}. \qquad \text{(G.1)}$$

Сумма ряда в (G.1) может быть выражена через ζ-функцию Римана. Для этого прибавим к искомой сумме и вычтем из нее такую же сумму

по нечетным значениям $l$. Получим

$$\sum_{l=0}^{\infty}\frac{(-1)^l}{(l+1)^{n+1}}=\sum_{l=0}^{\infty}\frac{1}{(l+1)^{n+1}}-2\sum_{m=0}^{\infty}\frac{1}{(2m+2)^{n+1}}=\zeta(n+1)(1-2^{-n})$$

и, подставляя в (G.1), находим

$$L_n=(1-2^{-n})\,\Gamma(n+1)\,\zeta(n+1). \tag{G.2}$$

Выражение (G.2) становится неопределенным при $n=0$ ($\zeta(1)=\infty$), но при $n=0$ имеем

$$L_0=\int_0^{\infty}\frac{dx}{e^x+1}=\int_1^{\infty}\frac{dy}{y(y+1)}=\ln 2.$$

При $n=1$ и $n=3$ находим

$$L_1=\frac{1}{2}\,\Gamma(2)\,\zeta(2)=\frac{\pi^2}{12},\qquad L_3=\frac{7}{8}\,\Gamma(4)\,\zeta(4)=\frac{7\pi^4}{120}. \tag{G.3}$$

## Н. Интеграл $M$

Вычислим интеграл

$$M=\int_0^{\infty}\varphi(\varepsilon)\,f(\varepsilon)\,d\varepsilon, \tag{H.1}$$

где $f(\varepsilon)$ — фермиевская функция распределения $f(\varepsilon)=\frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT}+1}$, считая $kT/\mu\ll 1$. Интегрируя по частям, получим

$$M=F(\infty)\,f(\infty)-F(0)\,f(0)-\int_0^{\infty}F(\varepsilon)\,\frac{\partial f}{\partial\varepsilon}\,d\varepsilon, \tag{H.2}$$

где

$$F(\varepsilon)=\int_0^{\varepsilon}\varphi(\varepsilon)\,d\varepsilon. \tag{H.3}$$

Во всех практически интересных случаях внеинтегральный член в (H.2) равен нулю, так как $f(\infty)=0$ и $F(0)=0$ (более строго справедливость этого утверждения требует, чтобы функция $\varphi(\varepsilon)$ при $\varepsilon\to\infty$ не возрастала быстрее, чем $e^{\varepsilon/kT}$, а при $\varepsilon\to 0$ не возрастала быстрее, чем $\varepsilon^{-1}$). Считая эти условия выполненными, имеем

$$M=\int_0^{\infty}\varphi(\varepsilon)\,f(\varepsilon)\,d\varepsilon=-\int_0^{\infty}F(\varepsilon)\,\frac{\partial f}{\partial\varepsilon}\,d\varepsilon. \tag{H.4}$$

Перейдем к переменной интегрирования $x = (\varepsilon - \mu)/kT$:

$$M = -\int\limits_{-\frac{\mu}{kT}}^{\infty} F(\mu + kTx)\frac{\partial f}{\partial x}\,dx. \qquad (\text{H.5})$$

Рассмотрим свойства функции $\partial f/\partial x = -e^x/(e^x+1)^2$. Легко видеть, что эта функция, во-первых, является четной $e^{-x}/(e^{-x}+1)^2 = e^x/(e^x+1)^2$, во-вторых, быстро (как $e^{-|x|}$) убывает с ростом абсолютной величины $x$, так что она заметно отлична от нуля только вблизи точки $x = 0$ ($\varepsilon = \mu$). Вследствие этого заметный вклад в интеграл (H.5) вносят только малые $|x|$, и мы можем разложить $F(\mu + kTx)$ в ряд по степеням $x$, ограничиваясь несколькими первыми членами разложения. При этом в силу неравенства $\mu/kT \gg 1$ мы можем без существенной погрешности заменить нижний предел интегрирования на $-\infty$. Тогда получим

$$M = -\int\limits_{-\infty}^{\infty}\left[F(\mu) + kTxF'(\mu) + \frac{1}{2}(kTx)^2F''(\mu) + \ldots\right]\frac{\partial f}{\partial x}\,dx =$$

$$= F(\mu)(f(-\infty) - f(\infty)) - \frac{1}{2}(kT)^2F''(\mu)\int\limits_{-\infty}^{\infty} x^2\frac{\partial f}{\partial x}\,dx + \ldots$$

Имеем $f(\infty) = 0$, $f(-\infty) = 1$. Далее, $\int\limits_{-\infty}^{\infty} x\frac{\partial f}{\partial x}\,dx = 0$ (в силу нечетности подынтегральной функции), и, интегрируя по частям, находим

$$\int\limits_{-\infty}^{\infty} x^2\frac{\partial f}{\partial x}\,dx = 2\int\limits_{0}^{\infty} x^2\frac{\partial f}{\partial x}\,dx = -4\int\limits_{0}^{\infty}\frac{x\,dx}{e^x+1} = -4L_1 = -\frac{\pi^2}{3}.$$

Подставляя значение $F(\varepsilon)$ из (H.3), получаем окончательно результат, который мы представим в двух формах:

$$M = \int\limits_{0}^{\infty}\varphi(\varepsilon)f(\varepsilon)\,d\varepsilon = \int\limits_{0}^{\mu}\varphi(\varepsilon)\,d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6}(kT)^2\left(\frac{\partial\varphi}{\partial\varepsilon}\right)_{\varepsilon=\mu} + \ldots, \qquad (\text{H.6})$$

$$M = -\int\limits_{0}^{\infty}F(\varepsilon)\frac{\partial f}{\partial\varepsilon}\,d\varepsilon = F(\mu) + \frac{\pi^2}{6}(kT)^2\left(\frac{\partial^2F}{\partial\varepsilon^2}\right)_{\varepsilon=\mu} + \ldots \qquad (\text{H.7})$$

Если $\varphi(\varepsilon)$ есть степенная функция $\varphi(\varepsilon) = \varepsilon^n$, то формула (H.6) принимает вид

$$M_n = \int\limits_{0}^{\infty}\varepsilon^n f(\varepsilon)\,d\varepsilon = \frac{\mu^{n+1}}{n+1}\left[1 + \frac{n(n+1)\pi^2}{6}\left(\frac{kT}{\mu}\right)^2\right]. \qquad (\text{H.8})$$

Формула (H.8) используется в § 44, а формула (H.7) — в § 70.

**J. Свойства функции** $\theta(x)=\sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{-\pi n^2 x}$

Докажем справедливость функционального уравнения (41.13) для функции $\theta(x)$. Введем функцию $S(y, x)$:

$$S(y, x)=\sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{-\pi(n+y)^2 x}. \qquad (J.1)$$

Как функция от $y$, она является периодической с периодом, равным единице, и может быть разложена в ряд Фурье

$$S(y, x)=\sum_{m=-\infty}^{\infty} a_m(x)\, e^{2\pi i m y}, \qquad (J.2)$$

где $a_m(x)=\int_0^1 S(t, x)\, e^{-2\pi i m t} dt=\int_0^1 \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{-\pi(n+t)^2 x-2\pi i m t}\, dt.$ Меняя порядок суммирования и интегрирования и домножая подынтегральную функцию на $e^{-2\pi i n m}\equiv 1$, получим

$$a_m(x)=\sum_{n=-\infty}^{\infty}\int_0^1 e^{-\pi(n+t)^2 x-2\pi i m(n+t)}\, dt=\sum_{n=-\infty}^{\infty}\int_n^{n+1} e^{-\pi z^2 x-2\pi i m z}\, dz=$$

$$=\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\pi z^2 x-2\pi i m z}\, dz=e^{-\frac{\pi m^2}{x}}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\pi x\left(z+\frac{im}{x}\right)^2} dz=\frac{e^{-\frac{\pi m^2}{x}}}{\sqrt{x}} \qquad (J.3)$$

(так как $\int_{-\infty+i\sigma}^{\infty+i\sigma} e^{-\alpha z^2} dz$, взятый вдоль прямой, параллельной действительной оси, равен $\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$). Подставляя (J.3) в (J.2), имеем

$$S(y, x)=\frac{1}{\sqrt{x}}\sum_{m=-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\pi m^2}{x}+2\pi i m y}, \qquad (J.4)$$

откуда при $y=0$ получаем уравнение (4.3)

$$\theta(x)=\frac{1}{\sqrt{x}}\sum_{m=-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\pi m^2}{x}}=\frac{1}{\sqrt{x}}\,\theta\left(\frac{1}{x}\right). \qquad (J.5)$$

**K. Преобразования Лапласа**

Пусть на вещественной оси задана функция $Z(\lambda)$, всюду непрерывная и дифференцируемая (кроме отдельных точек, где $Z(\lambda)$ и $Z'(\lambda)$ могут иметь конечные скачки). Пусть, далее, $Z(\lambda)$ возрастает при $\lambda\to\infty$ не быстрее, чем $e^{\alpha\lambda}$, и при $\lambda\to-\infty$ не быстрее, чем $e^{\beta\lambda}$, так что $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\sigma\lambda} Z(\lambda)\, d(\lambda)$ абсолютно сходится при $\beta>\sigma>\alpha$.

Рассмотрим при этих условиях функцию комплексной переменной $E$, определенную равенством

$$\rho(E)=\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\lambda E} Z(\lambda)\, d\lambda,\quad \beta>\lambda>\alpha, \tag{К.1}$$

и поставим целью найти обращение этой формулы, т. е. выразить $Z(\lambda)$ через $\rho(E)$. Будем исходить из преобразования Фурье

$$f(\lambda)=\int_{-\infty}^{\infty} \varphi(\mu)\, e^{-i\mu\lambda}\, d\mu, \tag{К.2}$$

$$\varphi(\mu)=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} f(\lambda)\, e^{i\mu\lambda}\, d\lambda, \tag{К.3}$$

из которых вытекает интегральная формула Фурье

$$f(\lambda)=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} d\mu e^{-i\mu\lambda}\int_{-\infty}^{\infty} f(\nu)\, e^{i\nu\mu}\, d\nu. \tag{К.4}$$

Подставим в (К.4) $f(\lambda)=e^{-\sigma\alpha}\, Z(\lambda)$, тогда

$$e^{-\sigma\lambda}Z(\lambda)=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} d\mu e^{-i\mu\lambda}\int_{-\infty}^{\infty} Z(\nu)\, e^{-\nu(\sigma-i\mu)}\, d\nu=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} d\mu e^{-i\mu\lambda}\,\rho(\sigma-i\mu).$$

Вводя переменную интегрирования $E=\sigma-i\mu$, получаем

$$Z(\lambda)=\frac{1}{2\pi i}\int_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty}\rho(E)\, e^{\lambda E}\, dE,\quad \beta>\sigma>\alpha, \tag{К.5}$$

т. е. искомое обращение формулы (К.1). Формулы (К.1) и (К.5) называются формулами двустороннего преобразования Лапласа.

Если $Z(\lambda)\equiv 0$ при $\lambda<0$, получаем из (К.1), (К.5) формулы

$$\rho(E)=\int_{0}^{\infty} e^{-\lambda E} Z(\lambda)\, d\lambda,\quad \lambda>\alpha, \tag{К.6}$$

$$Z(\lambda)=\frac{1}{2\pi i}\int_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty} e^{\lambda E}\,\rho(E)\, dE, \tag{К.7}$$

которые называются односторонними преобразованиями Лапласа.

## L. Интегралы к § 57

Рассмотрим интеграл $(0<\mathrm{Re}\lambda<1)$ и проинтегрируем по частям

$$\int_{-\infty}^{\infty}\ln(1+e^{\xi})\, e^{-\lambda\xi}\, d\xi=\frac{1}{\lambda}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{e^{-\lambda\xi}d\xi}{e^{\xi}+1}. \tag{L.1}$$

С помощью подстановки $e^{-\xi}=x/(1-x)$, $d\xi=-dx/x\,(1-x)$ приведем его к виду $\frac{1}{\lambda}\int\limits_0^1 x^{\lambda-1}\,(1-x)^{-\lambda}\,dx$. Сравнивая с формулой эйлерова интеграла первого рода $B\,(p,q)=\int\limits_0^1 x^{p-1}(1-x)^{q-1}\,dx=\frac{\Gamma\,(p)\,\Gamma\,(q)}{\Gamma\,(p+q)}$ (см., например, [22]), имеем

$$\int\limits_{-\infty}^{\infty}\ln\,(1+e^{-\xi})\,e^{-\lambda\xi}\,d\xi=\frac{1}{\lambda}\,B\,(\lambda,\,1+\lambda)=\frac{\Gamma\,(\lambda)\,\Gamma\,(1+\lambda)}{\lambda\,\Gamma\,(1)}.$$

Пользуясь свойством Г-функции $\Gamma\,(\lambda)\,\Gamma\,(1-\lambda)=\pi/\sin\pi\lambda$, получим

$$\int\limits_{-\infty}^{\infty}\ln\,(1+e^{\xi})\,e^{-\lambda\xi}\,d\xi=\frac{\pi}{\lambda\,\sin\,\pi\lambda}. \qquad \text{(L.2)}$$

Применяя к этому интегралу преобразование Лапласа (К.5), найдем

$$\ln\,(1+e^{\xi})=\frac{1}{2\pi i}\int\limits_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty}\frac{\pi\lambda}{\sin\,\pi\lambda}\,\frac{e^{\lambda\xi}}{\lambda^2}\,d\lambda, \qquad \text{(L.3)}$$

т. е. формулу (57.8) из § 57. Теперь рассмотрим интеграл

$$\int\limits_{-\infty}^{\infty}\frac{e^{\xi\lambda}\,d\xi}{4\mathrm{ch}^2\,\frac{\xi}{2}}=\int\limits_{-\infty}^{\infty}\frac{e^{\xi\lambda}\,d\xi}{(e^{\xi/2}+e^{-\xi/2})^2}=\int\limits_{-\infty}^{\infty}\frac{e^{\xi\lambda}\,d\xi}{e^{\xi}+e^{-\xi}+2}$$

и сделаем подстановку $e^{\xi}=x/(1-x)$, $d\xi=dx/x\,(1-x)$, тогда

$$\int\limits_{-\infty}^{\infty}\frac{e^{\xi\lambda}\,d\,\xi}{4\mathrm{ch}^2\,\frac{\xi}{2}}=\int\limits_0^1 x^{\lambda}\,(1-x)^{-\lambda}\,dx=B\,(1+\lambda,\,1-\lambda)=\frac{\Gamma\,(1+\lambda)\,\Gamma\,(1-\lambda)}{\Gamma\,(2)}=$$

$$=\lambda\Gamma\,(\lambda)\,\Gamma\,(1-\lambda)=\frac{\pi\lambda}{\sin\,\pi\lambda}. \qquad \text{(L.4)}$$

Мы получили формулу (57.10) из § 57. Имеем очевидное равенство

$$\frac{1}{\lambda^2}=\int\limits_0^{\infty}\xi e^{-\lambda\xi}\,d\xi=\int\limits_{-\infty}^{\infty}\xi\sigma\,(\xi)\,e^{-\lambda\xi}\,d\xi.$$

именяя формулу обращения интеграла Лапласа (К.5), получим тношение (57.9) из § 57:

$$\frac{1}{2\pi i}\int\limits_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty}\frac{e^{\lambda\xi}}{\lambda^2}\,d\lambda=\xi\sigma\,(\xi). \qquad \text{(L.5)}$$

## ЛИТЕРАТУРА


1. А. Зоммерфельд, Термодинамика и статистическая физика, ИЛ, 1955.
2. М. А. Леонтович, а) Введение в термодинамику, Гостехиздат, 1950; б) Статистическая физика, Гостехиздат, 1944
3. Р. Кубо, Термодинамика, «Мир», 1970.
4. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Статистическая физика, «Наука», 1964.
5. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Квантовая механика, Физматгиз, 1963.
6. К. Хуанг, Статистическая механика, «Мир», 1966.
7. Дж. Уленбек, Дж. Форд, Лекции по статистической механике, «Мир», 1965.
8. L. Van Hove, Physica **15**, 951 (1949).
9. C. N. Yang, T. D. Lee, Phys. Rev. **87**, 404, 410 (1952).
10. Н. Н. Боголюбов, В. В. Толмачев, Д. В. Ширков, Новый метод в теории сверхпроводимости, Изд. АН СССР, 1958.
11. Дж. Шриффер, Теория сверхпроводимости, «Наука», 1970.
12. А. С. Давыдов, Квантовая механика, Физматгиз, 1963.
13. Ф. Кемпфер, Основные положения квантовой механики, «Мир», 1967.
14. Л. Д Ландау, Е. М. Лифшиц, Механика сплошных сред, Гостехиздат, 1953.
15. Н. Н. Боголюбов, Проблемы динамической теории в статистической физике, Гостехиздат, 1946.
16. К. П. Гуров, Основания кинетической теории, «Наука», 1966.
17. Ю. Б. Румер, ЖЭТФ **18**, 1081 (1948).
18. Ю. Б. Румер, ЖЭТФ **38**, 1899 (1960).
19. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Механика, Физматгиз, 1958.
20. И. С. Градштейн, И. М. Рыжик, Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений, «Наука», 1971.
21. Е. Янке, Ф. Эмде, Таблицы функций, Физматгиз, 1959.
22. В. И. Смирнов, Курс высшей математики, т. III, ч. II, § 72, 1969.
23. В. И. Смирнов, Курс высшей математики, т. I и VI, § 2, 1967.
24. М. С. Рывкин, Физика, Изв. вузов **5**, 1971.