

М. А. ЛЕОНТОВИЧ

ДАР

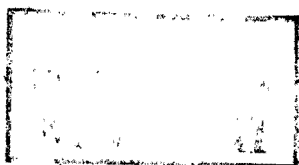
Дар

СУВОРОВА С.Г.

Заместителя
главного редактора журнала
«Успехи физики»

СТАТИСТИЧЕСКАЯ
ФИЗИКА

531
Л 47



ОГИЗ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ТЕХНИКО-ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
МОСКВА 1944 ЛЕНИНГРАД

ПРЕДИСЛОВИЕ

В этой книге излагаются основные принципы статистической физики и некоторые их приложения к конкретным физическим вопросам. В основном в книге изложена статистическая термодинамика — классическая и квантовая. В последней главе затронуты некоторые вопросы кинетики.

Основное содержание книги (нормальный шрифт) представляет собой главное содержание курса, читавшегося автором несколько лет в Московском университете. Порядок изложения, выбранный в книге, представляется автору наиболее логичным. Сначала излагается ход мысли, приводящий к основному методу статистической термодинамики — каноническому распределению, с помощью которого сейчас решаются все конкретные задачи. Затем с его помощью излагаются все вопросы как классической, так и квантовой статистики. Предполагается, что читатель знаком с основными представлениями и результатами кинетической теории газов в элементарном виде. Разумеется, читатель должен; кроме того, быть знаком с основами механики и термодинамики. Для понимания квантовой статистики необходимо знание основ квантовой механики. Вопросы, требующие более глубокого знакомства с математическим аппаратом квантовой механики, отнесены к мелкому шрифту.

Мелким шрифтом напечатаны либо более трудные выводы, уточняющие и развивающие содержание основного текста, либо некоторые специальные вопросы, выбор которых в значительной степени диктовался субъективными интересами автора.

Что касается характера изложения книги, то автор стремился возможно яснее дать при выводах логический ход физических рассуждений. В тех случаях, когда он не мог или не хотел предложить удовлетворяющего его вывода; он предпочитал явно указывать на отсутствие такового или ограничиваться соответствующими ссылками, не прибегая к доказательствам; недостаточно строгим. Кроме того, автор стремился по возможности пользоваться более прямыми выводами, считая, что им следует отдать предпочтение, даже если они ведут к цели путём

применения более сложного математического аппарата (это относится, например, к изложению статистики Ферми).

В отношении доказательств строгость книги с точки зрения математики, конечно, оставляет желать очень многого. Автор рассчитывает, что читатель, развитой в математическом отношении, который понимает и чувствует это, сумеет там, где это возможно, и провести более строго соответствующие математические доказательства *).

*) В отношении этой стороны вопроса читателя можно отослать к книге А. Я. Хинчина, Математические основания статистической механики, Гостехиздат, 1943 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	7
Глава I. Некоторые теоремы механики. О смысле понятия вероятности	10
§ 1. Уравнения Гамильтона. Фазовое пространство (10).— § 2. Теорема Лиувилля (15).— § 3. Формальное и физическое понятие вероятности (21).— § 4. Совокупности систем (24).	
Глава II. Основы классической статистической термодинамики	26
§ 5. Термодинамическое равновесие. Внешние и внутренние параметры (26).— § 6. Термодинамическое равновесие с молекулярной точки зрения (28).— § 7. Основное положение классической статистики. Микроканоническое распределение (29).— § 8. Об обосновании классической статистики с точки зрения классической механики (32).— § 9. О смысле применения понятия вероятности при обосновании статистики на основе классической механики (39).— § 10. Система в термостате. Теорема Гиббса о каноническом распределении (41).— § 11. Термодинамические функции и термодинамические равенства (47).— § 12. Применение классической статистики к идеальному одноатомному газу (52).— § 13. Распределение Максвелла-Больцмана для систем с аддитивной энергией (56).— § 14. Давление как внешний параметр (60).— § 15. Теорема о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы (61).— § 16. Средние значения произведений координат для системы, совершающей малые колебания (64).— § 17. Применение классической статистики к вопросу о теплоёмкости газов (66).— § 18. Теплоёмкость твёрдых тел (69).— § 19. Применение классической статистики к излучению (72).— § 20. Нормальные колебания непрерывных систем (74).— § 21. Распределение энергии в спектре равновесного излучения. Формула Рэлея-Джинса (81).— § 22. Свободная энергия разреженного газа при учёте влияния взаимодействия частиц (83).— § 23. Силы взаимодействия молекул. Уравнение состояния неидеального газа (86).	
Глава III. Теория флюктуаций	91
§ 24. Введение (91).— § 25. Предел чувствительности измерительных приборов, вызываемый флюктуациями (92).— § 26. Влияние флюктуаций на предел чувствительности гальванометра (93).— § 27. Флюктуации объёма, ванного газом или жидкостью. Предел чувствительности газового термометра (97).— § 28. Флюктуация плотности и числа частиц в системах с независимыми частицами (газы, растворы) (99).— § 29. Молекулярное рассеяние света (105).— § 30. Принцип Больцмана (110).— § 31. Вывод принципа Больцмана для системы в тер-	

мостате (114).—§ 32. Флюктуации плотности и рассеяние света в жидкостях и реальных газах (123).—§ 33. Вычисление флюктуаций величин, рассматриваемых как функции положения в пространстве (127).—§ 34. Применение к теории рассеяния света (133).

Глава IV. Основы квантовой статистики и её простейшие применения 136

§ 35. Общие положения квантовой статистики равновесных состояний (136).—§ 36. Термодинамические функции (140).—§ 37. Применение квантовой статистики к осциллятору. Формула Планка для его средней энергии (142).—§ 38. Теплоёмкость двухатомных газов (149).—§ 39. Теория теплоёмкости твёрдых тел (154).—§ 40. Колебания одномерной цепочки упруго связанных частиц (158).—§ 41. Теория теплоёмкости твёрдых тел (продолжение) (162).—§ 42. Кристаллы со сложной структурой элементарной ячейки (169).—§ 43. Равновесное излучение. Формула Планка (173).

Глава V. Применение общих принципов квантовой теории многих частиц. Статистика Бозе-Эйнштейна и Ферми . . . 174

§ 44. Трудности, приведшие к статистикам Бозе и Ферми (174).—§ 45. Принципы симметрии и антисимметрии (принцип Паули) и их формулировка в волновой механике для простейшего случая двух частиц (176).—§ 46. Принцип Паули и принцип симметрии в волновой механике системы, состоящей из многих одинаковых частиц (181).—§ 47. Возможные квантовые состояния частицы в сосуде (187).—§ 48. Применение статистики Бозе к фотонному газу (190).—§ 49. Статистика Ферми для случая «вырождения» газа (193).—§ 50. Парамагнетизм электронного газа и парамагнитные свойства щелочных металлов (196).—§ 51. Статистика Ферми. Общий случай (200).—§ 52. Идеальный газ, подчиняющийся статистике Бозе-Эйнштейна (215).

Глава VI. Броуновское движение. Некоторые общие вопросы статистической кинетики 218

§ 53. Броуновское движение (218).—§ 54. Общие методы статистической теории протекания процессов во времени; Цепи Маркова. Уравнение Эйнштейна-Фоккера (226).—§ 55. Некоторые применения уравнения Эйнштейна-Фоккера (234).—§ 56. Уравнение Эйнштейна-Фоккера для случая многих параметров и его приложения (236).—§ 57. Вращательное броуновское движение (238).—§ 58. Задачи о достижении границ. Применение к вычислению числа соударений броуновской частицы (243).—§ 59. Применение к теории коагуляции коллоидов (247).—§ 60. О средних по времени для случайных процессов, рассматриваемых как цепи Маркова (251).

Именной и предметный указатели 255

ВВЕДЕНИЕ

Постараемся коротко наметить содержание статистической физики—той главы теоретической физики, которую часто называют также кинетической теорией материи или статистической механикой.

Статистическую физику можно разделить на статистическую термодинамику, изучающую физические системы в состоянии термодинамического равновесия, и статистическую кинетику, занимающуюся теорией процессов в этих физических системах.

При этом в статистической физике явно вводится в рассмотрение молекулярная структура системы—в этом её характерное отличие от термодинамики и феноменологической теории процессов.

В отношении применяемых методов для статистической физики характерно, что она широко пользуется «статистическим методом»; т. е. аппаратом математической теории вероятности и теми физическими представлениями, которые с понятием вероятности связаны. Этим, собственно, и оправдывается название «статистической физика».

Задачи, которые ставит и решает статистическая термодинамика (термодинамическая статистика); можно охарактеризовать следующим образом. Исходя из определённых представлений о строении и механизме системы, например, газа, кристалла или излучения, определить значение различных физических величин в состоянии термодинамического равновесия, при данных внешних условиях—заданной температуре, объёме и т. д. При этом величины, характеризующие термодинамическое равновесие, рассматриваются как средние от тех или иных функций координат и импульсов нашей системы. Термодинамические равенства сохраняются при этом, как точные равенства, но относящиеся только к этим средним значениям. Это даёт возможность ввести в статистическую теорию все термодинамические величины: температуру, энтропию; свободную энергию и т. д.

Из сказанного вытекает, что предмет статистической термодинамики тот же, что и термодинамики формальной (феномено-

логической), не вводящей явно молекулярных представлений. Отличие в том, что последняя, помимо своих основных принципов, вынуждена использовать целый ряд результатов опыта — например, вид уравнений состояний тел. Без использования такого рода эмпирических положений формальная термодинамика ничего дать не может. В статистической же физике в основу кладётся та или иная модель тела, из которой уже получается уравнение состояния и все другие свойства тела. Однако, резкую границу между феноменологической и статистической термодинамикой провести вряд ли возможно. Это традиционное разделение имеет в значительной степени историческое происхождение.

Статистическая теория не изменила, как уже было указано, математической формулировки основных уравнений термодинамики, однако она существенно изменила их понимание. Существенно именно то, что эти уравнения относятся только к средним значениям. От таких средних — термодинамически равновесных значений возможны отклонения — «флуктуации». Существование их вытекает уже из самых общих и простых молекулярно-кинетических представлений. С ними связан целый ряд явлений, например, рассеяние света в прозрачных телах. Статистическая термодинамика даёт теорию явлений и этого рода.

Важный этап в развитии статистической физики представляет собой введение в неё квантовых представлений. Хотя нельзя не учесть, что во многих вопросах классическая статистическая физика, связанная с классической механикой, уже позволила решить ряд задач и хотя при решении, например, задач, относящихся к теории флуктуаций, она полностью сохранила своё значение и сейчас, всё же, вообще говоря, классическая физика приводит к ряду непреодолимых затруднений, в частности, в вопросах, касающихся теплоёмкости тел. Решение всех этих задач дела только квантовая статистика.

В настоящее время известно, что, изучая движение электронов, атомов, мы должны пользоваться квантовой механикой. Законы классической механики — это приближённые законы, имеющие место для тел достаточно большой массы. Поэтому было бы естественно и в изложении статистики с самого начала исходить из квантовых законов и сразу рассматривать квантовую статистику, классическую же рассматривать как предельный случай, приближённо правильный при определённых условиях.

Классическая статистика даёт правильные результаты при удачно выбранной модели системы, выбор которой часто не

может быть оправдан без квантовых представлений (примером этому служит представление молекул двухатомного газа в виде двух жёстко связанных материальных точек, ср. § 38). Кроме того, для применимости классической статистики необходимо условие достаточно высокой температуры.

Изложение в этой книге, однако, будем вести не начиная с квантовой статистики, а рассмотрим сперва классическую, чтобы сначала на ней проследить постановку задачи. Этим путём, пожалуй, можно яснее поставить и проследить общую задачу статистической теории, характерную как для классической, так и для квантовой статистики.

Статистическая кинетика занимается теорией процессов в телах. При этом здесь опять в отличие от феноменологической кинетики (например, гидро- и аэродинамики, формальной теории теплопроводности и т. д.) явно применяются определённые представления о молекулярном строении рассматриваемой физической системы. Примерами относящихся сюда задач могут служить вопросы, рассматриваемые в кинетической теории газов, в частности, теория процессов диффузии, теплопроводности, вязкости газов. Здесь удаётся не только обосновать известные эмпирические законы этих процессов, но и установить зависимость входящих в них постоянных от состояния газа и свойств его молекул.

При решении относящихся к кинетике вопросов задача никогда не решается, как задача механики совокупности молекул. В настоящее время в этой области можно наметить общий метод, который как и в классической, так и в квантовой теории состоит в том, что вводится вероятность состояния системы при определённом начальном состоянии, так называемая вероятность перехода. Эти вероятности переходов удовлетворяют некоторым уравнениям, отражающим особенности рассматриваемого процесса, и при таком подходе учитывается возможность флуктуаций. Законы феноменологической кинетики относятся к некоторым средним значениям.

В этой книге излагаются только отдельные задачи, относящиеся к статистической кинетике (гл. VI), и некоторые общие методы в их связи с задачами статистической термодинамики.

ГЛАВА I

НЕКОТОРЫЕ ТЕОРЕМЫ МЕХАНИКИ. О СМЫСЛЕ ПОНЯТИЯ ВЕРОЯТНОСТИ

§ 1. Уравнения Гамильтона. Фазовое пространство

Как известно из механики, дифференциальные уравнения движения любой механической консервативной системы могут быть написаны в форме Гамильтона:

$$\dot{q}_k = \frac{\partial H}{\partial p_k}, \quad \dot{p}_k = -\frac{\partial H}{\partial q_k}, \quad k=1, 2, \dots \quad (1,1)$$

Здесь q_k, p_k — обобщённые координаты и импульсы,

$$H(q, p) = H(q_1, q_2, \dots, q_n; p_1, \dots, p_n)$$

— гамильтонова функция системы. Она равна полной энергии системы, выраженной в функции от координат и импульсов. Вид этой функции определяется рассматриваемой системой. Гамильтонова функция H связана с функцией Лагранжа L соотношением

$$H = \sum_{k=1}^n p_k \dot{q}_k - L;$$

здесь n обозначает число степеней свободы системы.

Если движение рассматривается в инерциальной системе координат, если также отсутствует магнитное поле и можно пользоваться законами нерелятивистской механики (в дальнейшем мы почти исключительно и будем иметь дело с этим простейшим случаем); то гамильтонова функция равна сумме кинетической энергии K и потенциальной энергии U :

$$H = K(q, p) + U(q).$$

Интегралы движения, т. е. решения системы дифференциальных уравнений (1,1), могут быть представлены в виде:

$$p_k = \varphi_k(q_l^0, p_l^0, t), \quad q_k = \psi_k(q_l^0, p_l^0, t), \quad (1,2)$$

$$k, l = 1, 2, \dots, n,$$

где q_l^0, p_l^0 — начальные значения координат и импульсов.

Функции φ_k и ψ_k — однозначные непрерывные функции аргументов q_l^0, p_l^0 . Интегралы движения могут быть записаны ещё и в иной форме. А именно, разделив на уравнение $\dot{p}_1 = -\frac{\partial H}{\partial q_1}$ остальные $2n-1$ уравнения (1,1), получим:

$$\frac{dq_1}{dp_1} = -\frac{\frac{\partial H}{\partial p_1}}{\frac{\partial H}{\partial q_1}}, \dots, \frac{dp_n}{dp_1} = \frac{\frac{\partial H}{\partial q_n}}{\frac{\partial H}{\partial q_1}}. \quad (1,3)$$

Эта система, в случае не зависящей от времени гамильтоновой функции, не содержит t . Она имеет $2n-1$ интегралов, и в это число входит, очевидно, прежде всего, интеграл энергии

$$\Phi_1(q, p) \equiv H(q, p) = \alpha_1 = E \quad (1,4)$$

и кроме того ещё $2n-2$ интегралов:

$$\left. \begin{aligned} \Phi_2(q, p) &= \alpha_2 \\ \dots &\dots \\ \Phi_n(q, p) &= \alpha_n \\ \Psi_2(q, p) &= \beta_2 \\ \dots &\dots \\ \Psi_n(q, p) &= \beta_n \end{aligned} \right\} \quad (1,5)$$

где $\alpha_1, \dots, \alpha_n, \beta_2, \dots, \beta_n$ — постоянные интегрирования. Последний интеграл можно получить, решая, например, уравнение:

$$\frac{dp_1}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_1} \quad (1,6)$$

и пользуясь (1,4) и (1,5). Он имеет вид

$$\Psi_1(q, p) = t + \beta_1. \quad (1,7)$$

Действительно, прибавление к t любой постоянной не нарушает дифференциальных уравнений, так как в них t входит только под знаком дифференциала.

Для случая системы с одной степенью свободы все свойства решений уравнений движения легко могут быть пояснены путём графического изображения на плоскости. Рассмотрим, например, движение линейного осциллятора. Гамильтонова функция (для случая, когда масса равна единице) имеет следующий вид:

$$H = \frac{1}{2} (p^2 + \omega^2 q^2). \quad (1,8)$$

Уравнения Гамильтона

$$\dot{q} = \frac{\partial H}{\partial p} = p, \quad \dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial q} = -\omega^2 q$$

имеют интегралы, которые могут быть написаны в виде

$$\left. \begin{aligned} q &= q^0 \cos \omega t + \frac{p^0}{\omega} \sin \omega t \\ p &= -\omega q^0 \sin \omega t + p^0 \cos \omega t \end{aligned} \right\} \quad (1,9)$$

или в виде интеграла энергии

$$2H = p^2 + \omega^2 q^2 = 2E \quad (1,10)$$

и соотношения, определяющего зависимость p и q от времени,

$$\frac{1}{\omega} \arccos \frac{\omega q}{\sqrt{p^2 + \omega^2 q^2}} = t + \beta. \quad (1,11)$$

Состояние осциллятора можно изобразить точкой на «фазовой плоскости» (q, p). Движению системы соответствует перемещение изображающей фазовой точки по «фазовой» линии, определённой в нашем случае уравнением энергии. Эти кривые постоянной энергии представляют собой систему подобных эллипсов. Второй интеграл (1,11) определяет скорость движения фазовой точки по этой кривой.

В случае системы со многими степенями свободы пользуются аналогичной геометрической терминологией. Если величины q_k и p_k рассматривать как прямоугольные координаты в пространстве $2n$ измерений, то состояние системы («фаза») определяется точкой («фазовой точкой» или изображающей точкой) в этом $2n$ -мерном «фазовом пространстве». Если наша система — отдельная молекула, это пространство называют μ -пространством, если же это совокупность частиц — газ или другое тело в целом, — то Γ -пространством. С течением времени изображающая точка перемещается в фазовом пространстве по кривой, по «фазовой траектории». Эта кривая определяется пересечением $2n - 1$ «поверхностей» (1,4) и (1,5). Поэтому она в любом случае лежит на «поверхности энергии». Последний интеграл (1,7) определяет перемещение изображающей точки во времени. Производные q_k и p_k могут рассматриваться как компоненты $2n$ -мерного вектора — фазовой скорости — скорости движения изображающей точки по фазовой траектории. Заметим, что в силу однозначности решений уравнений движения две различные фазовые траектории пересекаться не могут. Действительно, если бы это имело место, то, при начальном положении изображающей точки в точке их пересечения, начальное

состояние системы определяло бы дальнейшее движение неоднозначно.)

Если мы рассмотрим не одну систему, а целую совокупность их, то состояние будет определено совокупностью фазовых точек, движение — совокупностью фазовых траекторий. Для наглядного представления мы можем сравнить наши фазовые точки с совокупностью частиц, взвешенных в жидкости (или, в пределе, в случае непрерывного их распределения, с краской, введённой в жидкость) и движущихся вместе с нею. При этом мы должны считать поток жидкости стационарным, так как в силу уравнений Гамильтона (H не зависит от t) фазовая скорость в данной точке не зависит от времени.

В статистической физике понятие поверхности энергии играет существенную роль. Поэтому приведём ещё примеры, касающиеся поверхности энергии в простейших случаях.

Рассмотрим систему со многими степенями свободы, совершающую малые колебания около положения равновесия. Как известно из механики, в этом случае всегда могут быть найдены «нормальные» координаты. В этих координатах гамильтонova функция выражается так:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^n (p_k^2 + \omega_k^2 q_k^2), \quad (1,12)$$

где ω_k — собственные частоты системы.

Уравнение энергии имеет вид

$$\sum_{k=1}^n (p_k^2 + \omega_k^2 q_k^2) = 2E. \quad (1,13)$$

Оно представляет $2n$ -мерный эллипсоид с полуосями

$$a_k = \sqrt{2E}, \quad b_k = \frac{\sqrt{2E}}{\omega_k}. \quad (1,14)$$

В качестве модели идеального одноатомного газа мы будем пользоваться представлением о системе невзаимодействующих материальных точек (в какой мере такое представление возможно, будет сказано ниже). Поскольку, однако, мы рассматриваем газ в сосуде (для простоты, допустим, прямоугольной формы) с координатами стенок a, a^*, b, b^*, c, c^* , мы должны учесть взаимодействие частиц со стенками.

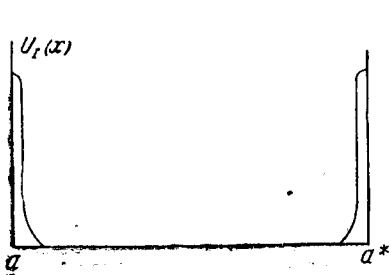
Мы не будем рассматривать детально вида этого взаимодействия: для нас важно только, что у стенок потенциальная энергия взаимодействия сильно увеличивается (вдали от них

она нуль), и появляются очень большие силы отталкивания, так что частица любой скорости отскакивает от стенок. Соответствующий ход потенциальной энергии одной частицы в зависимости от координаты x изображён на черт. 1.

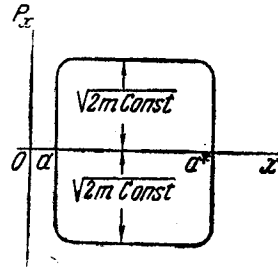
Гамильтонову функцию можно поэтому написать в следующем виде:

$$H = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N (p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2) + \sum_{i=1}^N \{ U_I(x_i) + U_{II}(y_i) + U_{III}(z_i) \}, \quad (1,15)$$

где функции U_I , U_{II} , U_{III} имеют указанный выше вид, N — число частиц в газе, так что $n = 3N$.



Черт. 1. Потенциальная энергия $U_I(x)$ частицы в сосуде.



Черт. 2. След поверхности энергии на рассекающей плоскости (x, p_x) .

«Сечение» (след) поверхности энергии n -мерным пространством импульсов (все координаты постоянны) определяется уравнением

$$\sum_{i=1}^N (p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2) = \text{const.}, \quad (1,16)$$

что представляет собою $3N$ -мерный шар. След поверхности энергии на 2-мерной плоскости (x_1, p_{1x}) определяется уравнением

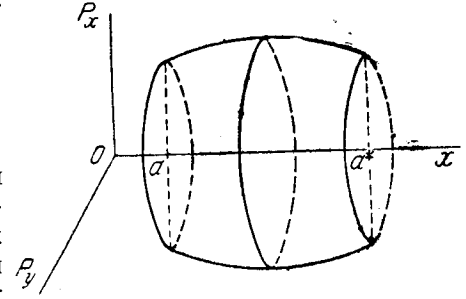
$$\frac{1}{2m} p_{1x}^2 + U_I(x_1) = \text{const.} \quad (1,17)$$

Принимая во внимание сказанное относительно функции U_I , легко представить, что этот след имеет характер, изображённый на черт. 2.

След в пространстве p_{1x}, p_{1y}, x_1 даётся уравнением

$$\frac{1}{2m} (p_{1x}^2 + p_{1y}^2) + U_I(x_1) = \text{const.} \quad (1,18)$$

Он изображён на черт. 3 и имеет вид бочки. Мы можем, таким образом, охарактеризовать нашу поверхность энергии, как поверхность «бочкообразную».



§ 2. Теорема Лиувилля

Для движения систем, подчиняющихся законам механики в форме Гамильтона, если состояние их описывать при помощи канонически сопряжённых переменных q_k и p_k , имеет место теорема Лиувилля.

Черт. 3. Поверхность энергии («бочкообразная») в пространстве (x, p_x, p_y) .

Рассмотрим прежде всего формулировку её для простейшего случая системы с одной степенью свободы, для линейного осциллятора. Пусть в момент $t=0$ имеется площадка, занятая на фазовой плоскости изображающими точками некоторой (непрерывной) совокупности систем. При движении данная площадка будет, очевидно, перемещаться и деформироваться. Однако, размер её (величина площади) при этом не изменится. Действительно, фазовые координаты точек этой площадки при движении преобразуются от q^0, p^0 в q, p согласно уравнению (1,9). Это преобразование может быть представлено, как совокупность трёх преобразований:

1) перехода от q^0, p^0 к x, y

$$x = q^0, \quad y = \frac{p^0}{\omega}, \quad (2,1)$$

т. е. с помощью растяжения всех фигур на плоскости в ω раз в направлении оси ординат;

2) перехода от x, y к x', y' путём поворота на угол $\varphi = \omega t$

$$\left. \begin{aligned} x' &= x \cos \varphi + y \sin \varphi \\ y' &= -x \sin \varphi + y \cos \varphi \end{aligned} \right\}; \quad (2,2)$$

3) перехода от x', y' к q, p с помощью сжатия в ω раз в направлении оси ординат

$$q = x', \quad p = \omega y'. \quad (2,3)$$

При повороте 2) площадь не меняется; изменения площади при сжатии 3) и растяжении 1) взаимно компенсируются. Таким образом, величина площади остаётся прежней, хотя форма площадки, очевидно, изменяется.

Теперь рассмотрим теорему Лиувилля для общего случая. Она формулируется так:

Величина $2n$ -мерного объёма, занятого в определённый момент времени некоторою непрерывной совокупностью фазовых точек, не изменяется при их движении.

Пусть в начальный момент $t=0$ фазовые точки непрерывно заполняли некоторую область \mathcal{G}_0 фазового пространства. Фазовый объём этой области G_0 равен интегралу от фазового элемента по этой области

$$G_0 = \iint_{\mathcal{G}_0} dq^0 dp^0, \quad (2,4)$$

причём $dq^0 dp^0 = dq_1^0 dq_2^0 \dots dp_n^0$.

Фазовые точки нашей совокупности систем движутся, и с течением времени координаты и импульсы их изменяются. В момент времени t точки будут находиться в некоторой области \mathcal{G}_t , которая определится из \mathcal{G}_0 , если каждую точку её (q^0, p^0) заменить в согласии с интегралами уравнений движения (1,2) на (q, p). Объём области \mathcal{G}_t будет

$$G_t = \iint_{\mathcal{G}_t} dq dp. \quad (2,5)$$

Теорема Лиувилля утверждает, что $G_t = G_0$. Прежде чем перейти к доказательству, заметим, что как было указано выше, движение фазовых точек можно уподобить движению частиц, взвешенных в жидкости, или (при непрерывном их распределении) движению краски (при отсутствии диффузии), распределённой в жидкости. Поэтому и движение, рассматриваемое в теореме Лиувилля с этой точки зрения, можно представить происходящим в несжимаемой жидкости. Это справедливо потому, что при движении величина G_t (будем считать, что этот объём покрашен краской) не меняется. Как известно, компоненты скоростей несжимаемой жидкости удовлетворяют уравнению

$$\frac{\partial x}{\partial x} + \frac{\partial y}{\partial y} + \frac{\partial z}{\partial z} = 0. \quad (2,6)$$

Это условие является необходимым и достаточным для того, чтобы при движении объём данной массы жидкости не менялся.

Слагающие скорости фазовых точек (\dot{q}_k, \dot{p}_k) в силу уравнений Гамильтона удовлетворяют условию

$$\sum_{k=1}^n \left(\frac{\partial \dot{q}_k}{\partial q_k} + \frac{\partial \dot{p}_k}{\partial p_k} \right) = \sum_{k=1}^n \left\{ \frac{\partial}{\partial q_k} \left(\frac{\partial H}{\partial p_k} \right) + \frac{\partial}{\partial p_k} \left(-\frac{\partial H}{\partial q_k} \right) \right\} = 0. \quad (2,7)$$

Чтобы внешняя аналогия этих уравнений была полной, введём единообразное обозначение для координат фазовых точек. Положим

$$q_k = X_k, \quad p_k = X_{n+k}, \quad (2,8)$$

тогда (2,7) можно переписать в виде

$$\sum_{k=1}^{2n} \frac{\partial \dot{X}_k}{\partial X_k} = 0, \quad (2,9)$$

вполне подобном (2,6) соответствующем равенству нулю $2n$ -мерной дивергенции фазовой скорости. Это условие легко истолковать так же, как равенство нулю дивергенции скорости в трёх измерениях, которым устанавливается, что количество «фазовых точек», входящих в любой фиксированный фазовый объём, равно числу выходящих, а это и есть условие несжимаемости «фазовой жидкости».

Докажем теперь, что в многомерном пространстве условие (2,9), так же как (2,6) в трёхмерном, выражает «несжимаемость», и тем самым докажем теорему Лиувилля.

В наших новых обозначениях имеем

$$G_0 = \iint_{\mathcal{G}_0} dX_1^0 \dots dX_{2n}^0, \quad G_t = \iint_{\mathcal{G}_t} dX_1 \dots dX_{2n}. \quad (2,10)$$

Чтобы сравнить величины G_0 и G_t , лучше всего преобразовать интегралы так, чтобы они распространялись на одну и ту же область интегрирования. В силу только что сказанного это можно сделать, если в G_t заменить, пользуясь (1,2), интегрирование по координатам и импульсам в момент t интегрированием по их значениям в момент 0. Тогда получим:

$$G_t = \iint_{\mathcal{G}_0} \left| \frac{\partial (X_1, X_2, \dots, X_{2n})}{\partial (X_1^0, X_2^0, \dots, X_{2n}^0)} \right| dX_1^0 dX_2^0 \dots dX_{2n}^0. \quad (2,11)$$

Таким образом, всё зависит от величины функционального определителя

$$D(t) = \frac{\partial (X_1, X_2, \dots, X_{2n})}{\partial (X_1^0, X_2^0, \dots, X_{2n}^0)}. \quad (2,12)$$

Сейчас мы покажем, что согласно (1,1), т. е. в силу уравнений Гамильтона, $D(t) = 1$. А тогда, очевидно, $G_t = G_0$, и теорема Лиувилля доказана.

В новых обозначениях интегралы движения (1,2) можно записать так:

$$X_k = f_k(X_1^0, X_2^0, \dots, X_{2n}^0, t). \quad (2,13)$$

Определитель $D(t) = \text{Det}(a_{ik})$ есть определитель $2n$ -порядка, где $a_{ik} = \frac{\partial X_i}{\partial X_k^0}$, $i, k = 1, 2, \dots, 2n$.

Докажем сначала, что определитель $D(t)$ не зависит от времени. Для этого дифференцируем его по t , по известным правилам:

$$\frac{dD}{dt} = \sum_{i,k=1}^{2n} \frac{\partial D}{\partial a_{ik}} \frac{da_{ik}}{dt}. \quad (2,14)$$

Здесь знак $\frac{d}{dt}$ обозначает в сущности частную производную при постоянных X_k^0 , так что, например, $\frac{dX_k}{dt} = \dot{X}_k$. Как известно,

$$\frac{\partial D}{\partial a_{ik}} = D_{ik}, \quad (2,15)$$

где D_{ik} есть минор определителя D :

$$\frac{da_{ik}}{dt} = \frac{d}{dt} \frac{\partial X_i}{\partial X_k^0} = \frac{\partial^2 X_i}{\partial X_k^0 \partial t} = \sum_{l=1}^{2n} \frac{\partial \dot{X}_i}{\partial X_l} \frac{\partial X_l}{\partial X_k^0} = \sum_{l=1}^{2n} a_{lk} \frac{\partial \dot{X}_i}{\partial X_l}. \quad (2,16)$$

Введя полученное в (2,14), имеем:

$$\frac{dD}{dt} = \sum_{i,k,l=1}^{2n} D_{ik} a_{lk} \frac{d\dot{X}_i}{dX_l}. \quad (2,17)$$

А так как по свойству миноров

$$\sum_{k=1}^{2n} D_{ik} a_{lk} = \begin{cases} D, & i = l; \\ 0, & i \neq l, \end{cases} \quad (2,18)$$

то в (2,17) останутся только члены с $i = l$, и

$$\frac{dD}{dt} = D \sum_{i=1}^{2n} \frac{\partial \dot{X}_i}{\partial X_i}. \quad (2,19)$$

Но в силу (2,9) правая часть равна нулю, поэтому и

$$\frac{dD}{dt} = 0, \quad (2,20)$$

и D не зависит от t . Чтобы определить его значение, достаточно найти его

величины при $t = 0$. В этом случае элементы определителя равны

$$a_{ik}^0 = \begin{cases} \frac{\partial X_i^0}{\partial X_k^0} = 1, & i = k; \\ 0, & i \neq k; \end{cases}$$

поэтому $D(0) = 1$. Следовательно, и при любом t $D(t) = 1$, и теорема Лиувилля доказана.

Приведём ещё один простой пример на теорему Лиувилля. Рассмотрим упругий удар двух шаров; движущихся по прямой (и не могущих с неё сойти). Пусть массы шаров m и M , импульсы их до удара p^0 и P^0 и после удара p и P . Они связаны соотношением

$$p^0 + P^0 = p + P, \quad (2,21)$$

определяющим сохранение полного импульса, и соотношением

$$\frac{p^{02}}{m} + \frac{P^{02}}{M} = \frac{p^2}{m} + \frac{P^2}{M},$$

выражающим закон сохранения энергии. Отсюда, как известно из механики, вытекает; что p и P связаны с p^0 и P^0 линейными однородными соотношениями.

Будем рассматривать два момента: непосредственно предшествующий удару и следующий за ним. Тогда координаты в эти моменты будут: $q^0 = q$; $Q^0 = Q$, так что в выражении для фазового объёма

$$\iiint dq dQ dp dP$$

имеет место равенство $\iint dq dQ = \iint dq^0 dQ^0$, и остаётся только показать, что

$$\iint dp dP = \iint dp^0 dP^0. \quad (2,22)$$

Импульсы p и P можно рассматривать, как прямоугольные координаты точки на плоскости. Если положить $p^0 = \sqrt{m}x^0$, $P^0 = \sqrt{M}y^0$, $p = \sqrt{m}x$, $P = \sqrt{M}y$, то переход от p^0 и P^0 к p и P можно представить себе, как результат следующих преобразований:

1) Преобразование от p^0 и P^0 к x^0 и y^0

$$p^0 = \sqrt{m}x, \quad P^0 = \sqrt{M}y. \quad (2,23)$$

Это изменение масштаба (сжатие любой фигуры) в \sqrt{m} раз по оси абсцисс и в \sqrt{M} раз по оси ординат.

2) Преобразование от x^0, y^0 к x, y . При этом преобразовании в силу (2,21) и (2,22) получаем:

$$\left. \begin{aligned} x^{02} + y^{02} &= x^2 + y^2 \\ \sqrt{m}x^0 + \sqrt{M}y^0 &= \sqrt{m}x + \sqrt{M}y \end{aligned} \right\} \quad (2,24)$$

Первое из двух соотношений показывает, что это линейное преобразование — ортогональное (и при этом в силу второго соотношения такое, при котором семейства прямых $\sqrt{m}x^0 + \sqrt{M}y^0 = \text{const.}$ преобразуются в самих себя, а следовательно, оно является преобразованием отражения от прямой, перпендикулярной к линиям этого же семейства).

3) Преобразование от x, y к p и P

$$x = \frac{P}{\sqrt{m}}, \quad y = \frac{P}{\sqrt{M}}. \quad (2,25)$$

Это растяжение любой фигуры в \sqrt{m} раз по оси абсцисс и в \sqrt{M} раз по оси ординат.

Площадь любой фигуры на нашей плоскости импульсов не изменяется при преобразовании 2) в силу его ортогональности.

При преобразовании 1) площади изменяются, очевидно, в $\frac{1}{\sqrt{mM}}$

раз, а при преобразовании 3) — в \sqrt{mM} раз. Поэтому в результате всех этих преобразований площадь любой фигуры остаётся без изменений, т. е. в полном согласии с теоремой Лиувилля.

Справедливость теоремы Лиувилля существенно упрощает ряд выводов статистической теории. Поэтому в статистической физике почти исключительно пользуются канонически сопряжёнными переменными q и p , так как только в этих переменных данная теорема выражается в изложенной форме.

Заметим ещё, что величина фазового объёма представляет собой инвариант относительно преобразования координат (и при соответствующем преобразовании импульсов). Не приводя доказательства*), заметим только, что по существу это положение уже доказано нами путём выкладок, приведённых для доказательства теоремы Лиувилля. Дело в том, что, как известно**), всякое каноническое преобразование q и p может быть представлено в виде совокупности бесконечно малых преобразований, удовлетворяющих уравнениям типа Гамильтона, причём t играет роль параметра преобразования (например, роль угла поворота координатных осей). При этих же преобразованиях

*) T. W. Gibbs, «Statistische Mechanik», гл. I.

**) Е. Уиттекер, Аналитическая динамика, гл. XI.

совершенно того же типа; что и преобразования p и q , при движении системы по теореме Лиувилля фазовый объём не меняется.

§ 3. Формальное и физическое понятие вероятности

Статистическая физика широко использует идеи, метод и математический аппарат теории вероятности. Поэтому здесь необходимо привести основные положения этой последней и выяснить смысл их, имея в виду применение к вопросам статистической физики.

Современная математическая теория вероятности, как всякая математическая теория, строится, исходя из ряда определений и аксиом, относящихся к понятию вероятности. Пользуясь ими, можно, зная вероятность одних «событий» (под событием понимается совокупность значений одного или нескольких переменных — «случайных величин»), находить вероятность других событий.

Вероятностью событий называют числа; обладающие свойствами, которые мы приводим здесь, ограничиваясь частным случаем, когда случайная величина принимает конечное число значений*).

Пусть переменное x принимает n значений: x_1, x_2, \dots, x_n .

Пусть $W(x)$ — такая функция x , что $\sum_{i=1}^n W(x_i) = 1$; величина

$W(x)$ называется вероятностью значения x . Пусть \mathcal{X} — совокупность значений $x_{q_1}, x_{q_2}, \dots, x_{q_s}$. Вероятностью этой совокупности значений называют величину

$$W(\mathcal{X}) = \sum_{k=1}^s W(x_{q_k}). \quad (3,1)$$

Если \mathcal{X}' и \mathcal{X}'' — две разные совокупности значений (не имеющие общих точек — «непересекающиеся») и \mathcal{X} — совокупность $(x_{q_1}, x_{q_2}, \dots, x_{q_1})$, а \mathcal{X}'' — совокупность значений $x_{q_{1+1}}, x_{q_{1+2}}, \dots, x_{q_s}$, то, очевидно, $W(\mathcal{X}) = W(\mathcal{X}') + W(\mathcal{X}'')$ («теорема сложения вероятностей»).

*) По вопросу об основах математической теории вероятности см. А. Н. Колмогоров, Основные понятия теории вероятностей, 1936; а также современные учебники теории вероятности, например: С. Н. Бернштейн (3-е изд.), Теория вероятностей, В. И. Гливенко, Теория вероятностей (1938). Здесь же мы не стремимся ни к общности, ни к строгости, приводя в дальнейшем только основные моменты для того, чтобы было ясно, что понимается под «формальной теорией вероятности».

Пусть теперь мы имеем 2 переменные: переменную x , принимающую значение x_1, x_2, \dots, x_n , и переменную y , принимающую значения y_1, y_2, \dots, y_m . Кроме того, задана функция

$W(x, y)$, причём $\sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^m W(x_i, y_k) = 1$. Тогда величина

$W(x, y)$ называется вероятностью значений x, y . Вероятностью же совокупности значений $\mathcal{C}(x_{q_1}, \dots, x_{q_1}, y_{p_1}, \dots, y_{p_s})$ называется величина

$$W(\mathcal{C}) = \sum_{i=1}^{t-1} \sum_{k=1}^{s-1} W(x_{q_i}, y_{p_k}). \quad (3,2)$$

Для двух разных непересекающихся совокупностей \mathcal{C}' и \mathcal{C}'' , если $\mathcal{C} = \mathcal{C}' + \mathcal{C}''$, имеем:

$$W(\mathcal{C}) = W(\mathcal{C}') + W(\mathcal{C}''). \quad (3,3)$$

Вероятностью значения x называется величина

$$W_1(x) = \sum_{i=1}^m W(x, y_i). \quad (3,4)$$

Условной вероятностью y при заданном x называется величина

$$W_x(y) = \frac{W(x, y)}{W_1(x)}. \quad (3,5)$$

Если $W_x(y)$ не зависит от x , то случайные величины x и y называются статистически независимыми, и $W(x, y) = W_1(x) W_2(y)$.

Комплекс этих положений (и их обобщений на случайные величины, принимающие бесконечное число дискретных или непрерывных значений в пространстве любого числа измерений) и всех теорем, которые из них выводятся, мы будем называть «формальной теорией вероятностей». Чтобы эта теория могла быть применена в вопросах физики (а также и любой другой конкретной науки, например, биологии), нужно, однако, сделать ещё один важный шаг — осмыслить понятие вероятности. Дело в том, что во всех приложениях понятие вероятности события отождествляется с относительной частотой его появления при тех или иных условиях. В формальной же теории вероятностей конкретный смысл понятия вероятности остаётся произвольным. Вероятность никак не связывается с какой бы

то ни было частотой появления, и поэтому, в сущности, формальная теория вероятностей может применяться так, что вероятности вообще приписывается смысл, ничего общего с частотой появления события не имеющих.

При решении этого вопроса в приложениях можно идти двумя путями. Можно, во-первых, при каждом применении определить смысл ряда понятий: вероятности, условной вероятности и понятие статистической независимости. Заметим, что такой путь мыслим в статистической физике для ограниченного круга вопросов; именно, в классической статистической термодинамике — этот путь намечен в § 8 и 9.

Однако, гораздо более общее и плодотворное решение этого вопроса получается на другом пути. Этот путь, систематически проведённый Мизесом*, состоит в том, что уже в рамках математической теории понятие вероятности события связывается с относительной частотой появления данного события в целой их последовательности. Хотя при проведении этой идеи встречаются серьёзные математические трудности; однако, повидимому, они могут быть преодолены. Основным является понятие «коллектива». Коллективом называется бесконечная последовательность значений одной переменной (или нескольких переменных); обладающей следующими двумя свойствами.

I. Пусть среди n первых элементов последовательности $n(x)$ элементов, которым соответствует значение переменной x ; существует предел

$$W(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n(x)}{n} \quad (3,6)$$

(или, в случае 2 переменных, предел $W(x, y) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n(x, y)}{n}$), который называется вероятностью значения x .

II. При любом выборе «подпоследовательности» n' элементов, являющейся частью последовательности n , существует предел

$$W'(x) = \lim_{n' \rightarrow \infty} \frac{n'(x)}{n'}, \quad (3,6a)$$

причём

$$\frac{W'(x_1)}{W'(x_2)} = \frac{W(x_1)}{W(x_2)}. \quad (3,6b)$$

Это второе свойство может быть названо произвольностью выбора. Таким образом; при этом подходе вероятность всегда характеризует определённый «коллектив»; и каждой операции

* См. R. Mises, Vorlesungen aus dem Gebiete der angewandten Mathematik, I. Wahrscheinlichkeitsrechnung, и популярное изложение в книге М и з е с а, Вероятность и статистика (русск. пер., ГНТТИ, 1931).

над вероятностями соответствует построение по определённому закону нового коллектива. Например, при переходе от одного коллектива к другому, элементами которого являются совокупности элементов первого, мы получаем коллектив, для которого вероятности равны сумме первоначальных. Если из коллектива значений двух переменных (x, y) взять последовательность тех значений, для которых x имеет заданное значение, то легко показать, что эта новая последовательность тоже будет коллективом, причём для него вероятность равна условной вероятности $W_x(y)$.

Такая постановка задачи сразу связывает вероятностные понятия с частотой появления и потому позволяет ясно сформулировать задачу во всех вопросах; где эти понятия применяются. Вероятностные понятия применяются к явлениям, которые могут быть неограниченно повторены при некоторых неизменных условиях. Последовательность появления определённых событий при этих условиях рассматривается как коллектив, и, таким образом, открывается возможность применения теории вероятности к конкретным вопросам. Уже в квантовую механику входит понятие вероятности, которое имеет в ней именно такой смысл. Поэтому опирающаяся на квантовую механику квантовая статистика также неизбежно базируется на подобных представлениях. В статистической теории процессов, например, в теории броуновского движения; применяют понятие вероятности перехода и существенно пользуются понятием статистической независимости. Все эти понятия могут быть физически осмыслены только при условии; если понятие вероятности связывать с некоторой последовательностью событий — коллективом.

§ 4. Совокупности систем

Мы уже видели, что вместо того чтобы рассматривать движение одной системы, можно рассматривать движение совокупности независимых систем. Рассмотрим этот вопрос более подробно.

Пусть имеется N систем (будем считать, что число N неограниченно велико). Состояние каждой системы изображается точкой в фазовом пространстве. Доля общего числа систем, фазовые точки которых в момент t заключены в элементе $dX = dX_1 dX_2 \dots dX_{2n} = dq_1 dq_2 \dots dp_n$, составляет

$$w(X, t) dX.$$

Функцию $w(X, t) = w(q_1, q_2, \dots, p_n, t)$ называют фазовой плотностью распределения. Её можно также рассматривать, как плотность вероятности того, что система имеет данное состояние. (Очевидно, что «произвольность выбора» здесь не используется, так что понятие вероятности можно понимать и чисто формально.) С течением времени изображающие точки

нашей совокупности движутся в фазовом пространстве, поэтому меняется и плотность их распределения w . Найдём законы изменения этой функции.

Все системы, которые в момент t находились в объёме dX , через промежуток времени dt перейдут в элемент dX' , получающийся из dX путём его движения в фазовом пространстве. Значит, число систем в dX' к моменту $t + dt$ равно числу систем в dX к моменту t , то-есть

$$w(X', t + dt) dX' = w(X, t) dX. \quad (4,1)$$

В терминах теории вероятности это равенство выражает, что фазовая точка, находившаяся в момент t в элементе dX , с достоверностью окажется в элементе dX' в момент $t + dt$.

В силу теоремы Лиувилля $dX' = dX$ и, кроме того, X имеет в фазовом пространстве координаты q_1, q_2, \dots, p_n , а точка X' — фазовые координаты $q_1 + \dot{q}_1 dt, q_2 + \dot{q}_2 dt, \dots, p_n + \dot{p}_n dt$. Поэтому получаем $w(X', t + dt) = w(X, t)$, то-есть

$$w(q_1 + \dot{q}_1 dt, q_2 + \dot{q}_2 dt, \dots, p_n + \dot{p}_n dt, t + dt) = w(q_1, q_2, \dots, p_n, t)$$

или

$$\frac{dw}{dt} = \sum_{k=1}^n \left(\frac{\partial w}{\partial q_k} \dot{q}_k + \frac{\partial w}{\partial p_k} \dot{p}_k \right) + \frac{\partial w}{\partial t} = 0. \quad (4,2)$$

Заменив \dot{q}_k , в согласии с уравнениями Гамильтона, на $\frac{\partial H}{\partial p_k}$, а \dot{p}_k на

$-\frac{\partial H}{\partial q_k}$, получим:

$$\sum_{k=1}^n \left(\frac{\partial w}{\partial q_k} \frac{\partial H}{\partial p_k} - \frac{\partial w}{\partial p_k} \frac{\partial H}{\partial q_k} \right) + \frac{\partial w}{\partial t} = 0. \quad (4,3)$$

Далее, найдём условие стационарности распределения, т. е. найдём такую фазовую плотность, которая не меняется при движении систем.

Стационарное распределение должно удовлетворять условию

$$\frac{\partial w}{\partial t} = 0$$

или, в силу (4,3), условию

$$\sum_{k=1}^n \left(\frac{\partial w}{\partial q_k} \frac{\partial H}{\partial p_k} - \frac{\partial w}{\partial p_k} \frac{\partial H}{\partial q_k} \right) = 0. \quad (4,4)$$

Это линейное дифференциальное уравнение в частных производных первого порядка для функции w . Соответствующая ему система в полных производных — система (1,3). Согласно общему известному правилу, общий интеграл уравнения (4,4) есть произвольная функция всех интегралов уравнений системы (1,3). Таким образом,

$$w = f(\Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_n, \Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_n). \quad (4,5)$$

Это наиболее общий вид стационарной плотности распределения.

ОСНОВЫ КЛАССИЧЕСКОЙ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

§ 5. Термодинамическое равновесие. Внешние и внутренние параметры

Как известно, задача термодинамики—это изучение свойств тел в состоянии равновесия («термодинамического равновесия»). Эта же задача ставится и в статистической термодинамике, которой будет посвящена эта глава книги. Только в статистической теории мы будем исходить из определённых представлений о строении тела—его молекулярной структуры, будем считать, что нам известны силы, действующие между его частицами; и взаимодействие его частиц с внешними телами. Задача статистической термодинамики—исходя из определённой молекулярной модели тела, найти свойства этого тела и их зависимость от температуры и внешних условий; в которых оно находится.

В классической статистике состояние системы определяется так же, как в классической механике, заданием всех координат и скоростей (или импульсов) системы.

Разберём более подробно, как можно поставить задачу статистической термодинамики. Для конкретности рассмотрим задачу на примере; предполагая, что наша система—газ.

Состояние газа определяется заданием координат и скоростей всех его молекул. Однако, кроме этого нужно как-то задать и другие условия, в которых находится наша система. Нужно определить положение стенок сосуда, положение внешних тел, действующих на молекулы газа с определёнными силами; или величину этих внешних сил (например, силы тяжести).

Координаты внешних по отношению к рассматриваемой системе тел или любые их функции мы называем внешними параметрами. Величины, зависящие от координат и скоростей частиц рассматриваемой системы (которые могут зависеть также и от внешних параметров); будем называть внутренними параметрами системы. Любая однозначная функция состояния системы, т. е. функция координат и скоростей частиц, является; таким образом, внутренним параметром.

Давление газа на стенку, т. е. сила, с которой действуют молекулы газа на стенку, зависит от взаимного положения молекул и стенки. Это—внутренний параметр. Число молекул в определённой части сосуда (например, в нижней половине его) зависит от их координат, значит, и эта величина—внутрен-

ний параметр. Если газ состоит из молекул, представляющих собой электрические диполи, то проекция электрического момента всего газа на какое-нибудь направление зависит от углов, которые образуют дипольные моменты молекул с этим направлением. Значит, проекция электрического момента газа—внутренний параметр. Если газ состоит из молекул, способных диссоциировать на атомы, то доля диссоциированных молекул—тоже внутренний параметр; она зависит от положения атомов. Магнитный момент газа, состоящего из электрических заряженных частиц,—тоже внутренний параметр; он зависит от положения и скоростей частиц.

Задание внешних параметров ещё не определяет полностью условий, в которых находится система. Кроме этого нужно ещё знать, как происходит тепловой обмен с окружающими телами. Можно, например, рассматривать систему, для которой этот тепловой обмен исключён,—систему, помещённую в адиабатическую оболочку. Можно также рассматривать систему, способную обмениваться теплом с окружающими телами заданной температуры. В этом случае мы будем говорить, что система находится в термостате.

Выводы термодинамики обычно используют следующее положение: Значение всех внутренних параметров при термодинамическом равновесии зависит только от внешних параметров и температуры.

Например, давление тела (внутренний параметр) при равновесии зависит от объёма сосуда (внешний параметр) и температуры. Зависимость эта даётся уравнением состояния. Точно так же электрический момент тела при равновесии зависит от электрического поля и объёма тела (плотности)—внешних параметров и температуры, так как диэлектрическая постоянная есть функция плотности и температуры. Степень диссоциации в газе при равновесии определяется занимаемым объёмом и температурой.

Обозначая внешние параметры через a_1, a_2, \dots , температуру T , внутренний параметр ξ ; а его равновесное значение ξ_0 , можно записать это положение термодинамики в следующем виде:

$$\xi_0 = \Phi(a_1, a_2, \dots, T).$$

Энергия системы E также при равновесии зависит только от $a_1; a_2, \dots$ и T . Поэтому мы можем исключить температуру и вместо неё ввести энергию системы. Тогда данное положение термодинамики можно формулировать так: При термодинамическом равновесии все внутренние

параметры суть функции только внешних параметров и энергии, т. е.

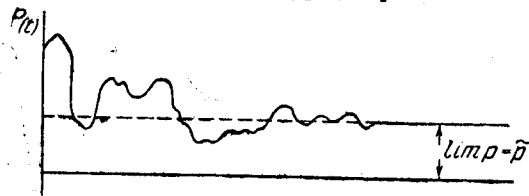
$$\xi_0 = f(a_1, a_2, \dots, E).$$

§ 6. Термодинамическое равновесие с молекулярной точки зрения

Будем рассматривать систему, находящуюся при определённых внешних условиях. Отсюда следует, во-первых, что внешние параметры имеют заданные значения. Предполагая это, мы отвлекаемся тем самым от теплового движения внешних тел, положение которых определяют эти внешние параметры. Во-вторых, предполагается, что либо система заключена в адиабатическую оболочку, либо задана температура тел, с которыми система находится в тепловом контакте.

Мы должны прежде всего выяснить, что нужно понимать с молекулярной точки зрения под равновесным (соответствующим термодинамическому равновесию) значением того или иного внутреннего параметра системы. Чтобы выяснить это, рассмотрим простейший пример — давление газа на стенки сосуда.

С точки зрения феноменологической дело обстоит так: в первый момент газ может находиться в каком-нибудь состоянии, отличном от состояния термодинамического равновесия; плотности (и температуры) в разных его точках — разные, давле-



Черт. 4. Приход системы в стационарное состояние $\lim p = \bar{p}$.

ние в разных точках тоже может быть различно. Затем газ постепенно приходит в состояние термодинамического равновесия, давление на стенку приобретает некоторое совершенно определённое стационарное равновесное значение (см. черт. 4). Это равновесное значение давления, асимптотическое при $t \rightarrow \infty$, может быть, очевидно, так же определено, как среднее значение от давления за чрезвычайно длинный промежуток времени:

$$p_0 = \bar{p} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T p(t) dt$$

(здесь, как и всюду в дальнейшем, знак \sim обозначает «среднее по времени» в только что указанном смысле).

Давление на стенку представляет собой силу; действующую на стенку со стороны молекул газа. Сила эта зависит от положений молекул; и, поскольку молекулы движутся, она является быстро изменяющейся функцией времени. Такие быстрые изменения («флуктуации») ускользают при обычных способах измерения давления, например, при измерении его манометром. Результаты измерения дают всегда средние значения давления за определённый промежуток времени. Если мы хотим получить «равновесное» значение давления, мы должны, в согласии со сказанным выше, брать среднее значение за бесконечно большой промежуток времени.

Подобные же рассуждения можно провести и в других случаях по отношению к таким величинам, как, например, электрическая и магнитная поляризация, плотность в какой-нибудь части сосуда, концентрация того или иного вещества при химических реакциях и т. д.

Мы можем поэтому сказать; что равновесное значение любого внутреннего параметра равно среднему значению за бесконечно большой промежуток времени от соответствующей этому параметру функции координат и скоростей. Эти средние значения параметров и характеризуют термодинамическое равновесие.

§ 7. Основное положение классической статистики. Микробаноническое распределение

Мы видели, что значение любой функции состояния системы при термодинамическом равновесии представляет собой среднее по времени от этой функции состояния. Для функции $F(q, p)$ это среднее равно

$$\bar{F} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T F(q, p) dt. \quad (7,1)$$

Чтобы, пользуясь непосредственно этим определением среднего по времени, вычислить его, нужно, во-первых, знать законы изменения состояния системы во времени и во-вторых, пользуясь этими законами, найти зависимость всех q и p от времени. Тогда, подставив их значения в (7,1), можно выполнить интегрирование по времени.

Статистическая теория равновесных состояний не идёт по этому пути. Целью её является дать возможность находить равновесные значения функций состояния, если известна зависимость энергии системы (гамильтоновой функции) от коорди-

нат и импульсов. Основная идея статистики состоит в замене средних по времени математическими ожиданиями от интересующей нас функции $F(q; p)$; взятыми с помощью определённых функций распределения вероятности.

Рассмотрим некоторое распределение вероятности в фазовом пространстве координат и импульсов. Пусть имеется

$$dW = w(q_1, q_2, \dots, p_n) dq_1 dq_2 \dots dp_n$$

или, короче, пользуясь обозначениями, введёнными в § 2,

$$dW = w(X) dX$$

— вероятность того, что система по своему состоянию находится в промежутке с координатами $q_1, q_1 + dq_1; q_2, q_2 + dq_2; \dots; q_n, q_n + dq_n$ и импульсами $p_1, p_1 + dp_1; p_2, p_2 + dp_2; \dots; p_n, p_n + dp_n$. Таким образом, $w(X) = w(q_1, q_2, \dots, p_n)$; даёт плотность этой вероятности в точке q_1, q_2, \dots, p_n . Для наглядности мы можем представить себе, что фазовое пространство заполнено очень большим числом точек, изображающих возможное состояние систем, а dW даёт долю всего числа точек, лежащих в элементе dX .

Математическое ожидание или «среднее статистическое» от некоторой функции состояния системы $F(q, p) = F(X)$ равно

$$\bar{F} = \int F(X) dW(X), \quad (7,2)$$

где интегрирование распространено по всему фазовому пространству. При этом, конечно,

$$\int dW = 1. \quad (7,3)$$

Задачей теории является, таким образом, найти такой закон распределения, чтобы взятое с его помощью статистическое среднее \bar{F} от любой функции $F(X)$ давало бы среднее по времени от этой функции \bar{F} . Поскольку математические ожидания, взятые с помощью введённого нами распределения, должны совпадать со средними по времени, то сама вероятность состояния должна быть связана с временем пребывания системы в этом состоянии.

Основное положение классической статистики состоит в том, что вероятность распределения, удовлетворяющая поставленному требованию для изолированной (находящейся в адiabатической оболочке) системы, даётся «микрoканоническим распределением».

Микрoканоническим распределением называется распределение, для которого плотность вероятности постоянна и отлична от нуля только в бесконечно тонком слое; между двумя поверхностями энергии $H(X) = E$ и $H(X) = E + \Delta E$ (где E — энергия рассматриваемой нами системы); в остальной части фазового пространства плотность вероятности равна нулю.

Для микрoканонического распределения имеем:

$$w = C \text{ при } E \leq H(X) \leq E + \Delta E \\ w = 0 \text{ при } H(X) < E \text{ и } H(X) > E + \Delta E \}, \quad (7,4)$$

причём ΔE нужно устремлять к нулю. Таким образом, в микрoканоническом распределении вероятность отлична от нуля, как это и должно быть для энергетически замкнутой системы, только для тех состояний X ; для которых энергия $H(X)$ имеет заданное значение E .

Воспользовавшись «символом Дирака» $\delta(\xi)^*$, выражение для вероятности в случае микрoканонического распределения можно написать так:

$$dW(X) = w(X) dX = C \cdot \delta(H(X) - E) dX. \quad (7,5)$$

Это равенство выражает совершенно то же самое, что и (7,4). Значение постоянной C легко определить из «условия нормирования» вероятности:

$$\int w(X) dX = 1,$$

т. е. из условия

$$C \int \delta(H(X) - E) dX = 1.$$

Интегрируя по фазовому пространству, сначала по бесконечно тонкому слою между двумя поверхностями энергии $H(X) = \varepsilon$ и $H(X) = \varepsilon + d\varepsilon$, и обозначая объём этого слоя через $\Omega(\varepsilon) d\varepsilon$, получим:

$$C \int \delta(\varepsilon - E) \Omega(\varepsilon) d\varepsilon = 1.$$

*) $\delta(\xi) = 0$ при $\xi \neq 0$, $\int \delta(\xi) d\xi = 1$. Он удовлетворяет условию

$$\int f(\xi) \delta(\xi - \eta) d\xi = f(\eta).$$

Но $\delta(\varepsilon - E)$ отлична от нуля только при $\varepsilon = E$. Поэтому $\Omega(\varepsilon)$ можно вынести из-под знака интеграла, положив $\varepsilon = E$. Кроме того, $\int \delta(\varepsilon - E) d\varepsilon = 1$. Таким образом, получим $C\Omega(E) = 1$, т. е.

$$C = \frac{1}{\Omega(E)}. \quad (7,6)$$

Сформулировав основное положение классической статистики, мы пока не дали ему никакого обоснования. Но сейчас известно, что классическая механика справедлива только приближённо, как предельный случай квантовой. То же относится и к классической статистике, и она правильна лишь приближённо, в частности, при достаточно высоких температурах, как предельный случай квантовой статистики. Поэтому, в сущности, естественно было бы сначала обосновать квантовую статистику, а из неё уже, как известное приближение, получить положения классической статистики. Тем не менее представляется интересным даже с точки зрения логической разобрать вопрос об обосновании классической статистики; исходя из классической механики. Этот вопрос разбирается в следующем параграфе. Мы увидим, что положения классической статистики с неизбежностью должны быть приняты, если мы хотим, с одной стороны, удовлетворить общим положениям термодинамики и, с другой стороны, законам классической механики.

§ 8. Об обосновании классической статистики с точки зрения классической механики

Формулируя основные положения классической теории равновесных состояний, мы предполагали только, что состояние системы может быть определено координатами и импульсами и что энергия системы является их определённой функцией. Сейчас мы предположим, что наша изолированная система точно подчиняется классической механике. Тогда законы изменения состояния системы во времени известны и средние по времени от любой функции состояния принципиально могут быть найдены.

Чтобы выяснить сперва вопрос на простом примере, рассмотрим сначала простейшую систему с одной степенью свободы — гармонический осциллятор. Уравнение движения здесь легко интегрируется и среднее по времени может быть вычислено элементарно. Найдём его и сравним со средним микроканоническим.

Гамильтонова функция осциллятора равна

$$H = \frac{1}{2} (p^2 + \omega^2 q^2)$$

(масса принята равной единице), а интегралы уравнений движения осциллятора имеют вид

$$q = \frac{\sqrt{2E}}{\omega} \sin \omega(t + \beta), \quad p = \sqrt{2E} \cos \omega(t + \beta). \quad (8,1)$$

В силу периодичности движения среднее от любой функции $F(q, p)$ за бесконечно большой промежуток времени может быть заменено средним за период $\frac{2\pi}{\omega}$ и равно

$$\tilde{F} = \frac{\omega}{2\pi} \int_0^{2\pi/\omega} F \left(\frac{\sqrt{2E}}{\omega} \sin \omega(t + \beta), \sqrt{2E} \cos \omega(t + \beta) \right) dt, \quad (8,2)$$

оно зависит от энергии E .

Энергия E имеет здесь определённое заданное значение. Мы можем, не меняя величины этого выражения, взять от него среднее по бесконечно малому интервалу значений E и получим тогда:

$$\begin{aligned} \tilde{F} &= \lim_{\Delta E \rightarrow 0} \frac{\int_E^{E+\Delta E} \tilde{F} dE}{\Delta E} = \\ &= \lim_{\Delta E \rightarrow 0} \frac{\omega}{\Delta E \cdot 2\pi} \int_E^{E+\Delta E} \int_0^{2\pi/\omega} F \left\{ \frac{\sqrt{2E}}{\omega} \sin \omega(t + \beta), \right. \\ &\quad \left. \sqrt{2E} \cos \omega(t + \beta) \right\} dE dt. \end{aligned}$$

Теперь произведём под интегралом замену переменных, от E и t перейдём к q и p . Пользуясь (8,1), вычисляем функциональный детерминант (определитель Якоби)

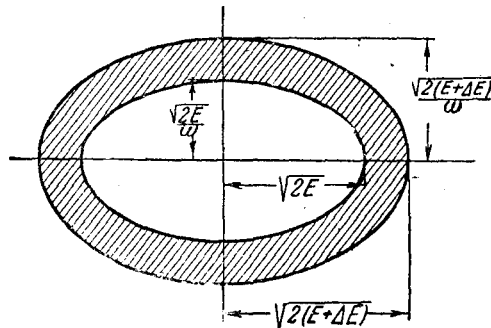
$$\frac{\partial(q, p)}{\partial(t, E)} = \begin{vmatrix} \sqrt{2E} \cos \omega(t + \beta) & \frac{1}{\omega} \sqrt{\frac{1}{2E}} \sin \omega(t + \beta) \\ -\omega \sqrt{2E} \sin \omega(t + \beta) & \sqrt{\frac{1}{2E}} \cos \omega(t + \beta) \end{vmatrix} = 1.$$

Совершив замену, находим

$$\tilde{F} = \lim_{\Delta E \rightarrow 0} \frac{\omega}{2\pi \Delta E} \iint F(q, p) dq dp, \quad (8,3)$$

где интегрирование распространено на бесконечно узкую полосу между теми же эллипсами, что и в (8,2).

Микроканоническое распределение для осциллятора мы получим, если зададим плотность вероятности равной постоянной (отличной от нуля) в полосе между эллипсом $p^2 + \omega^2 q^2 = 2E$ и эллипсом $p^2 + \omega^2 q^2 = 2(E + \Delta E)$ (на черт. 5 заштрихованная полоса) и равной нулю вне этой полосы. Площадь этой полоски равна



Черт. 5. Поверхности энергии осциллятора — семейство эллипсов.

$$\Omega \Delta E = \Delta (\pi ab) = \frac{2\pi \Delta E}{\omega}.$$

Среднее статистическое от функции $F(q, p)$ равно, следовательно,

$$\bar{F} = \lim_{\Delta E \rightarrow 0} \frac{\omega}{2\pi \Delta E} \int_{p^2 + \omega^2 q^2 = 2E}^{p^2 + \omega^2 q^2 = 2(E + \Delta E)} F(q, p) dq dp. \quad (8,4)$$

Сравнивая (8,3) и (8,4), убеждаемся, что в этом примере среднее по времени совпадает со средним микроканоническим.

Вернёмся к общей постановке вопроса. Рассмотрим энергетически изолированную (консервативную) механическую систему. Интегралы дифференциальных уравнений движения (1,4) и (1,5) можно разрешить относительно q_k и p_k и представить в виде

$$\left. \begin{aligned} q_k &= \varphi_k(t + \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n, \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n), \\ p_k &= \psi_k(t + \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n, \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n). \end{aligned} \right\} \quad (8,5)$$

Пользуясь нашими сокращёнными обозначениями, можем написать эти уравнения так:

$$X = \Phi(t + \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n, \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n). \quad (8,6)$$

Среднее по времени от какой-нибудь функции состояния системы $F(X)$ равно

$$\begin{aligned} \tilde{F} &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T F(X) dt = \\ &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T F\{\Phi(t + \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n, \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n)\} dt. \quad (8,7) \end{aligned}$$

Это среднее [мы всегда предполагаем, конечно, что предел выражения (8,7) существует], очевидно, будет, вообще говоря, функцией всех $2n-1$ постоянных интегрирования $\beta_2, \beta_3, \dots, \beta_n, \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$, кроме β_1 , от которой оно не зависит.

Как мы знаем, средние по времени от функций состояния дают «равновесные» (соответствующие термодинамическому равновесию) значения этих функций. Сопоставим же только что сделанный вывод о зависимости средних по времени от постоянных движения с формулированным в § 5 положением термодинамики. Согласно этому положению равновесные значения функции состояния (внутренние параметры), т. е. их средние по времени, зависят только от одной постоянной — энергии системы. Они зависят, конечно, и от внешних параметров, но эту зависимость мы в данном параграфе рассматривать не будем, считая внешние параметры постоянными. Поэтому, чтобы удовлетворить настоящему положению термодинамики, нужно предположить, что рассматриваемые нами молекулярные системы обладают тем специальным свойством, что для них среднее по времени от любой однозначной функции состояния зависит только от значения интеграла энергии $\alpha_1 \equiv E$. Для любой $F(X)$ мы должны, следовательно, иметь соотношение

$$\tilde{F}(X) = f_F(E). \quad (8,8)$$

Системы, обладающие этими свойствами, будем называть эргодическими системами*). Таким образом, чтобы удовлетворить требованиям термодинамики, мы должны допустить эргодичность рассматриваемых ею систем. Для эргодической системы среднее по времени от любой (однозначной) функции состояния равно среднему статистическому для микроканонического распределения. Приведём доказательство этого положения.

Рассмотрим микроканоническое среднее (соответствующее распределению с энергией, равной E) от некоторой функции состояния системы $F(X)$. Оно равно

$$\bar{F} = \int F(X) \omega_E(X) dX, \quad (8,9)$$

причём

$$\omega_E(X) = \frac{\delta\{H(X) - E\}}{\Omega(E)}.$$

Так как величина \bar{F} не зависит от времени, то среднее по

*) Ясно, что любая система с одной степенью свободы (если только для неё существуют средние по времени) — система эргодическая.

времени от неё равно ей самой; поэтому

$$\bar{F} = \tilde{F} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T \int F(X) \omega_E(X) dt dX. \quad (8,10)$$

Будем рассматривать переменные X , как переменные, определяющие состояние системы в момент t , и заменим их переменными X_0 , определяющими состояние в момент $t=0$. Эти переменные связаны между собой соотношением (1,2), которое в наших обозначениях можно написать так:

$$X = \Phi(t, X_0),$$

следовательно,

$$F(X) = F\{\Phi(t, X_0)\}.$$

Кроме того, очевидно, $H(X) = H(X_0)$, так что

$$\omega_E(X) = \frac{\delta\{H(X) - E\}}{\Omega(E)} = \frac{\delta\{H(X_0) - E\}}{\Omega(E)} = \omega_E(X_0),$$

а по теореме Лиувилля $dX = dX_0$. Поэтому после замены переменных имеем:

$$\bar{F} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T \int \omega_E(X_0) F[\Phi(t, X_0)] dt dX_0.$$

Изменим порядок интегрирования по t и X_0 ; тогда получим

$$\bar{F} = \int \omega_E(X_0) dX_0 \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T F[\Phi(t, X_0)] dt = \int \omega_E(X_0) \tilde{F} dX_0.$$

Однако, в силу условия эргодичности среднее по времени \tilde{F} зависит только от энергии $H(X_0)$, а именно:

$$\tilde{F} = f_F[H(X_0)],$$

поэтому

$$\bar{F} = \int \omega_E(X_0) f_F[H(X_0)] dX_0.$$

Но $\omega_E(X_0)$ отлична от нуля только при $H = E$; поэтому $f_F(H)$ можно вынести из-под знака интеграла, положив при этом $H = E$. В результате получим:

$$\bar{F} = f_F(E) \int \omega_E(X_0) dX_0 = f_F(E) = \tilde{F},$$

и равенство средних доказано.

Могут ли существовать эргодические механические системы в смысле данного выше определения (8,8)? На первый взгляд кажется, что сразу можно показать их невозможность. Действительно, наша система заведомо кроме интеграла энергии имеет ещё другие интегралы, пусть один из них $\Phi_2(X) = \alpha_2$. Среднее по времени от функции $\Phi_2(X)$, очевидно, равно α_2 и зависит вовсе не от постоянной интеграла энергии $E \equiv \alpha_1$, а от α_2 . Дело, однако, в том, что для эргодической системы левые части всех интегралов уравнений движения $\Phi_k = \alpha_k$, $\Psi_k = \beta_k$ (где $k = 2, \dots, n$), кроме интеграла энергии, суть многозначные* функции координат и импульсов и притом такие, что их нельзя преобразовать к функциям однозначным.

Может, однако, показаться, что однозначные интегралы помимо интеграла энергии можно сразу указать—это интегралы количества движения и момента количества движения.

Но системы, рассматриваемые в термодинамике, не имеют ни интегралов количества движения, ни интегралов моментов количества движения. Действительно, например, в случае газа при отражении молекулы от стенки меняется её количество движения. Вместе с этим меняется количество движения (и момент количества движения) всего газа. В силу сказанного, очевидно, и была необходима сделанная при определении эргодичности оговорка об однозначности функции $F(q, p)$. С точки же зрения физической задачи, очевидно, имеет смысл рассматривать только однозначные функции состояния.

Исходя из сделанного замечания о неоднозначности интегралов эргодических систем, можно притти к неизбежности микроканонического распределения. Приведём этот вывод. Нашей задачей является найти такое распределение вероятности $w(X)$, что взятые с его помощью средние статистические дают средние по времени. Рассмотрим среднее от производной по времени от ограниченной функции $F(X)$. Очевидно, среднее по времени от $\frac{dF}{dt}$ равно нулю.

Действительно,

$$\left(\frac{dF}{dt}\right) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T \frac{dF}{dt} dt = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{[F]_0^T}{T} = 0. \quad (8,11)$$

*) Чтобы уяснить себе смысл многозначных интегралов уравнений движения, полезно сравнить интегралы движения системы с гамильтоновой функцией:

$$2H = p_1^2 + \omega_1^2 q_1^2 + p_2^2 + \omega_2^2 q_2^2$$

при иррациональном отношении ω_1/ω_2 . (Это—колебание квазиупругой системы с двумя степенями свободы, дающее в плоскости q_1, q_2 «фигуры Лиссажу».) Здесь один интеграл из трёх, не содержащих t ,—многозначный. Он имеет вид

$$\frac{1}{\omega_1} \arctg \frac{p_1}{\omega_1 q_1} - \frac{1}{\omega_2} \arctg \frac{p_2}{\omega_2 q_2} = \beta_2 = \text{const.}$$

и содержит арктангенсы, то-есть многозначные функции p и q .

Поэтому должно быть нулём и среднее статистическое $\frac{\overline{dF}}{dt}$. Оно равно

$$\frac{\overline{dF}}{dt} = \overline{\sum_{k=1}^{2n} \frac{\partial F}{\partial X_k} \dot{X}_k} = \sum_{k=1}^{2n} \int \frac{\partial F}{\partial X_k} \dot{X}_k w(X) dX. \quad (8,12)$$

При этом \dot{X}_k мы должны выразить согласно уравнениям движения через X_k , так что

$$\dot{X}_l = \dot{q}_l = \frac{\partial H}{\partial p_l}, \quad \dot{X}_{n+l} = \dot{p}_l = -\frac{\partial H}{\partial q_l}, \quad l = 1, 2, \dots, n.$$

Преобразуем интеграл в (8,12) путём интегрирования по частям, учитывая, что w пропадает на границах интегрирования и что $\sum_{k=1}^{2n} \frac{\partial \dot{X}_k}{\partial X_k} = 0$, получим:

$$\frac{\overline{dF}}{dt} = - \int F \sum_{k=1}^{2n} \dot{X}_k \frac{\partial w}{\partial X_k} dX.$$

Приравнявая это выражение нулю и принимая во внимание произвольность функции F , приходим к выводу, что должно обращаться в нуль подинтегральное выражение, т. е.

$$\sum_{k=1}^{2n} \dot{X}_k \frac{\partial w}{\partial X_k} = 0.$$

Это уравнение совпадает с уравнением (4,4) и показывает, что w удовлетворяет условию стационарности распределения. Значит, в силу (4,5) w должно зависеть только от интегралов уравнений движения

$$\Phi_1 = H, \quad \Phi_2, \dots, \Phi_n, \quad \Psi_2, \dots, \Psi_n$$

(всех, кроме Ψ_1). При этом, очевидно, w должна быть однозначной функцией координат и импульсов. Но для эргодической системы только интеграл $\Phi_1 \equiv H$ — однозначный, остальные — многозначные и притом из них нельзя построить однозначной функции, так как если бы это было возможно, то эта функция, в противоречие с предположением, была бы однозначным интегралом. Поэтому w может зависеть только от интеграла энергии. Поскольку же мы рассматриваем систему заданной энергии E , то вероятность состояний с энергией, отличной от E , должна равняться нулю, и, значит, вероятность будет иметь микроканонический вид

$$w = C \cdot \delta(H(X) - E).$$

Заметим ещё, что Биркгоф и Нейман нашли необходимые и достаточные условия, которым должны удовлетворять фазовые траектории эргодических систем. Известны примеры эргодических систем.

При применении статистики нужно иметь в виду следующее. Для наиболее простых систем условие эргодичности

введёмо не имеет места. Например, для модели идеального газа с невазаимодействующими частицами в сосуде с гладкими стенками (§ 1) не только общая энергия газа, но и энергия каждой частицы представляет собой однозначный интеграл движения, от которого зависят средние по времени. Так же обстоит дело для квазиупругой системы со многими степенями свободы (потенциальная энергия которой — квадратичная форма). И здесь энергия каждого нормального колебания — однозначный интеграл движения, от которого зависят средние по времени.

Тем не менее и к таким системам мы будем применять выводы классической статистики. Оправдывается это тем предположением, что если, например, в случае указанной модели газа ввести между частицами силы взаимодействия, то система будет удовлетворять условию эргодичности. Предполагается, что для этого достаточно взаимодействие настолько малое, что соответствующей ему энергией при всех вычислениях, выполняемых в статистической физике (например, в выражении для микроканонического распределения) можно пренебречь. Таким образом, для вычислений взаимодействие можно не учитывать. Также и для системы квазиупругой (связанные осцилляторы) необходимо предположить, что введение уже очень малых нелинейных связей делает систему эргодической.

§ 9. О смысле применения понятия вероятности при обосновании статистики на основе классической механики

В предыдущем параграфе мы показали, что для механических систем, удовлетворяющих требованиям эргодичности, равенство средних по времени и средних микроканонических является теоремой механики. Понятие вероятности при таком подходе к вопросу имеет только формальный смысл и не связывается ни с каким коллективом. Этому понятию нет места в механической теории, где последующие состояния системы с неизбежностью и притом однозначно вытекают из её начального состояния. Вероятность состояния является при этом просто мерой относительного времени пребывания в данном состоянии.

Именно вероятность $W(\mathcal{M})$ того, что система находится в некоторой области \mathcal{M} фазового пространства

$$W(\mathcal{M}) = \int_{\mathcal{M}} w(X) dX,$$

равна относительному времени пребывания системы в области \mathcal{M} . Действительно, пусть функция $F(X)$ равна единице для точек X , лежащих в области \mathcal{M} , и $F(X)$ равна нулю для точек X вне области \mathcal{M} .

В силу равенства средних \bar{F} и \tilde{F} имеем:

$$\int F(X) w(X) dX = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T F(X) dt.$$

При таком выборе $F(X)$ левая часть этого равенства обращается в $\int_{\mathcal{A}} w(X) dX = W(\mathcal{A})$, где интегрирование распространено на область \mathcal{A} . В

правой же части $\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T F dt$ будет, очевидно, равен $\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{T_{\mathcal{A}}}{T}$, где $T_{\mathcal{A}}$ —

сумма промежутков времени, в течение которых изображающая состояние системы точка находилась в области \mathcal{A} . Таким образом,

$$W(\mathcal{A}) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{T_{\mathcal{A}}}{T}.$$

В частности, $dW = w dX$ даёт относительное время пребывания изображающей точки в элементе dX .

Рассматривать относительные времена пребывания, как вероятности в формально математическом смысле, оказывается возможным потому, что они удовлетворяют тем же соотношениям, что и вероятности. Действительно, время пребывания $T_{\mathcal{C}}$ в области \mathcal{C} , состоящей из областей \mathcal{A} и \mathcal{B} очевидно равно $T_{\mathcal{A}} + T_{\mathcal{B}}$. Поэтому

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{T_{\mathcal{C}}}{T} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{T_{\mathcal{A}}}{T} + \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{T_{\mathcal{B}}}{T},$$

что соответствует теореме сложения вероятностей

$$W(\mathcal{C}) = W(\mathcal{A}) + W(\mathcal{B}).$$

Посмотрим ещё, какой смысл имеет понятие условной вероятности при интерпретации её, как относительного времени пребывания. Разобьём фазовое пространство на два: одно, определяемое частью переменных q и p ; область в этом «подпространстве» обозначается \mathcal{A}' . Другое подпространство определяется остальными переменными, область в нём обозначим \mathcal{A}'' . Область в полном фазовом пространстве \mathcal{A} даётся заданием областей \mathcal{A}' и \mathcal{A}'' , так что вероятность состояния в области \mathcal{A} можно выразить в виде

$$W(\mathcal{A}) = W(\mathcal{A}', \mathcal{A}'').$$

Условная вероятность того, что переменные первой группы лежат в области \mathcal{A}' , при условии, что переменные второй группы лежат в области \mathcal{A}'' , равна по определению условной вероятности

$$W_{\mathcal{A}''}(\mathcal{A}') = \frac{W(\mathcal{A})}{W(\mathcal{A}'')} = \frac{W(\mathcal{A}', \mathcal{A}'')}{W(\mathcal{A}'')}.$$

Здесь $W(\mathcal{A}'')$ — вероятность того, что переменные второй группы лежат в области \mathcal{A}'' , а переменные первой группы имеют любое значение.

Принимая во внимание, что

$$W(\mathcal{A}', \mathcal{A}'') = \lim_{T_{\mathcal{A}''}} \frac{T_{\mathcal{A}'\mathcal{A}''}}{T_{\mathcal{A}''}} \quad \text{и} \quad W(\mathcal{A}'') = \lim_{T_{\mathcal{A}''}} \frac{T_{\mathcal{A}''}}{T},$$

получим:

$$W_{\mathcal{A}''}(\mathcal{A}') = \lim_{T_{\mathcal{A}''}} \frac{T_{\mathcal{A}'\mathcal{A}''}}{T_{\mathcal{A}''}}.$$

Таким образом, условная вероятность даёт отношение времени пребывания системы в состоянии, когда переменные первой группы лежат в области \mathcal{A}' , а переменные второй группы — в области \mathcal{A}'' , ко всему времени пребывания в состоянии, когда переменные второй группы лежат в области \mathcal{A}'' .

Например, условная вероятность определённых значений импульсов при фиксированных координатах даёт отношение времени пребывания системы в состоянии с этими импульсами при фиксированной её конфигурации ко всему времени пребывания в данной конфигурации.

§ 10. Система в термостате.

Теорема Гиббса о каноническом распределении

В предыдущих параграфах мы рассматривали системы, энергия которых не меняется при любых процессах в ней, если не изменяются внешние параметры. С точки зрения термодинамики такой системе соответствует система энергетически изолированная, система, заключённая в адиабатическую оболочку.

Сейчас от рассмотрения такой энергетически изолированной системы мы перейдём к рассмотрению системы, обменивающейся энергией с окружающими телами. Этому второму подходу соответствует с термодинамической точки зрения система, окружённая очень большим термостатом определённой температуры. Ясно, что и то; и другое представление — достаточно большая идеализация. При этом модель системы «в термостате» является, пожалуй; даже более удовлетворительной, чем представление о системе, в течение какого угодно промежутка времени абсолютно не обменивающейся энергией с окружающими телами. Кроме того, хотя дальнейшие выводы можно сделать и пользуясь моделью изолированной системы, но применение представления о «системе в термостате» их значительно упрощает. Поэтому сейчас, исходя из микроканонического распределения для изолированной системы, мы постараемся вывести выражение для вероятности состояния «системы в термостате».

Поступим следующим образом.

Пусть мы имеем адиабатически изолированную систему Σ , состоящую из двух частей: Σ_1 (n степеней свободы, n координат и n импульсов) и Σ_2 (m степеней свободы, m координат

и m импульсов). Состояние системы \sum_1 и будет интересовать нас в дальнейшем, система же \sum_2 должна изображать «термостат», в котором находится \sum_1 . Состояние системы \sum_1 будем изображать вектором X ($X_k = q_k$; $X_{n+k} = p_k$, $k = 1, 2, \dots, n$; q_k и p_k — координаты и импульсы системы \sum_1). Соответствующий элемент фазового объёма обозначим через dX . Состояние системы \sum_2 задаётся вектором Y (компоненты $y_j = Q_k$, $y_{m+j} = P_k$; dY — элемент объёма). Состояние всей системы \sum определится тогда двумя векторами X и Y в двух разных фазовых пространствах. Элемент объёма фазового пространства системы \sum будет, очевидно, равен $dq_1 dq_2 \dots dp_n \cdot dQ_1 \dots dP_m = dX dY$. Вероятность состояния (X, Y) системы даётся микроканоническим распределением и равна

$$dW(X, Y) = C \delta[H(X, Y) - E] dX dY, \quad (10,1)$$

где $H(X, Y)$ — энергия системы \sum .

Нас интересует вероятность состояния системы \sum_1 при любом возможном состоянии системы \sum_2 . По теореме сложения эта вероятность равна

$$dW(X) = \int_{(Y)} dW(X, Y) = dX \cdot C \int_{(Y)} \delta[H(X, Y) - E] dY, \quad (10,2)$$

где интегрирование распространяется по всему фазовому пространству системы \sum_2 , т. е. по всем Y_j .

Мы будем предполагать, что энергия системы \sum складывается аддитивно из энергий её частей \sum_1 и \sum_2 , а именно:

$$H(X, Y) = H_1(X) + H_2(Y). \quad (10,3)$$

Таким образом, мы при вычислении пренебрегаем энергией взаимодействия систем \sum_1 и \sum_2 . При этом нужно иметь в виду, что в случае, когда взаимная энергия равна нулю, взаимодействия между системами вообще не будет. Мы же предполагаем, что эта энергия взаимодействия хотя и отлична от нуля (стр. 39), но настолько мала, что при вычислениях ею можно пренебречь. При этом вычислительно мы всё же учитываем наличие обмена энергии между \sum_1 и \sum_2 , поскольку считаем что постоянна энергия системы, а не энергии H_1 и H_2 в отдельности. Это пренебрежение позволяет говорить об энергии $H_1(X)$ системы \sum_1 , как об определённой функции состояния этой системы \sum_1 , не зависящей от состояния другой системы \sum_2 . Заметим, что энергию системы в термодинамике почти всегда считают аддитивно складывающейся из энер-

гий её частей и, таким образом, рассматривают задачу в этом же приближении.

Пользуясь (10,2) и (10,3), для вероятности $dW(X)$ получим:

$$dW(X) = dX \cdot C \int \delta[H_1(X) + H_2(Y) - E] dY.$$

Выполняем сначала интегрирование по бесконечно тонкому слою между двумя поверхностями энергии $H_2 = \varepsilon$, $H_2 = \varepsilon + d\varepsilon$ в фазовом пространстве системы \sum_2 . Обозначая объём этого слоя через $\Omega_2(\varepsilon) d\varepsilon$, имеем:

$$dW(X) = dX \cdot C \int \delta[H_1(X) + \varepsilon - E] \Omega_2(\varepsilon) d\varepsilon.$$

Отсюда, пользуясь свойством функции $\delta(\xi)$ *, получим:

$$dW(X) = C \Omega_2[E - H_1(X)] dX. \quad (10,4)$$

Будем в дальнейшем переходить к предельному случаю, когда термостат (система \sum_2) очень велик и в пределе число степеней свободы m неограниченно возрастает. Чтобы избежать математических затруднений, проведём последующий вывод только в частном предположении, что система \sum_2 — идеальный газ (содержащий N частиц с массой M). Мы исследовали уже форму поверхности энергии идеального газа (§ 1). Обозначим через $\Upsilon_2(\varepsilon)$ величину $2n$ -мерного фазового объёма внутри поверхности энергии $H_2(Y) = \varepsilon$. Тогда, очевидно, объём слоя равен

$$\Omega_2(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{d\Upsilon_2(\varepsilon)}{d\varepsilon} d\varepsilon.$$

Величина $\Upsilon_2(\varepsilon)$ равна

$$\Upsilon_2(\varepsilon) = \int_{H_2 < \varepsilon} dY = \int_{H_2 < \varepsilon} \dots \int dx_1 dy_1 \dots dz_N dP_{1x} \dots dP_{Nz}.$$

Область интегрирования даётся условием

$$H_2(Y) = \frac{1}{2M} \sum_{i=1}^N (P_{ix}^2 + P_{iy}^2 + P_{iz}^2) + U(x_1, y_1, \dots, z_N) < \varepsilon.$$

*) $\int_{x-a^2}^{x+b^2} f(\xi) \delta(x-\xi) d\xi = f(x).$

При всех значениях x_i, y_i, z_i внутри сосуда потенциальная энергия $U=0$; поэтому для значений x_i, y_i, z_i нужно интегрировать по пространству импульсов внутри поверхности:

$$\frac{1}{2M} \sum_{i=1}^N (P_{ix}^2 + P_{iy}^2 + P_{iz}^2) = \varepsilon.$$

В результате этого интегрирования получаем объём $3N$ -мерного шара радиуса $R = \sqrt{2M\varepsilon}$, равного, как легко понять, $\text{const.} \cdot \varepsilon^{3N/2}$. Интегрируя затем по координатам каждой молекулы, мы должны интегрировать по объёму сосуда; это даст объём V . Выполнив интегрирование по координатам всех молекул, получим V^N . Таким образом,

$$Y_2(\varepsilon) = \text{const.} \cdot V^N \varepsilon^{3N/2},$$

или, обращая внимание только на зависимость от ε :

$$Y_2(\varepsilon) = \text{const.} \cdot \varepsilon^{3N/2}.$$

Отсюда

$$\Omega_2(\varepsilon) = \frac{dY_2}{d\varepsilon} = \text{const.} \cdot \frac{3N}{2} \varepsilon^{\frac{3N}{2}-1} = B_M \varepsilon^M,$$

где $M = \frac{3}{2}N - 1$ и B_M не зависит от ε .

Введя это выражение в (10,4), получим:

$$dW(X) = CB_M (E - H_1)^M dX. \quad (10,5)$$

Увеличивая теперь безгранично размеры нашего термостата, мы должны перейти к пределу $M \rightarrow \infty$. При этом должна, конечно, расти общая энергия системы $\sum, E \rightarrow \infty$. Будем, однако, предполагать, что отношение $E/M = \Theta$ остаётся при таком предельном переходе постоянным. Выражая в (5,5) E через ΘM , получим:

$$dW(X) = CB_M E^M \left(1 - \frac{H_1}{\Theta M}\right)^M dX.$$

Переходя к пределу ($M \rightarrow \infty$) и принимая во внимание, что $\lim_{M \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{x}{M}\right)^M = e^{-x}$, получим:

$$dW(X) = dX \lim_{M \rightarrow \infty} CB_M E^M \left(1 - \frac{H_1}{\Theta M}\right)^M = dX \frac{e^{-H_1/\Theta}}{Z}, \quad (10,6)$$

где введено обозначение $\lim_{M \rightarrow \infty} CB_M E^M = \frac{1}{Z}$.

Вводя для постоянной нормировки Z обозначение

$$\frac{1}{Z} = e^{-\Psi/\Theta} = \int e^{-H_1/\Theta} dX \quad (10,7)$$

и отбрасывая теперь индекс 1 при H (мы не будем больше рассматривать системы \sum_2), получим выражение для вероятности состояния системы \sum_1 [с функцией Гамильтона $H(X)$], а именно:

$$dW(X) = e^{-\frac{\Psi - H(X)}{\Theta}} dX. \quad (10,8)$$

Это так называемое каноническое распределение.

Мы показали, что каноническое распределение вероятности состояний имеет малая часть большой системы с микроканоническим распределением. Данная теорема, называемая иногда теоремой Гиббса, верна, если энергия всей системы складывается аддитивно из энергии малой части и энергии остальной системы, так что энергией их взаимодействия можно пренебречь. Теорема доказана для этого частного случая, когда «большая» система — газ. Однако, доказательство может быть проведено и для более общего случая*).

Каноническая вероятность состояния для системы в термостате, разумеется, должна интерпретироваться, как это вытекает из её вывода, так же, как и вероятность в случае микроканонического распределения, — как относительное время пребывания в этом состоянии.

Интегрируя (10,8) по слою между поверхностями постоянной энергии $H(X) = E$ и $H(X) = E + dE$, получим, очевидно, вероятность того, что энергия системы лежит в интервале между E и $E + dE$:

$$dw(E) = \int_{H(X)=E}^{H(X)=E+dE} e^{-\frac{\Psi - H(X)}{\Theta}} dX = e^{-\frac{\Psi - E}{\Theta}} \Omega(E) dE.$$

Здесь, как и прежде, $\Omega(E) dE$ есть фазовый объём слоя между $H(X) = E$ и $H(X) = E + dE$. Отсюда видно, что теперь наша система может иметь не одну определённую энергию, а с определённой вероятностью ряд значений энергии, в соответствии с возможностью обмена энергии между системой и окружающим её «термостатом». Но если число степеней

*) Доказательство для более общего случая, например, дано А. Я. Хинчиным; см. его книгу «Математические основания статистической механики», ГИТТЛ, 1943. См. также добавления Ю. А. Круткова к русскому переводу книги Р. А. Лоренца, Статистические теории в термодинамике, ОНТИ, 1935, стр. 127 и сл.

свободы очень велико, то относительные отклонения энергии нашей системы от среднего её значения, т. е. флуктуации, очень малы. Покажем это для частного случая, для системы, энергия которой $H(X)$ складывается аддитивно из энергий отдельных частиц (пренебрегаем энергией их взаимодействия), например, это может быть идеальный газ. Тогда

$$H(X) = \sum_{i=1}^N \mathcal{H}(X_i)$$

и

$$dW(X) = e^{-\frac{\Psi - \mathcal{H}(X_1) - \mathcal{H}(X_2) - \dots - \mathcal{H}(X_N)}{\Theta}} dX_1 dX_2 \dots dX_N,$$

где X_1, X_2, \dots, X_N обозначают совокупность координат и импульсов каждой из N -частиц. $dW(X)$ имеет вид произведения функций; зависящих от состояния только отдельных частиц, т. е.

$$dW(X) = dw(X_1) dw(X_2) \dots dw(X_N),$$

и состояния отдельных частиц статистически независимы между собой.

Отклонение («флуктуация») энергии системы от среднего будет

$$\Delta H = H - \bar{H} = \sum_{i=1}^N \{ \mathcal{H}(X_i) - \overline{\mathcal{H}(X_i)} \} = \sum_{i=1}^N \Delta \mathcal{H}_i.$$

Средний квадрат флуктуации равен

$$\overline{\Delta H^2} = \sum_{i \neq k} \overline{\Delta \mathcal{H}_i \Delta \mathcal{H}_k} + \sum_{i=1}^N \overline{\Delta \mathcal{H}_i^2}. \quad (10,9)$$

Но, в силу указанной статистической независимости состояния отдельных частиц,

$$\overline{\Delta \mathcal{H}_i \Delta \mathcal{H}_k} = \overline{\Delta \mathcal{H}_i} \overline{\Delta \mathcal{H}_k} = 0,$$

так как

$$\overline{\Delta \mathcal{H}_i} = 0.$$

Поэтому сумма попарных членов (5,7) отпадает. Принимая, кроме того, во внимание, что ввиду одинаковости частиц все $\overline{\Delta \mathcal{H}_i^2}$ между собой равны, получим:

$$\overline{\Delta H^2} = N \overline{\Delta \mathcal{H}^2}.$$

Величину отклонений лучше всего характеризовать их относительной величиной $\Delta H/H$. Поэтому средний квадрат относительной флуктуации энергии выразится так:

$$\frac{\overline{\Delta H^2}}{\bar{H}^2} = \frac{N \overline{\Delta \mathcal{H}^2}}{(\overline{N \mathcal{H}})^2} = \frac{\overline{\Delta \mathcal{H}^2}}{N \bar{\mathcal{H}}^2};$$

он, очевидно, стремится к нулю с возрастанием числа частиц.

§ 11. Термодинамические функции и термодинамические равенства

Мы покажем теперь, что из общих положений статистической теории вытекают основные уравнения термодинамики квази-статических (бесконечно медленных, обратимых) процессов. При этом мы покажем, что величина Θ («модуль канонического распределения») равна измеренной в определённых единицах абсолютной температуре термостата, а Ψ равна свободной энергии нашей системы. Мы получаем возможность, таким образом, вычислять термодинамические функции системы, если известно её молекулярное строение.

Сформулируем основные положения термодинамики квази-статических (≡обратимых, бесконечно медленных) процессов.

1. При бесконечно медленных процессах выражение

$$dE + A_1 da_1 + \dots + A_i da_i$$

(где E — энергия системы, а A_1, A_2, \dots, A_i — равновесные значения обобщённых сил, соответствующих внешним параметрам a_1, a_2, \dots, a_i) имеет интегрирующий множитель при любом числе переменных a_i .

2. В числе интегрирующих множителей этого выражения имеется интегрирующий множитель, зависящий только от температуры. Обратная величина этого множителя называется абсолютной температурой T .

При этом вообще температурой в произвольной шкале называется любая функция энергии и внешних параметров, обладающая тем свойством, что для тел, находящихся между собой в равновесии, она имеет одинаковое значение и притом и тогда, когда тела находятся в произвольном поле внешних сил.

3. Энтропия системы S определяется равенством

$$T dS = dE + A_1 da_1 + \dots + A_i da_i. \quad (11,1)$$

Энтропия — функция состояния тела и может быть выражена, например, как функция E, a_1, a_2, \dots, a_i .

4. Свободной энергией называется функция состояния, равная

$$\Psi = E - TS. \quad (11,2)$$

Если Ψ дана как функция T, a_1, a_2, \dots, a_l , то она является «характеристической функцией» для этого выбора независимых переменных. Это значит, что из неё путём дифференцирования могут быть получены выражения для E, A_i, S . Действительно, разрешая (2) относительно S и вставляя полученное выражение в (1), имеем:

$$d\Psi = \frac{\Psi - E}{T} dT - A_1 da_1 - \dots - A_l da_l. \quad (11,3)$$

Это соотношение эквивалентно соотношениям:

$$T \frac{\partial \Psi}{\partial T} = \Psi - E, \quad (11,4)$$

$$\frac{\partial \Psi}{\partial a_k} = -A_k, \quad k = 1, 2, \dots, l. \quad (11,5)$$

Заметим, что величины A_1, A_2, \dots, A_l и E , входящие во все эти соотношения, относятся к равновесному состоянию. Поэтому A_k представляют собой средние значения и в наших обозначениях должны быть обозначены через \bar{A}_k . В случае неизолированной системы точно так же под A_k нужно понимать среднее значение \bar{A}_k .

Рассмотрим теперь систему в термостате, вероятность состояния которой даётся каноническим распределением. В него входят независимые параметры $\Theta, a_1, a_2, \dots, a_l$. (От внешних параметров a_k зависит гамильтонова функция системы.) Мы будем предполагать, что от внешних параметров зависит только потенциальная энергия

$$U = U(q, p, a_1, a_2, \dots, a_l),$$

кинетическая же энергия не зависит от них. Потенциальная энергия включает в себя, очевидно, не только взаимную потенциальную энергию отдельных частей нашей системы, но и энергию взаимодействия её с внешними телами, положение которых задаётся параметрами a_1, a_2, \dots, a_l .

В примере, рассмотренном в § 10, U включает энергию взаимодействия молекул со стенками сосуда. Величина Ψ , входящая в каноническое распределение, определена равенством (10,7), поэтому она тоже является функцией параметров $\Theta, a_1, a_2, \dots, a_l$. Средние значения любых функций от q и p , то-есть равновесное значение любых внутренних параметров, тоже будут

функциями $\Theta, a_1, a_2, \dots, a_l$. При этом Θ может служить мерой температуры в некоторой шкале. Действительно, разделим нашу систему Σ_X на две части: Σ_Y и Σ_Z , так что $dX = dY dZ$. Предположим, что их энергии можно считать аддитивно складывающимися, $H(X) = H_1(Y) + H_2(Z)$. Тогда вероятность состояния системы Σ_Y по теореме сложения вероятностей равна

$$\begin{aligned} \omega_1(Y) dY &= dY \int e^{\frac{\Psi - H}{\Theta}} dZ = dY e^{-\frac{H_1(Y)}{\Theta}} \int e^{\frac{\Psi - H_2(Z)}{\Theta}} dZ = \\ &= e^{\frac{\Psi_1 - H_1}{\Theta}} dY, \end{aligned}$$

где

$$e^{\frac{\Psi_1 - H_1}{\Theta}} = \int e^{\frac{\Psi - H_2(Z)}{\Theta}} dZ.$$

Аналогично для второй части получим:

$$\omega_2(Z) dZ = e^{\frac{\Psi_2 - H_2(Z)}{\Theta}} dZ.$$

Мы получили для каждой из двух частей каноническое распределение с одинаковым модулем Θ . Таким образом, для двух, способных обмениваться энергией, частей системы Θ имеет одинаковое значение. Таким образом, Θ обладает основным свойством температуры.

Рассмотрим теперь процесс, при котором внешние параметры и состояние термостата; а значит; и Θ изменяются. Будем считать; что изменение их происходит чрезвычайно медленно, так что за время, необходимое для взятия среднего; они изменяются ничтожно, и их можно считать постоянными. (Это будет выполнено, если; например; положить $a_k = a_k^0 + \lambda t$, так что при $\lambda \rightarrow 0$, $\frac{da}{dt} = \lambda \rightarrow 0$, а время T , за которое

берутся средние, положить равным $T = T_0 / \sqrt{\lambda}$, так что при $\lambda \rightarrow 0$ $T \rightarrow \infty$, но так, что изменение a_k за это время $\Delta a_k = \lambda T = T_0 \sqrt{\lambda} \rightarrow 0$.) Составим для такого процесса выражение:

$$d\bar{E} + \sum \bar{A}_k da_k. \quad (11,6)$$

Обобщённая сила, действующая в направлении параметра a_k , равна

$$A_k = -\frac{\partial U}{\partial a_k} = -\frac{\partial H}{\partial a_k}.$$

Средние значения от E и A_k равны

$$\bar{E} = \int H dW = \int H(X, a) e^{\frac{\Psi-H}{\Theta}} dX, \quad (11,7)$$

$$\bar{A}_k = \int A_k dW = - \int \frac{\partial H}{\partial a_k} e^{\frac{\Psi-H}{\Theta}} dX. \quad (11,8)$$

Преобразуем выражение для A_k . Так как

$$-\frac{\partial H}{\partial a_k} e^{\frac{\Psi-H}{\Theta}} = \Theta e^{\Psi/\Theta} \frac{\partial}{\partial a_k} e^{-H/\Theta},$$

то

$$\bar{A}_k = \Theta e^{\Psi/\Theta} \frac{\partial}{\partial a_k} \int e^{-H/\Theta} dX.$$

Принимая во внимание, что

$$\int e^{-H/\Theta} dX = e^{-\Psi/\Theta}, \quad (11,9)$$

получим:

$$A_k = \Theta e^{\Psi/\Theta} \frac{\partial}{\partial a_k} e^{-\Psi/\Theta} = - \frac{\partial \Psi}{\partial a_k}. \quad (11,10)$$

Преобразуем подобным же образом выражение для \bar{E} . Для этого используем соотношение

$$H e^{\frac{\Psi-H}{\Theta}} = \Theta^2 e^{\Psi/\Theta} \frac{\partial}{\partial \Theta} e^{-H/\Theta}.$$

Поэтому, принимая во внимание (11,7) и (11,9), получим:

$$\bar{E} = \int H e^{\frac{\Psi-H}{\Theta}} dX = e^{\Psi/\Theta} \Theta \frac{\partial}{\partial \Theta} \int e^{-H/\Theta} dX = \Theta^2 e^{\Psi/\Theta} \frac{\partial}{\partial \Theta} e^{-\Psi/\Theta},$$

или

$$\bar{E} = \Psi - \Theta \frac{\partial \Psi}{\partial a}. \quad (11,11)$$

Подставляя (11,10) и (11,11) в (11,5), получим соотношение

$$\begin{aligned} d\bar{E} + \sum \bar{A}_k da_k &= d\Psi - d\left(\Theta \frac{\partial \Psi}{\partial \Theta}\right) - \sum \frac{\partial \Psi}{\partial a_k} da_k = \\ &= -\Theta d\left(\frac{\partial \Psi}{\partial \Theta}\right), \end{aligned} \quad (11,12)$$

показывающее, что $1/\Theta$ — интегрирующий множитель левой части. Мы видели, что Θ определяет температуру термостата; поскольку же $1/\Theta$, кроме того, является интегрирующим множи-

телем выражения (11,6), мы приходим к выводу, что Θ представляет собой абсолютную температуру, измеренную в некоторых единицах *). Обозначив через T абсолютную температуру в градусах Цельсия, мы имеем:

$$\Theta = kT, \quad (11,13)$$

где k — постоянная (постоянная Больцмана). Мы увидим (§ 12), что $k = 1,36 \cdot 10^{-16} \frac{\text{эрг}}{\text{град}}$.

Кроме того, из сравнения (11,1) и (11,12) приходим к выводу, что

$$\frac{\partial \Psi}{\partial \Theta} = -\frac{S}{k}. \quad (11,14)$$

Равенство (11,11) даёт теперь

$$\Psi = \bar{E} - TS. \quad (11,15)$$

Значит, Ψ представляет собой свободную энергию нашей системы. Равенства (11,10) совпадают с равенствами (11,5).

Свободная энергия представляет собой характеристическую термодинамическую функцию. Поэтому решение многих задач сводится к её вычислению. Согласно (11,9) свободная энергия равна

$$\Psi = -\Theta \ln \int e^{-H(X)/\Theta} dX. \quad (11,16)$$

Для её нахождения необходимо вычислить интеграл

$$Z = \int e^{-H(X)/\Theta} dX, \quad (11,17)$$

так называемый интеграл состояния.

Выполняя в (11,17) сначала интегрирование по фазовому слою между поверхностями постоянной энергии E и $E+dE$, можно; очевидно, вводя функцию $\Omega(E)$; написать выражение фазового интеграла в виде однократного интеграла

$$Z = \int_{E_{\text{min}}}^{\infty} e^{-E/\Theta} \Omega(E) dE. \quad (11,18)$$

*). Предоставляем читателю доказать (приняв во внимание, что $\frac{\partial A_k}{\partial \Theta} \neq 0$), что Θ — единственный интегрирующий множитель, который зависит от температуры и не зависит от a_k .

Заметим; что если энергия системы складывается аддитивно из энергий отдельных одинаковых частиц, то

$$H(X) = \sum_{i=1}^N H(X_i),$$

где X_k обозначает совокупность координат и импульсов k -ой частицы; тогда

$$Z = \int e^{-\frac{H(X_1)+H(X_2)+\dots+H(X_N)}{\Theta}} dX_1 dX_2 \dots dX_N = \\ = \int e^{-\frac{H(X_1)}{\Theta}} dX_1 \int e^{-\frac{H(X_2)}{\Theta}} dX_2 \dots \int e^{-\frac{H(X_N)}{\Theta}} dX_N = z^N,$$

где $z = \int e^{-\frac{H(X_1)}{\Theta}} dX_1$ — интеграл состояний, взятый в фазовом пространстве («μ-пространстве») одной частицы; свободная энергия равна в этом случае

$$\Psi = -\Theta N \ln z.$$

Свободная энергия определена в термодинамике с точностью до слагаемого вида $C_1\Theta + C_2$, где C_1 и C_2 — постоянные, не зависящие от Θ и a_1, a_2, \dots, a_l . Действительно; как легко убедиться, пользуясь выражениями (11,4) и (11,5); выражения для энергии и для обобщённых сил не меняются от прибавления к Ψ слагаемых этого вида; значит, не изменяются от этого и все другие величины; получаемые из Ψ и имеющие непосредственный физический смысл. Эта неполная определённости выражения $\Psi = E - TS$ соответствует наличию произвольных постоянных в энергии E и энтропии S . Нужно иметь в виду, что C_1 и C_2 могут зависеть от числа частиц в системе. Этим произволом можно распорядиться так; чтобы свободная энергия обладала свойством аддитивности, то-есть чтобы она была при заданной плотности тела пропорциональна числу частиц.

§ 12. Применение классической статистики к идеальному одноатомному газу

Изложенные выше положения мы применим прежде всего к идеальному одноатомному газу. Мы будем считать; что молекулы газа не взаимодействуют между собой и состояние каждой из N -молекул газа будем характеризовать только её положением в пространстве и соответствующими импульсами. Система имеет, таким образом, $3N$ степеней свободы. Поверхность энергии этой системы мы уже рассматривали (§ 1, стр. 13).

Для нахождения термодинамических величин нашего газа, как и всегда, прежде всего нужно вычислить интеграл состояний Z .

Гамильтонова функция газа равна

$$H = \frac{1}{2m} \sum_{k=1}^N (p_{kx}^2 + p_{ky}^2 + p_{kz}^2) + \sum_{k=1}^N U(x_k, y_k, z_k). \quad (12,1)$$

При этом потенциальная энергия U внутри сосуда равна нулю; у стенок U принимает очень большие положительные значения. Интеграл состояния равен:

$$Z = \int e^{-\frac{H}{\Theta}} dX = \\ = \int e^{-\frac{U(x_1, y_1, z_1)}{\Theta}} dx_1 dy_1 dz_1 \int e^{-\frac{U(x_2, y_2, z_2)}{\Theta}} dx_2 dy_2 dz_2 \dots \\ \dots \int e^{-\frac{U(x_N, y_N, z_N)}{\Theta}} dx_N dy_N dz_N \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_{1x}^2}{2m\Theta}} dp_{1x} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_{Nz}^2}{2m\Theta}} dp_{Nz}.$$

В интегралах по координатам для внутренних точек $U = 0$. У стенок U возрастает, и $e^{-U/\Theta}$ стремится к нулю. Поэтому

$$\iiint e^{-U(x_k, y_k, z_k)/\Theta} dx_k dy_k dz_k = \iiint dx_k dy_k dz_k = V,$$

где V — объём сосуда.

Каждый из интегралов типа $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_{1x}^2}{2m\Theta}} dp_{1x}$ равен

$$\sqrt{2m\Theta} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2} d\xi = \sqrt{2\pi m\Theta}. \text{ Таким образом; получаем:}$$

$$Z = V^N (2\pi m\Theta)^{3N/2}.$$

В согласии со сказанным на стр. 52 Z равен N -й степени интеграла состояния $z = V (2\pi m\Theta)^{3/2}$ для одной частицы.

Свободная энергия равна:

$$\Psi = -\Theta \ln Z = -N\Theta \ln V - \frac{3N\Theta}{2} \ln \Theta + \frac{3N\Theta}{2} \ln 2\pi m. \quad (12,2)$$

Пользуясь (11,10), получаем уравнение состояния

$$\bar{p} = -\frac{\partial \Psi}{\partial V} = \frac{N\Theta}{V}. \quad (12,3)$$

При помощи (11,11) для энергии получим выражение:

$$\bar{E} = \Psi - \Theta \frac{\partial \Psi}{\partial \Theta} = \frac{3N\Theta}{2}. \quad (12,4)$$

(12,3), очевидно, представляет собой уравнение Клапейрона. Если мы имеем граммоллекулу газа, то N — число Авогадро $N = 6,06 \cdot 10^{23}$ и, следовательно,

$$N\Theta = RT.$$

Принимая во внимание, что $R = 8.315 \cdot 10^7$ эрг/град,

$$\Theta = \frac{RT}{N} = kT, \quad (12,5)$$

где $k = R/N = 1,36 \cdot 10^{-16}$ эрг/град; это так называемая постоянная Больцмана. Мы определили, таким образом, оставшийся пока не определённым множитель в соотношении $\Theta = kT$. Θ — температура в энергетических единицах. Из (12,4) получаем сейчас же теплоёмкость газа:

$$C_v = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{3Nk}{2} = \frac{3}{2} R. \quad (12,6)$$

Наши общие теоремы позволяют; кроме установления этих общих термодинамических соотношений для газа, решить также вопрос о распределении скоростей. Действительно; каждую молекулу газа мы можем считать «рассматриваемой системой», остальные — принадлежащими к термостату. Поэтому вероятность какой-нибудь молекуле иметь импульсы и координаты в заданных промежутках ($p_x, p_x + dp_x$; $p_y, p_y + dp_y$; $p_z, p_z + dp_z$; $x, x + dx$; $y, y + dy$; $z, z + dz$) даётся каноническим распределением

$$dW = C e^{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mkT}} dp_x dp_y dp_z dx dy dz,$$

или, заменяя импульсы p_x, p_y, p_z скоростями $p_x = m\xi$ и т. д. и определяя C из условия нормировки, получим:

$$dW = \frac{1}{V} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{m(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)}{2kT}} d\xi d\eta d\zeta dx dy dz. \quad (12,7)$$

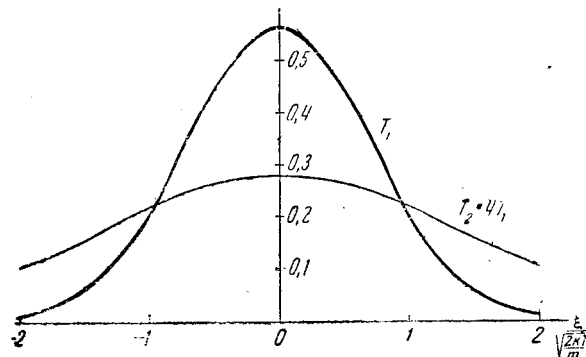
Это — распределение скоростей по Максвеллу. График функций $f(\xi) = \left(\frac{2\pi kT}{m} \right)^{1/2} e^{-m\xi^2/2kT}$ дан на черт. 6 для двух значений T , относящихся, как 1:4. Путём интегрирования (12,7) по шаровому слою в пространстве скоростей, т. е. по всем ξ, η, ζ , удовлетворяющим неравенству

$$v < \sqrt{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2} < v + dv,$$

и по всем x, y, z получаем вероятность $dW(v)$ того, что абсолютная величина скорости лежит между v и $v + dv$:

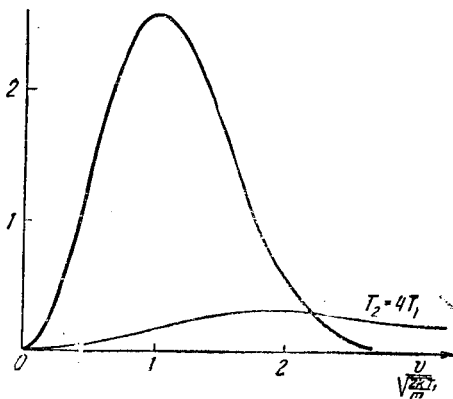
$$dW(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv = F(v) dv. \quad (12,8)$$

График $F(v)$ для тех же значений T дан на черт. 7.



Черт. 6. Функция распределения слагающей скоростей $f(\xi)$ по Максвеллу.

Нужно иметь в виду разницу в значении выражений (12,7) и (12,8). Плотность вероятности в (12,7) рассчитана на единицу объёма фазового пространства и имеет максимум при $\xi = \eta = \zeta = 0$. Плотность вероятности в выражении (12,8) отнесена к интервалу абсолютной величины скорости; равному единице. Она сначала растёт с возрастанием величины скорости; потому что растут объёмы шаровых слоёв в пространстве скоростей; достигает максимума при $v = v_m = \sqrt{2kT/m}$ и затем убывает. Значение v_m , соответствующее её максимуму, называют вероятнейшей скоростью.



Черт. 7. Функция распределения абсолютной величины скоростей $F(v)$ по Максвеллу.

Пользуясь (12,8); можно также найти значение средней квадратичной скорости, квадрат которой v^2 определяется выра-

$$\bar{v}^2 = \int_0^{\infty} v^2 dW(v) = \frac{\int_0^{\infty} v^4 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv}{\int_0^{\infty} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv} = \frac{3kT}{m}. \quad (12,9)$$

Таким образом,

$$\bar{v}^2 = \frac{3}{2} v_m^2.$$

Заметим еще, что величина средней квадратичной скорости просто связана со скоростью звука a в газе. Действительно, по формуле Лапласа

$$a = \sqrt{\frac{C_p p}{C_v \rho}} = \sqrt{\frac{C_p RT}{C_v M}},$$

где M — молекулярный вес газа. Так как $\frac{R}{M} = \frac{R}{m}$, то, очевидно,

$$\sqrt{\bar{v}^2} = \sqrt{\frac{3C_p}{C_v}} a.$$

Поскольку отношение теплоёмкостей C_p/C_v для разных газов колеблется от 1,2 до 1,66, следовательно $\sqrt{\bar{v}^2}$ и a — величины одного порядка. $\sqrt{\bar{v}^2}$ примерно в полтора раза больше чем a . Для одноатомного газа C_p/C_v , как мы увидим в § 17, составляет $C_p/C_v = 1,66$, так что для него

$$\sqrt{\bar{v}^2} = \frac{3a}{\sqrt{5}} = 1,34a.$$

§ 13. Распределение Максвелла-Больцмана для систем с аддитивной энергией

В любой системе (газе), энергия которой равна сумме энергий отдельных частиц, для распределения частиц имеет место выражение, аналогичное максвелловскому. Это — распределение Максвелла-Больцмана. Чтобы получить его, можно подобно прежнему считать, что «системой» является одна какая-то частица, остальные же играют роль термостата (число их очень велико). Тогда вероятность состояния этой избранной частицы (например, первой частицы) при любом состоянии остальных даётся каноническим выражением

$$dW(X_1) = \text{const.} e^{-\frac{H(X_1)}{\Theta}} dX_1, \quad (13,1)$$

где X_1 обозначает совокупность координат и импульсов одной частицы; dX_1 — произведение их дифференциалов; $H(X_1)$ — энергию этой частицы. Постоянная, как всегда, должна быть определена из условия нормировки, она зависит от Θ .

Это выражение может быть получено также из канонического распределения для всего газа (совокупности всех частиц), т. е.

$$dW(X_1, X_2, \dots, X_N) = e^{-\frac{\Psi - H(X_1) - H(X_2) - \dots - H(X_N)}{\Theta}} dX_1 dX_2 \dots dX_N.$$

Для нахождения вероятности состояния первой частицы (при любых состояниях остальных), равной

$$dW(X_1) = \int \dots \int_{(N-1)} dW(X_1, X_2, \dots, X_N),$$

правую часть надо проинтегрировать по переменным X_2, X_3, \dots, X_N , определяющим состояния 2-й, 3-й, ..., N -й частиц. Тогда опять получим (13,1).

Теореме о распределении Максвелла-Больцмана можно придать несколько иную формулировку. Среднее число частиц, находящихся в данном состоянии $\bar{dn}(X_1)$, равно $N dW(X_1)$ *).

Пользуясь (13,1), получим

$$\bar{dn} = N \text{const.} e^{-H/\Theta} dX_1. \quad (13,2)$$

Нужно иметь в виду, что выражения (13,1) и (13,2) имеют разный смысл. Если вспомнить, что вероятность состояния даёт нам время пребывания; то (13,1) даёт время пребывания определённой (первой; например) частицы в состоянии dX_1 , выражение же (13,2) даёт среднее (по времени) число частиц

* Докажем это соотношение, хотя оно почти очевидно. Пусть $\chi(X_k) = 1$, если фазовая точка k -ой молекулы находится внутри dX_1 , и $\chi(X_k) = 0$, если она находится вне dX_1 ; тогда

$$\bar{dn} = \sum_{k=1}^N \chi(X_k), \quad \bar{dn} = \sum_{k=1}^N \overline{\chi(X_k)},$$

но

$$\overline{\chi(X_k)} = 1 \cdot dW(X_1) + 0 \cdot [1 - dW(X_1)] = dW(X_1);$$

где $dW(X_1)$ — вероятность попасть в dX_1 ; поэтому

$$\bar{dn}(X_1) = \sum_{k=1}^N \overline{\chi(X_k)} = \sum_{k=1}^N dW(X_1) = N dW(X_1).$$

В этом состоянии. Обе эти формулировки совершенно равноправны в рамках классической статистики.

Если газ содержит частицы разных сортов (смесь газов) и общие числа частиц разных сортов N_1, N_2, \dots будем считать заданными (исключая из рассмотрения возможность химических реакций); выражение (13,1) будет иметь место для частицы любого сорта, выражение же (13,2), очевидно, заменится на

$$\overline{dn_1(X)} = N_1 C_1 e^{-H_1(X)/\theta} dX,$$

$$\overline{dn_2(Y)} = N_2 C_2 e^{-H_2(Y)/\theta} dY,$$

.

где X, Y, \dots обозначают состояние (совокупность координат и импульсов) частицы первого, второго и т. д. сортов; $\overline{H_1(X)}, \overline{H_2(Y)}, \dots$ — соответствующие энергии одной частицы, $\overline{dn_1(X)}, \overline{dn_2(Y)}, \dots$ — средние числа частиц в этих состояниях.

В качестве примера рассмотрим смесь газов в поле тяжести. Здесь

$$H_1 = \frac{1}{2m_1} p^2 + m_1 g z,$$

где p — импульс частицы, m_1 — масса частицы первого газа, z — вертикальная декартова координата частицы. Тогда

$$\overline{dn_1(p, z)} = N_1 C_1 e^{-\frac{p^2}{2m_1\theta} - \frac{m_1 g z}{\theta}} dp_x dp_y dp_z dx dy dz.$$

Аналогично для частиц второго сорта

$$\overline{dn_2(p, z)} = N_2 C_2 e^{-\frac{p^2}{2m_2\theta} - \frac{m_2 g z}{\theta}} dp_x dp_y dp_z dx dy dz.$$

Проинтегрировав по импульсам, получим «барометрическую формулу» для концентраций $v_1 = \frac{\overline{dn_1}}{dx dy dz}$ компонентов смеси газов

$$v_1 = \text{const.} e^{-\frac{m_1 g z}{kT}} = \text{const.} e^{-\frac{M_1 g z}{RT}},$$

где M_1 — молекулярный вес первого газа. Из этой формулы вытекает, что газы более тяжёлые, с большим молекулярным весом, будут, главным образом, сконцентрированы внизу, лёгкие же газы распространятся на большую высоту. При этом в согласии с тем, что полученное распределение характеризует термодинамически равновесное состояние, температура T — постоянная и, конечно, не зависит от высоты. Не зависит от высоты также и средняя скорость частиц, связанных с тем-

пературой соотношением (12,9). Против этого вывода, а следовательно; и против второго начала термодинамики; в согласии с которым он находится; много раз делалось возражение. Возражение это основано на следующих «наглядных соображениях». С подъёмом на высоту z кинетическая энергия каждой частицы уменьшится согласно уравнению живых сил:

$$\frac{mv^2}{2} - \frac{mv_0^2}{2} = -mgz.$$

Отсюда делается вывод; что, следовательно, и средняя кинетическая энергия частиц (а потому и температура) наверху меньше; чем внизу. Этот вывод; ведущий к возможности perpetuum mobile второго рода, основан на недоразумении. Дело в том; что медленные молекулы, находящиеся внизу, вообще не обладают достаточной кинетической энергией; чтобы подняться наверх. На высоту z будут проникать только те, для которых $\frac{mv_0^2}{2} \geq mgz$. Таким образом; при образовании среднего выпадут более медленные частицы и средняя кинетической энергии внизу и наверху, как показывает простое вычисление; окажется одинаковой *).

Заметим ещё, что в случаях, когда нельзя пренебречь силами взаимодействия между частицами; вообще говоря, формула Больцмана (13,2) неверна и не имеет смысла. Действительно, в этом случае энергия отдельной частицы не является определённой величиной в виду наличия энергии взаимодействия частиц. В некоторых случаях, если можно рассматривать силы, действующие на частицу приближённо, как внешние силы (считая распределение других частиц заданным), можно всё же пользоваться формулой Больцмана (13,2) для распределения частиц по скоростям и координатам, как приближённой формулой. В противоположность этому, выражение для распределения Максвелла по скоростям остаётся справедливым во всех случаях, то есть также и для жидкостей, и для твёрдых тел. Действительно, кинетическая энергия всегда равна сумме кинетических энергий отдельных частиц. Поэтому если мы будем интересоваться только распределением по скоростям, то предыдущие выводы остаются в силе во всех случаях.

Задача. Найти свободную энергию, уравнение состояния; полную энергию и теплоёмкость идеального многоатомного газа. Считать, что взаимодействие между молекулами отсутствует и что каждая молекула имеет ν степеней свободы.

*) В наиболее наглядной форме см. P. Ehrenfest, Zeitschrift für Physik, 1923, а также К. Г е р ц ф е л ь д, Кинетическая теория материи, русск. пер., гл. I, § 7.

Потенциальная энергия взаимодействия атомов в молекуле — произвольная функция координат, определяющих состояние молекулы. Показать, что в этом случае уравнение состояния является уравнением Клапейрона, а энергия зависит только от температуры.

З а д а ч а . Применить метод канонического распределения к газу в цилиндрическом сосуде в поле тяжести. В качестве внешних параметров рассматривать координаты верхней и нижней (плоских) стенок. Найти давление на них и показать, что они связаны между собой барометрической формулой.

§ 14. Давление как внешний параметр

При решении задачи об идеальном газе мы выбрали в качестве внешних параметров координаты стенок сосуда или зависящий от них объём сосуда. Покажем, что эту же задачу можно поставить несколько иначе, если рассматривать газ в сосуде с подвижной стенкой, в цилиндре с поршнем и в качестве внешнего параметра рассматривать нагрузку на поршень. Теперь нашей системой является газ и поршень. Пусть цилиндр с газом сверху закрыт поршнем с сечением, равным единице; на который действует постоянная сила, например, груз P . Состояние системы определяется координатами $x_1, y_1, z_1, \dots, \dots, x_N, y_N, z_N$ и импульсами p_{1x}, \dots, p_{Nz} молекул газа и одной координатой стенки поршня, которую будем отсчитывать от дна сосуда и обозначим V (так как она при выбранном сечении цилиндра равна объёму сосуда); соответствующий ей импульс обозначим p_V . Величина силы P играет роль внешнего параметра. Чтобы увеличить силу P ; нужно совершить работу, равную увеличению потенциальной энергии силы P , например, поднять дополнительную массу dP и положить её на поршень. Работа системы равна при этом $-VdP$; так что соответствующая средняя обобщённая «сила» будет $-\bar{V}$. Гамильтонова функция системы имеет вид

$$H' = H + PV + \frac{1}{2M} p_V^2, \quad (14,1)$$

где H относится к газу и имеет тот же вид, что и в § 12 [формула (1)]; PV — потенциальная энергия груза $\frac{1}{2M} p_V^2$ — его кинетическая энергия. Вычислим интеграл состояний. Он равен

$$Z' = \int dV \int dp_V \int e^{-\frac{H+PV+\frac{p_V^2}{2M}}{\Theta}} dx_1 dy_1 \dots dz_N dp_{1x} \dots dp_{Nz}.$$

Интегрирование по dx_1, \dots, dp_{Nz} выполняется так же, как

прежде, и даёт в точности значение Z , полученное в § 12:

$$Z = e^{-\frac{\Psi(V, \Theta)}{\Theta}} = V^N (2\pi m \Theta)^{3N/2}.$$

Поэтому

$$\begin{aligned} Z' &= \int dV \int dp_V e^{-\frac{\frac{1}{2M} p_V^2 + PV}{\Theta}} V^N (2\pi m \Theta)^{3N/2} = \\ &= \sqrt{\frac{M}{m}} (2\pi m \Theta)^{\frac{3N+1}{2}} \int_0^\infty e^{-\frac{PV}{\Theta}} V^N dV = \\ &= N! (2m\pi)^{\frac{3N+1}{2}} \Theta^{\frac{5N+3}{2}} P^{-N-1}. \end{aligned} \quad (14,2)$$

Свободная энергия в этом случае равна

$$\begin{aligned} \Psi' &= -\Theta \ln Z' = \\ &= -\Theta \left\{ \left(\frac{5}{2} N + \frac{3}{2} \right) \ln \Theta - (N+1) \ln P + \text{const.} \right\}. \end{aligned} \quad (14,3)$$

Отсюда находим

$$\bar{V} = \frac{\partial \Psi'}{\partial P} = \frac{(N+1)\Theta}{P} \quad (14,4)$$

и

$$\bar{E}' = \bar{H}' = \Psi' - \Theta \frac{\partial \Psi'}{\partial \Theta} = \left(\frac{5}{2} N + \frac{3}{2} \right) \Theta. \quad (14,5)$$

Равенство (14,4) даёт уравнение Клапейрона (единицей; очевидно, можно пренебречь по сравнению с N); равенство (14,5) выражает энергию нашей системы газ+поршень, которая теперь совпадает с «тепловой функцией» $\bar{E} + P\bar{V}$, где E — энергия газа. «Свободная энергия» Ψ' системы газ+поршень; как легко убедиться, равна термодинамическому потенциалу газа $\Phi = \Psi + P\bar{V}$, где Ψ — свободная энергия газа.

Этот пример показывает, что величина Ψ , получаемая из интеграла состояний, представляет собой, вообще говоря, свободную энергию в общем смысле, частным случаем которой являются свободная энергия в функции Θ и V и термодинамический потенциал $\Phi(\Theta; P)$.

§ 15. Теорема о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы

Доказанные выше общие теоремы; выясняющие термодинамическое значение величин Ψ и Θ в каноническом распределении, сохраняются в соответственно изменённом виде и в квантовой статистике. Теорема о равномерном распределе-

нии, к выводу которой мы сейчас перейдём, имеет место только в классической статистике. Она позволяет дать гораздо более простое истолкование понятия температуры — именно как средней кинетической энергии, приходящейся на одну степень свободы. Как указано, однако, это толкование температуры в противоположность общему её определению, как модуля канонического распределения, годится только в рамках классической статистики; в квантовой же статистике такое толкование невозможно. Теорема о равномерном распределении позволяет во многих случаях очень просто находить значение энергии системы в её зависимости от температуры, значительно проще, чем путём общего метода: нахождения интеграла состояния и затем применения соотношений (11,10) и (11,14). Поэтому она чрезвычайно полезна при решении вопросов, касающихся теплоёмкости тел.

Будем предполагать, что путём соответствующего выбора координат кинетическая энергия системы представлена в виде

$$K = \sum_{i=1}^n \frac{p_i^2}{2m_i(q)}, \quad (15,1)$$

где m_i зависят от масс частиц, кроме того, они, вообще говоря, также функции координат. В прямоугольной системе координат, очевидно, m_i — просто масса. В полярной же системе, например, для случая одной материальной точки,

$$K = \frac{p_r^2}{2m} + \frac{p_\varphi^2}{2mr^2 \sin^2 \vartheta} + \frac{p_\vartheta^2}{2mr^2},$$

так что

$$m_r = m, \quad m_\varphi = mr^2 \sin^2 \vartheta, \quad m_\vartheta = mr^2.$$

Теорема о равномерном распределении состоит в том, что средняя кинетическая энергия; приходящаяся на одну степень свободы, т. е. величина $\frac{p_i^2}{2m_i}$, одинакова для всех степеней свободы и определяется только температурой согласно равенству

$$\overline{\frac{p_i^2}{2m_i}} = \frac{\Theta}{2}. \quad (15,2)$$

Мы докажем несколько более общее положение, а именно, покажем, что

$$\frac{1}{2} \overline{p_i \frac{\partial H}{\partial p_i}} = \frac{\Theta}{2}. \quad (15,3)$$

Ясно, что если $H = K + U(q)$ и K имеет вид (15,1), то $p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} = \frac{p_i^2}{m_i}$ и (15,3) обращается в (15,2).

Среднее от $p_i \frac{\partial H}{\partial p_i}$ равно

$$\begin{aligned} \overline{p_i \frac{\partial H}{\partial p_i}} &= \int e^{\frac{\Psi-H}{\Theta}} p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} dq_1 \dots dq_n dp_1 \dots dp_n = \\ &= e^{\Psi/\Theta} \int \dots \int_{(2n-1)} dq_1 \dots dq_n dp_2 \dots dp_n \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-H/\Theta} p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} dp_1. \end{aligned}$$

Интеграл по p_1 можно взять по частям:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-H/\Theta} p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} dp_1 &= -\Theta \int_{-\infty}^{+\infty} p_i \frac{\partial e^{-H/\Theta}}{\partial p_i} dp_1 = \\ &= -\Theta [p_i e^{-H/\Theta}]_{-\infty}^{+\infty} + \Theta \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-H/\Theta} dp_1. \end{aligned} \quad (15,4)$$

Величина $e^{-H/\Theta}$ стремится к нулю при $p_1 \rightarrow \pm \infty$ гораздо быстрее (как $e^{-p_1^2/2m_1}$), чем p_1 возрастает; поэтому член в квадратных скобках обращается в нуль. Поэтому

$$p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} = \Theta \int \dots \int_{(2n)} dq_1 \dots dq_n dp_1 \dots dp_n e^{\frac{\Psi-H}{\Theta}} = \Theta,$$

так как интеграл в силу нормировки вероятности равен единице. Значение $i=1$ мы взяли произвольно. То же выражение мы получили бы для любого i . Таким образом; (15,3) доказано.

При выводе соотношения (15,3) мы нигде не пользовались тем; что p_i — импульс. Существенно было только, что квадратная скобка в (15,4) равнялась бы нулю. Поэтому если в зависимости от соответствующей координаты H тоже возрастает достаточно быстро при возрастании координат, то и для произвольных по координатам имеется равенство, аналогичное (15,3), а именно:

$$q_i \frac{\partial H}{\partial q_i} = \Theta. \quad (15,5)$$

Указанные условия выполнены, например, для осциллятора. Для него $H = \frac{1}{2} \left(\frac{p^2}{m} + m\omega^2 q^2 \right)$, так что (15,5) даёт

$$\frac{1}{2} q \frac{\partial H}{\partial q} = \frac{m\omega^2}{2} \overline{q^2} = \bar{U} = \frac{\Theta}{2}.$$

Подобным же образом, если выполнены указанные условия, легко доказать равенства:

$$\overline{\frac{\partial H}{\partial q_k}} = 0, \quad \overline{\frac{\partial H}{\partial p_k}} = 0, \quad (15,6)$$

где $i \neq k$. Действительно, поступая подобно преждему, находим, например,

$$\begin{aligned} \overline{q_2 \frac{\partial H}{\partial q_1}} &= \int \dots \int q_2 \frac{\partial H}{\partial q_1} e^{\frac{\Psi-H}{\Theta}} dq_1 dq_2 \dots dp_n = \\ &= -\Theta e^{\Psi/\Theta} \int \dots \int q_2 dq_2 dq_3 \dots dq_n dp_1 \dots dp_n \int \frac{\partial e^{-H/\Theta}}{\partial q_1} dq_1 = \\ &= -\Theta e^{\Psi/\Theta} \int \dots \int q_2 dq_2 \dots dp_n [e^{-H/\Theta}]_{q_1=-\infty}^{q_1=+\infty} = 0, \end{aligned}$$

предполагая, что $[e^{-H/\Theta}]_{q_1=-\infty}^{q_1=+\infty} = 0$.

§ 16. Средние значения произведений координат для системы, совершающей малые колебания

Если потенциальная и кинетическая энергии системы—квадратичные формы с постоянными коэффициентами, то, пользуясь соотношениями (15,5) и (15,6), можно свести нахождение средних значений $\overline{q_i q_k}$ к решению статической задачи, относящейся к той же системе. Пусть потенциальная энергия имеет вид

$$2U = \sum_{jk} b_{jk} q_j q_k \quad (16,1)$$

и представляет собой существенно положительную величину, а следовательно, значениям $q_i = 0$ ($i=1, 2, \dots, n$) соответствует устойчивое равновесие. Соотношения (15,5) и (15,6) можно теперь написать так:

$$\overline{\frac{\partial H}{\partial q_k}} = \overline{\frac{\partial U}{\partial q_k}} = \Theta \delta_{ik}, \quad (16,2)$$

где $\delta_{ik} = 1$ при $i = k$ и $\delta_{ik} = 0$ при $i \neq k$.

Учитывая (16,2), имеем:

$$\sum_{j=1}^n b_{jk} \overline{q_j q_k} = \Theta \delta_{ik}. \quad (16,3)$$

Если мы будем считать индекс i заданным, то это система n -уравнений для n -величин q_j , $j = 1, 2, \dots, n$. Совершенно такую же систему

мы получим, если будем решать статическую задачу: в направлении одной обобщенной координаты q_i действует постоянная сила величины Θ , найти значение всех обобщенных координат. Обозначим координаты при равновесии под действием этой силы через Q_k . Для их нахождения напишем условия равновесия:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial q_k} \right)_{q=Q} - \sum_{j=1}^n b_{jk} Q_j = \begin{cases} \Theta & \text{при } k = i, \\ 0 & \text{при } k \neq i, \end{cases}$$

или

$$\sum_{j=1}^n b_{jk} Q_j = \Theta \delta_{ik}. \quad (16,4)$$

Уравнения (16,3) и (16,4) имеют единственное решение, так как соответствующие им однородные уравнения имеют единственное решение $Q_s = 0$ для всех s , поскольку эти значения соответствуют устойчивому по сделанному нами предположению равновесию в отсутствии внешних сил. Поэтому решения уравнений (16,3) и (16,4) совпадают.

Таким путём получаем следующий результат. Величина $\overline{q_i q_k}$ равна значению координаты q_k при равновесии, если в направлении i -ой координаты действует сила величины Θ . Эта теорема оказывается полезной, в частности, в теории твёрдого тела.

Пример. Рассмотрим струну, закреплённую концами в точках $x = 0$ и $x = l$. В качестве координаты $q = q(x)$ возьмём поперечное смещение центра тяжести сечения. Если в точке $x = x_2$ действует поперечная сила величины Θ , то при равновесии струна примет вид ломаной с углом над местом её приложения (сплошные линии на черт. 8). Уравнение равновесия струны имеет вид

$$a^2 \frac{\partial^2 q}{\partial x^2} = \Theta \delta(x - x_2),$$

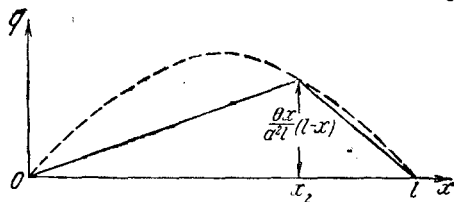
где a^2 зависит от упругости и плотности струны и её сечения. Решив его, как легко убедиться, будет

$$Q_1 = q(x_1) = \begin{cases} \frac{\Theta}{a^2 l} x_1 (l - x_2) & \text{при } x_1 \leq x_2, \\ \frac{\Theta}{a^2 l} x_2 (l - x_1) & \text{при } x_1 \geq x_2. \end{cases}$$

Поэтому среднее значение произведений смещений при тепловом движении струны выразится так:

$$\overline{q_1 q_2} = \frac{\Theta}{a^2 l} x_1 (l - x_2) \quad \text{при } x_1 \leq x_2,$$

$$q_1 q_2 = \frac{\Theta}{a^2 l} x_2 (l - x_1) \quad \text{при } x_1 \geq x_2.$$



Черт. 8. Струна под действием силы Θ .

Средний квадрат смещения ($x_1 = x_2 = x$) равен

$$\overline{[q(x)]^2} = \frac{\theta}{a^2 l} x(l-x).$$

Зависимость $\overline{q^2}$ от x показана на чертеже пунктиром.

§ 17. Применение классической статистики к вопросу о теплоёмкости газов

В этом параграфе мы разберём вопрос о теплоёмкости одноатомных и многоатомных идеальных газов (идеальных, т. е. настолько разреженных, что силами между молекулами можно пренебрегать) и результаты теории сравним с данными опыта. Это позволит нам сделать ряд выводов о границах применимости классической статистики.

При решении вопросов о теплоёмкости в тех случаях, которые мы будем здесь рассматривать, можно воспользоваться теоремой о равномерном распределении, не прибегая к довольно громоздкому общему методу вычисления фазовых интегралов.

Для одноатомного газа, молекулы которого мы рассматривали как точки, мы уже определили теплоёмкость C_v (12,6), она равна

$$C_v = \frac{3Nk}{2} = \frac{3}{2} R. \quad (17,1)$$

Этот же результат сразу получается из теоремы о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы.

Одноатомный газ, состоящий из N молекул, имеет $3N$ степеней свободы (если мы имеем моль газа, N — число Авогадро). Мы учитываем только кинетическую энергию. Поскольку на одну степень свободы приходится средняя энергия $\frac{\theta}{2} \equiv \frac{kT}{2}$, то эта величина для всего газа равна

$$\overline{E} = \frac{3NkT}{2} = \frac{3}{2} RT.$$

Отсюда сразу заключаем, что теплоёмкость моля газа есть $\frac{3}{2} R$, т. е. $3 \frac{\text{кал}}{\text{град}}$, так как

$$R = 1,98 \frac{\text{кал}}{\text{град}}.$$

Пользуясь термодинамическим соотношением $C_p = C_v + R$,

получим

$$\frac{C_p}{C_v} = \frac{C_v + R}{C_v} = \frac{5}{3} = 1,666. \quad (17,2)$$

Как видно из таблицы, это значение действительно находится в согласии с значением, измеренным для одноатомных газов.

Для двух- и многоатомных газов, молекулы которых имеют более сложную структуру, чем у одноатомных, нужно учитывать кинетическую энергию вращения молекулы, а также потенциальную энергию взаимодействия атомов в молекуле и кинетическую энергию их относительного движения.

Посмотрим, к каким выводам приводит предположение, что молекула движется, как твёрдое тело. Будем, следовательно, учитывать только вращение молекулы как целого. Тогда каждая молекула будет обладать уже не тремя, а ν степенями свободы. Если учитывать вращение вокруг всех трёх осей молекулы; то, очевидно, $\nu = 6$. Если же учитывать вращение только вокруг двух осей, то $\nu = 5$.

Общее число степеней свободы газа теперь равно $N\nu$, и для средней (кинетической) энергии газа; пользуясь теоремой о равномерном распределении, получим:

$$\overline{E} = \frac{\nu NkT}{2}.$$

Отсюда

$$C_v = \frac{\partial \overline{E}}{\partial T} = \frac{\nu Nk}{2} = \frac{\nu R}{2}$$

и

$$C_p = C_v + R = \left(\frac{\nu}{2} + 1 \right) R.$$

Отношение теплоёмкостей равно

$$\frac{C_p}{C_v} = \frac{\nu + 2}{\nu}; \quad (17,3)$$

оно тем меньше, чем больше число степеней свободы молекулы. Таким образом, у сложных частиц, для которых к тому же ещё нужно учитывать также внутреннюю энергию; например, энергию колебаний атомов, C_p/C_v должно быть меньше, чем для простых. Качественно этот вывод подтверждается на опыте.

	T	C_p/C_v
Hg	527°	1,666
He	290°	1,660
	93°	1,673
Ne	292°	1,64
Ar	283°	1,65
	93°	1,69

Рассмотрим случай двухатомных газов. В таблицах приведены экспериментальные данные.

	T		C_p/C_v	
	T	C_p/C_v	T	C_p/C_v
H_2	280°	1,407		
N_2	293°	1,398	35°	2,98
	92°	1,419	400°	3,10
O_2	293°	1,398	290°	4,90
	197°	1,411	600°	5,08
	92°	1,404	1 000°	5,36
CH_4	292°	1,320	2 000°	6,06
SO_2		1,260		

Для двухатомных газов отношение C_p/C_v близко к $1,40 = 7/5$, что соответствует значению $\nu = 5$. Этим числом степеней свободы, пятью, обладала бы двухатомная молекула, если её представить себе как жёсткую палочку, как две точки на постоянном расстоянии. Это — модель «гантель» (гимнастическая гири). Вращение вокруг оси не учитывается, и положение частицы определяется пятью величинами: тремя координатами её центра тяжести и двумя углами, определяющими направление оси. Теплоёмкость для такой модели должна составить:

$$C_v = \frac{\nu R}{2} = \frac{5}{2} R = 5 \frac{\text{кал}}{\text{град}}.$$

Действительно, при температуре, близкой к комнатной, как видно из таблицы, на опыте была измерена примерно такая величина. Однако, мы видим, что теплоёмкость, например, водорода (а также и других двухатомных газов) зависит от температуры — она увеличивается при увеличении температуры. Этот факт зависимости теплоёмкости от температуры совершенно непонятен с точки зрения классической теории. Более того, здесь возникает очень серьёзное принципиальное затруднение.

Дело в том, что в классической теории для определения теплоёмкости нужно знать число степеней свободы абсолютно точно. Каждая степень свободы, независимо от того, какое движение ей соответствует, учитывается при подсчёте средней кинетической энергии совершенно одинаково. Если мы рассматриваем, например, двухатомную молекулу и представляем её себе как два атома-точки, связанные между собой силами и способные колебаться одна относительно другой, то наряду с пятью степенями свободы, соответствующими поступательному движению и вращению, необходимо учитывать также и энергию этих колебаний. При этом любая жёсткая связь атомов между собой (если только она не абсолютно жёсткая)

обязывает нас учитывать кинетическую энергию этих колебаний совершенно так же, как и кинетическую энергию других степеней свободы; здесь происходит увеличение теплоёмкости на $R/2$. Чтобы оправдать допустимость пренебрежения этой степенью свободы, необходимо предположить, что эта связь абсолютно жёсткая, а это, конечно, недопустимо, так как мы знаем; что колебания атомов в молекуле возможны. Подобная трудность проявляется по существу во всех вопросах. Так, в случае одноатомных частиц, чтобы получить значение теплоёмкости $C_v = \frac{3}{2} R$, следует считать, что атомы — действительно материальные точки. Допуская, например, что они представляют собой как угодно малые твёрдые шары, мы сразу получим для теплоёмкости значение $3R$ (прибавится ещё $3/2 R$ на кинетическую энергию вращения). Мы не должны, таким образом, учитывать движение электронов в атоме, иначе получается несогласная с опытом теплоёмкость.

Таким образом, мы можем сказать, что для правильного подсчёта теплоёмкости по классической теории нам нужно иметь абсолютно точную модель нашего тела.

Это затруднение неразрывно связано с классической теорией; оно было устранено только квантовой теорией; которая позволила также объяснить и зависимость теплоёмкости от температуры.

§ 18. Теплоёмкость твёрдых тел

Рассмотрим теперь, что дают основные положения классической статистики при их приложении к вопросу о теплоёмкости кристаллических твёрдых тел.

Эмпирически уже давно были найдены определённые закономерности. Это, во-первых, закон (или правило) Дюлонга и Пти; который можно формулировать так: теплоёмкость C_v твёрдых элементов, рассчитанная на грамм-атом (при комнатной температуре), для всех элементов имеет, примерно, одинаковое значение¹⁾

$$C_v = 6 \frac{\text{кал}}{\text{град}},$$

¹⁾ Непосредственно экспериментально определяется теплоёмкость C_p (при постоянном давлении); она равна в среднем $6,4 \text{ кал/град}$. Теплоёмкость C_v может быть вычислена из C_p с помощью термодинамической формулы

$$C_p - C_v = - \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)^2}{\frac{\partial V}{\partial p}}.$$

и, во-вторых, правило Неймана-Реньо: молекулярная теплоёмкость твёрдого соединения, примерно, равна сумме атомных теплоёмкостей его составных частей в твёрдом состоянии. Оба эти положения могут быть получены путём применения законов классической статистики следующим образом.

Одноатомное кристаллическое твёрдое тело мы будем сейчас рассматривать, как систему, в которой частицы (атомы, ионы) совершают малые колебания около своих вполне определённых положений равновесия, в узлах кристаллической решётки. Положение каждой частицы определяем заданием координат его центра тяжести, рассматриваем, таким образом, частицы как точки. Для не слишком высоких температур мы можем считать, что амплитуды смещений частиц настолько малы, что в потенциальной энергии можно ограничиться квадратичными членами относительно смещений частиц от положения равновесия (члены первого порядка, как известно, в этом случае равны нулю), отбросив члены более высоких степеней. Тогда, как известно из механики, всегда можно вместо первоначальных переменных — слагающих смещений частиц по осям x , y и z ввести новые переменные — «нормальные координаты»; представляющие собой линейные однородные функции первоначальных переменных, так что в этих новых переменных гамильтонова функция системы имеет вид

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} (p_i^2 + \omega_i^2 q_i^2),$$

где ω_i — собственные частоты системы, а N — число атомов тела.

Энергия нашего тела равна, следовательно, сумме энергий простых линейных осцилляторов. Средняя энергия осциллятора $\frac{1}{2} (p_i^2 + \omega_i^2 q_i^2)$ равна kT , так как по закону равномерного распределения $\frac{1}{2} \overline{p_i^2} = \frac{kT}{2}$ и, кроме того, для осциллятора средняя кинетическая энергия равна средней потенциальной. Таким образом, средняя энергия всего тела равна

$$\bar{E} = \bar{H} = \sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{2} \overline{(p_i^2 + \omega_i^2 q_i^2)} = 3NkT.$$

Если мы имеем грамм-атом кристалла, то N — число Аво-

гадро, $Nk = R$, так что

$$\bar{E} = 3RT,$$

откуда

$$C_v = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = 3R \approx 6 \frac{\text{кал}}{\text{град}}.$$

Это и есть закон Дюлонга и Пти.

Закон Неймана-Реньо также содержится в полученном результате. Действительно; все приведённые рассуждения, а следовательно, и выражения для энергии и теплоёмкости остаются без изменения, если тело состоит из разных атомов и если можно считать, что каждый из них колеблется около совершенно определённого положения равновесия. Другими словами, это значит, что структуру тела — расположение разных атомов в нём можно считать совершенно определённой и не изменяющейся с изменением температуры. При этом предположении можно, очевидно, рассуждать так же, как и прежде; причём теперь N обозначает полное число всех атомов. Поэтому в данном случае теплоёмкость равна сумме теплоёмкостей соответствующих атомов; из которых состоит тело.

Таблица теплоёмкостей твёрдых элементов C_v (на грамм-атом) для температур в интервале $15^\circ - 100^\circ \text{C}$ в кал/град

Элемент	C_v	Элемент	C_v
C (алмаз)	4,44	Pt	6,11
B	2,84	Au	5,99
Al	5,51	Pb	5,94
Ca	5,60	U	6,47
Ag	6,11		

На первый взгляд кажется, что здесь мы имеем хорошее подтверждение выводов классической статистики. Однако, при ближайшем рассмотрении оказывается, что дело обстоит иначе. Экспериментальные данные о зависимости теплоёмкостей твёрдых тел от температуры показывают (см. помещённую выше таблицу и черт. 18), что только при достаточно высоких температурах теплоёмкость не зависит от температуры и имеет значение 6 кал/град в согласии с законом Дюлонга и Пти и выводами классической теории. При низких же температурах теплоёмкость зависит от температуры; она падает с уменьшением температуры. Для ряда твёрдых элементов, например, алмаза, кремния и бора, уже при комнатной температуре теплоёмкость имеет значение, значительно меньшее 6 калорий. Кроме того, в некоторых случаях, при очень высоких температурах, теплоёмкость ~~немного увеличивается~~ и достигает иногда величины 7 кал/град .

Какое объяснение можно пытаться дать этим отклонениям? Прежде всего можно было бы думать, что колебания частиц

в твёрдом теле не настолько малы, чтобы в выражении для потенциальной энергии можно было ограничиться только членами, квадратичными относительно смещений от положений равновесия (или, что то же самое, в силе, действующей на отклонённую из положения равновесия частицу; —ограничиться линейными членами). Действительно, в ряде вопросов это приближение оказывается недостаточным. Например, если пользоваться им, то коэффициент теплового расширения твёрдого тела получается равным нулю. Для объяснения и вычисления теплового расширения нужно в потенциальной энергии учитывать кубические относительно смещений члены (в силе —квадратичные члены). Для теплоёмкости при этом получается несколько отличное от полученного выше выражение, так как при учёте кубических членов в потенциальной энергии (нелинейные колебания) средняя потенциальная энергия уже не равна средней кинетической. Действительно, упомянутые небольшие отклонения от закона Дюлонга и Пти при высоких температурах, когда амплитуды смещений становятся большими, могут быть в некоторых случаях объяснены этим путём. Однако, основные резкие отклонения, имеющие место для всех тел при низких температурах, этим путём объяснить нельзя. В самом деле, как раз при низких температурах амплитуды смещений частиц малы, и высшие члены в разложении потенциальной энергии по степеням смещения здесь не могут играть роли.

Мы можем, таким образом, сделать вывод, что (аналогично тому, что мы видели для газов) для твёрдых тел классическая теория даёт согласные с опытом значения теплоёмкостей только для достаточно высоких температур.

Разрешение этих затруднений дала квантовая теория, применение которой будет рассмотрено ниже.

§ 19. Применение классической статистики к излучению

Кроме систем, состоящих из молекул, атомов и электронов — материи-вещества, методы термодинамики применяются также к излучению.

При этом здесь кроме вопроса о полной плотности энергии излучения, находящегося в термодинамическом равновесии с материей определённой температуры, можно поставить вопрос о спектральном составе этого излучения. Пользуясь спектральными приборами, можно выделять определённые участки спектра и измерять их энергию. Применяя законы термодинамики к равновесному излучению, находящемуся в каком-нибудь пустом пространстве, окружённом телами температуры T , удаётся установить следующие два закона:

1. Закон Стефана-Больцмана:

Полная плотность равновесного излучения e пропорциональна четвёртой степени температуры, т. е.

$$e = aT^4. \quad (19,1)$$

2. Закон смещения Вина. Обозначая через e_ω плотность излучения в интервале частот $(\omega, \omega + d\omega)$, закон Вина можно написать в следующем виде:

$$e_\omega = \omega^3 f\left(\frac{\omega}{T}\right). \quad (19,2)$$

Вид функции f остаётся неопределённым. Закон Вина можно выразить ещё и в более частном виде, именно; как соотношение между частотой ω_m , которой соответствует максимальная спектральная плотность энергии, и температурой:

$$\frac{\omega_m}{T} = \text{const.} \quad (19,3)$$

Действительно, для нахождения максимума e_ω дифференцируем e_ω , приравниваем нулю производную $\frac{\partial e_\omega}{\partial \omega}$, получим:

$$3f\left(\frac{\omega_m}{T}\right) + \frac{\omega_m}{T} f'\left(\frac{\omega_m}{T}\right) = 0.$$

Если разрешить это уравнение относительно ω_m/T , то, очевидно, получим (19,3).

Заметим, что при выводе этих соотношений предполагается (в полном согласии с опытом), что равновесие между материей и излучением возможно, и поэтому плотность e является совершенно определённой конечной величиной. Заметим, что из закона Вина закон Стефана-Больцмана вытекает; как следствие. Действительно, в силу (19,2)

$$e = \int_0^\infty e_\omega d\omega = \int_0^\infty \omega^3 f\left(\frac{\omega}{T}\right) d\omega;$$

полагая $\omega/T = x$, получим:

$$e = T^4 \int_0^\infty x^3 f(x) dx = aT^4.$$

Попытаемся приложить к излучению методы классической статистики и определить таким образом плотность e_ω . Нужно, однако, иметь в виду, что излучение в одном отношении существенно отличается от систем, рассматривавшихся нами до сих

пор. Дело в том, что законы статистической физики были формулированы нами для систем с конечным числом степеней свободы. Состояние такой системы определялось заданием конечного числа параметров—координат и импульсов (или координат и скоростей). Излучение же, другими словами, электромагнитное поле, мы рассматриваем (во всяком случае в классической теории) как непрерывное поле. Состояние электромагнитного поля определяется заданием двух непрерывных векторных функций точки—заданием электрического вектора \mathcal{E} и магнитного вектора \mathcal{H} . Таким образом, для задания состояния электромагнитного поля нужно знать не конечное число параметров, а бесконечное число их, например, задать величины \mathcal{E} и \mathcal{H} в каждой точке поля. При таких условиях излучение представляет собой систему с бесконечным числом степеней свободы, и применение статистики к нему требует в сущности обобщения её законов на системы с бесконечным числом степеней свободы. Такое обобщение может быть сделано. Ниже, в § 20, мы разберём этот вопрос более детально. Сейчас же мы уже без детального разбора этого вопроса покажем, к чему приводит применение классической статистики к излучению.

Излучение, заключённое в некотором объёме, представляет собой систему с квадратичной энергией; её энергия составляет

$$\int \frac{\mathcal{E}^2 + \mathcal{H}^2}{8\pi} dV.$$

Колебания электромагнитного поля—векторов \mathcal{E} и \mathcal{H} можно рассматривать совершенно так же, как колебания координат и импульсов в квазиупругой системе со многими степенями свободы. Поэтому мы вправе применить к ней теорему о равномерном распределении по степеням свободы. На каждую степень свободы такой системы при температуре T приходится энергия kT . Но общее число степеней свободы излучения бесконечно, поэтому общая энергия излучения, равная kT , умноженная на число степеней свободы, принимает бесконечное значение. Этот вывод находится в резком противоречии с экспериментом. Он показывает, в противоположность повседневному опыту, невозможность равновесного излучения.

§ 20. Нормальные колебания непрерывных систем

В этом параграфе мы рассмотрим непрерывные системы с квадратичной потенциальной энергией, уравнения движения которых линейны. Мы разберём, как в этом случае можно ввести нормальные координаты, которыми удобно пользоваться для решения задач статистической физики, и как можно полу-

чить частоты нормальных колебаний. Выводы настоящего параграфа понадобятся нам в дальнейшем, поэтому разберём эти вопросы достаточно подробно.

Рассмотрим сначала простейший пример непрерывной системы. Пусть у нас имеется стержень, будем рассматривать его как непрерывное тело так, как это делается в феноменологической теории упругости. Рассмотрим малые продольные колебания в этом стержне.

Состояние стержня можно определить заданием смещения точек стержня $\xi(t, x)$ (как функции положения x на стержне) и соответствующей скорости $\dot{\xi}(t, x)$. Уравнение движения стержня имеет вид

$$\frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = c^2 \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2}, \quad (20,1)$$

где $c^2 = e/\rho$, e —модуль упругости, ρ —плотность на единицу длины стержня. Если стержень зажат на концах и его концы ($x=0$ и $x=L$) должны находиться в покое, граничные условия имеют вид

$$\xi(t, 0) = \xi(t, L) = 0. \quad (20,2)$$

Пользуясь известным методом решения краевых задач (разделение переменных), можем представить решение $\xi(t, x)$, удовлетворяющее граничным условиям (20,2), в виде следующего ряда Фурье:

$$\xi(t, x) = \sqrt{\frac{2}{\rho L}} \sum_{s=1}^{\infty} q_s \sin \frac{s\pi x}{L}. \quad (20,3)$$

Коэффициенты q_s этого ряда (вместе с соответствующими производными по времени \dot{q}_s) определяют состояние нашего стержня. Они могут, таким образом, рассматриваться как обобщённые координаты нашей системы. Путём подстановки в (20,1) убеждаемся, что q_s должны удовлетворять уравнениям движения

$$\ddot{q}_s = -\omega_s^2 q_s, \quad (20,4)$$

где

$$\omega_s = \frac{s\pi c}{L}, \quad s = 1, 2, 3, \dots \quad (20,5)$$

Таким образом, каждая координата q_s совершает простое гармоническое колебание с частотой ω_s . Поэтому они представляют собой нормальные координаты для нашей системы. В соответствии с этим кинетическая энергия стержня

$$K = \frac{1}{2} \int \rho \dot{\xi}^2 dx$$

и потенциальная энергия

$$U = \frac{1}{2} \int e \left(\frac{\partial \xi}{\partial x} \right)^2 dx,$$

как легко убедиться, если в эти выражения подставить (20,3), примут вид:

$$K = \frac{1}{2} \sum_{s=1}^{\infty} \dot{q}_s^2, \quad U = \frac{1}{2} \sum_{s=1}^{\infty} \omega_s^2 q_s^2. \quad (20,6)$$

Число собственных частот ΔZ в интервале $(\omega, \omega + \Delta\omega)$ равно, очевидно, числу целых чисел s , для которых ω_s (25,5) попадает в этот интервал частот. Если поэтому для определённого s оказывается $\frac{c\pi s}{L} = \omega$, а для $s + \Delta s$ оказывается $\frac{c\pi (s + \Delta s)}{L} = \omega + \Delta\omega$, то число Δs как раз и даёт искомое число собственных колебаний, так что

$$\Delta Z = \Delta s = \frac{L}{\pi c} \Delta\omega. \quad (20,7)$$

Число координат q_s не конечное, а они образуют счётную бесконечную совокупность. Описывая систему с помощью этих координат, к ней уже легко можно применять теоремы статистической физики в той же форме, как они были сформулированы для систем с конечным числом степеней свободы. Так, например, мы можем вычислить среднюю энергию, приходящуюся на колебания с частотами в интервале $(\omega, \omega + \Delta\omega)$. Действительно, на каждое нормальное колебание приходится средняя энергия kT ($kT/2$ на кинетическую и $kT/2$ — на потенциальную). Поэтому энергия колебаний с указанной частотой равна

$$E_{\omega} \Delta\omega = kT \cdot \Delta Z = \frac{LkT}{\pi c} \Delta\omega.$$

Перейдём к случаю, когда мы имеем колебание непрерывной системы в пространстве трёх измерений. Сперва мы рассмотрим простейший случай, когда колебания описываются волновым уравнением для скалярной величины.

Пусть имеется скалярная величина ψ , удовлетворяющая волновому уравнению

$$\nabla^2 \psi - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = 0 \quad (20,8)$$

(где c — скорость распространения волны) и на границах рассматриваемого объёма граничным условиям

$$\psi = 0. \quad (20,9)$$

Случай электромагнитных колебаний, удовлетворяющих уравнениям Максвелла, а также упругие колебания твёрдого тела; которые будут нас интересовать в дальнейшем, может быть разобран аналогичным путём; только здесь получается несколько более громоздкое решение.

Уравнение (20,8) может быть получено из принципа Гамильтона:

$$\delta \int \left\{ \left(\frac{\partial \psi}{\partial t} \right)^2 - c^2 (\nabla \psi)^2 \right\} dV = 0,$$

причём величина

$$K = \frac{1}{2} \int \left(\frac{\partial \psi}{\partial t} \right)^2 dV$$

играет роль кинетической энергии, а величина

$$U = \frac{1}{2} c^2 \int (\nabla \psi)^2 dV$$

— потенциальной. Можно, наоборот, рассматривать U как аналог кинетической и K как аналог потенциальной энергии.

Рассмотрим решение нашей краевой задачи для прямоугольного объёма со сторонами L_1, L_2, L_3 . Граничные условия (20,9) для $\psi(t, x, y, z)$ могут быть тогда записаны в виде:

$$\left. \begin{aligned} \psi(t, 0, y, z) = \psi(t, L_1, y, z) = 0, \\ \psi(t, x, 0, z) = \psi(t, x, L_2, z) = 0, \\ \psi(t, x, y, 0) = \psi(t, x, y, L_3) = 0. \end{aligned} \right\} \quad (20,10)$$

Пользуясь для нахождения частного решения методом разделения переменных, полагаем

$$\psi = q(t) \varphi(x, y, z).$$

Чтобы удовлетворить уравнению (20,8) и граничным условиям (20,9), необходимо выполнение уравнения

$$\nabla^2 \varphi + k^2 \varphi = 0 \quad (20,11)$$

(где k^2 — некоторая постоянная) и граничных условий

$$\left. \begin{aligned} \varphi(0, y, z) = \varphi(L_1, y, z) = 0, \\ \varphi(x, 0, z) = \varphi(x, L_2, z) = 0, \\ \varphi(x, y, 0) = \varphi(x, y, L_3) = 0, \end{aligned} \right\} \quad (20,12)$$

а также необходимо, чтобы q удовлетворяло дифференциальному уравнению

$$\ddot{q} + \omega^2 q = 0, \quad \text{где } \omega^2 = k^2 c^2.$$

Величина q совершает; таким образом, простые гармонические колебания с частотой ω . Она представляет собой нормальную координату.

Уравнение (20,11) с граничными условиями (20,12) представляет собой краевую задачу. Решение её будет отличным от нуля при

$$k^2 = k_{\rho\sigma\tau}^2 = \left(\frac{\pi\rho}{L_1}\right)^2 + \left(\frac{\pi\sigma}{L_2}\right)^2 + \left(\frac{\pi\tau}{L_3}\right)^2, \quad (20,13)$$

где ρ , σ и τ — целые положительные числа. При этом соответствующая данному $k_{\rho\sigma\tau}$ функция φ выразится так:

$$\varphi_{\rho\sigma\tau}(x, y, z) = \sqrt{\frac{8}{L_1 L_2 L_3}} \sin \frac{\pi\rho x}{L_1} \sin \frac{\pi\sigma y}{L_2} \sin \frac{\pi\tau z}{L_3}. \quad (20,14)$$

Множитель при произведении синусов выбран так, что $\varphi_{\rho\sigma\tau}$ удовлетворяет условию

$$\int \varphi_{\rho\sigma\tau}^2 dV = 1$$

(интеграл взят по объёму параллелепипеда $L_1 L_2 L_3$). Функции $\varphi_{\rho\sigma\tau}$ и $\varphi_{\rho'\sigma'\tau'}$ соответствуют разным значениям k , ортогональным одно к другому, так что

$$\int \varphi_{\rho\sigma\tau} \varphi_{\rho'\sigma'\tau'} dV = 0.$$

Каждое частное решение типа $\psi = q\varphi$ представляет собой возможную стоячую волну; величины

$$k_x = \frac{\pi\rho}{L_1}, \quad k_y = \frac{\pi\sigma}{L_2}, \quad k_z = \frac{\pi\tau}{L_3}$$

можно рассматривать, как компоненты её волнового вектора.

Общее решение задачи может быть написано в виде суммы всех частных:

$$\psi = \sum_{\rho,\sigma,\tau=1}^{\infty} q_{\rho\sigma\tau}(t) \varphi_{\rho\sigma\tau}(x, y, z).$$

Это выражение даёт разложение любого колебания на стоячие волны. Легко убедиться, что величины K и U выражаются через $q_{\rho\sigma\tau}$ следующим образом:

$$K = \frac{1}{2} \sum_{\rho\sigma\tau} \dot{q}_{\rho\sigma\tau}^2, \quad U = \frac{1}{2} \sum_{\rho\sigma\tau} \omega_{\rho\sigma\tau}^2 q_{\rho\sigma\tau}^2,$$

что и показывает ещё раз, что $q_{\rho\sigma\tau}$ являются нормальными координатами. Собственные частоты имеют значения

$$\omega_{\rho\sigma\tau} = c \sqrt{\left(\frac{\pi\rho}{L_1}\right)^2 + \left(\frac{\pi\sigma}{L_2}\right)^2 + \left(\frac{\pi\tau}{L_3}\right)^2}. \quad (20,15)$$

Определим теперь число различных собственных колебаний, волновые числа которых

$$k = \sqrt{\left(\frac{\pi\rho}{L_1}\right)^2 + \left(\frac{\pi\sigma}{L_2}\right)^2 + \left(\frac{\pi\tau}{L_3}\right)^2}$$

лежат в интервале $(k, k + \Delta k)$. Для подсчёта этого поступим так: волновые числа собственных (нормальных) колебаний изображаются вектором \mathbf{k} с компонентами k_x, k_y, k_z . Взяв k_x, k_y, k_z за координаты в пространстве, видим, что концы векторов $\mathbf{k}_{\rho\sigma\tau}$, соответствующих собственным колебаниям, изображаются точками положительного октанта ($\rho, \sigma, \tau, > 0$) с координатами, кратными $\frac{\pi}{L_1}, \frac{\pi}{L_2}, \frac{\pi}{L_3}$, другими словами, узлами пространственной решётки с элементарной ячейкой объёма $\frac{\pi^3}{L_1 L_2 L_3} = \frac{\pi^3}{V}$. Число точек, абсолютное значение волнового числа которых k лежит в промежутке $k, k + \Delta k$, будет, очевидно, равно числу точек нашей пространственной решётки, лежащих в шаровом слое между шарами радиусов k и $k + \Delta k$. Предполагая, что длина волны $\frac{2\pi}{k}$, соответствующая k , очень мала по сравнению с размерами L_1, L_2, L_3 нашего ящика, число таких точек мы получим, разделив объём шарового слоя (в одном октанте) $\frac{4\pi k^2 \Delta k}{8}$ на объём элементарной ячейки нашей решётки $\frac{\pi^3}{V}$; в результате получим:

$$\Delta Z = \frac{V k^2 \Delta k}{2\pi^3}. \quad (20,16)$$

Так, очевидно, определится число различных стоячих волн с волновым числом между k и $k + \Delta k$. Последнее можно выразить через частоты. Так как в нашем случае $k = \frac{\omega}{c}$, то для числа нормальных колебаний с частотами между ω и $\omega + \Delta\omega$ имеем:

$$\Delta Z = \frac{V \omega^2 \Delta\omega}{2\pi^2 c^3}. \quad (20,17)$$

Интересно отметить, что выражение для ΔZ не зависит от отношения сторон нашего ящика, а только от его объёма

$V = L_1 L_2 L_3$. (Конечно, с той степенью точности, с которой верен только что сделанный расчёт, легко убедиться, что в нём для ΔZ возможна неточность порядка $S\Delta k$, где S — величина поверхности рассматриваемого объёма.)

Можно показать*), что и для ящика, не имеющего формы параллелепипеда, для ящика любой формы, число нормальных колебаний в данном интервале частот (в пределе для колебаний, длина волны которых очень мала по сравнению с его размерами, с указанной степенью точности) не зависит от формы ящика; а зависит только от его объёма и даётся формулой (20,17).

Кроме того, можно доказать, что с тем же приближением выражение (20,17) получается и для других граничных условий, например, в случае граничного условия $\frac{\partial \psi}{\partial n} = 0$, а не $\psi = 0$, или в случае граничного условия, требующего, чтобы ψ было периодически с периодами L_1 по x , L_2 по y и L_3 по z . Поэтому часто пользуются именно последним граничным условием, так как в этом случае вычисления оказываются более простыми.

Заметим ещё, что (20,17) вытекает из (20,16) только в случае (который мы и рассматривали), когда отсутствует дисперсия, а значит, ω пропорциональна k ; если это не так; то для ΔZ вместо (20,17) получается более сложное выражение.

Подобным же путём можно решить задачу для излучения. Для этого представим себе, что излучение заполняет пустое пространство внутри сосуда — прямоугольного ящика с зеркальными, идеально отражающими стенками. Тогда внутри ящика поля \mathcal{E} и \mathcal{H} удовлетворяют уравнениям Максвелла:

$$\left. \begin{aligned} c \operatorname{rot} \mathcal{E} + \mathcal{H} &= 0 & c \operatorname{rot} \mathcal{H} - \dot{\mathcal{E}} &= 0 \\ \operatorname{div} \mathcal{H} &= 0 & \operatorname{div} \dot{\mathcal{E}} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (20,18)$$

Эти уравнения заменяют теперь уравнение (20,8). На стенках же ящика, которые мы будем считать идеально проводящими; выполнены граничные условия: равенство нулю тангенциальных составляющих \mathcal{E} и нормальных составляющих \mathcal{H}

$$\mathcal{E}_t = 0, \quad \mathcal{H}_n = 0. \quad (20,19)$$

Этими условиями заменяется граничное условие (20,9) только что равнобранной задачи.

*) См. Р. Курант и Д. Гильберт, Методы математической физики, ГТТИ, 1933, гл. VI, § 4. Задачи об излучении; первое немецкое издание (1924) этой книги, гл. VI, § 5.

В этом случае, так же как и в только что рассмотренном, векторы поля \mathcal{E} и \mathcal{H} можно представить в виде наложения плоских волн, волновые числа которых даются выражением (20,13). Электрическая энергия $\frac{1}{8\pi} \int \mathcal{E}^2 dV$ (аналог кинетической) и магнитная энергия $\frac{1}{8\pi} \int \mathcal{H}^2 dV$ (аналог потенциальной) выражаются через нормальные координаты также в виде суммы квадратов скоростей и квадратов координат.

Однако, в случае излучения колебания поперечны. Каждому возможному значению \mathbf{k} (k_x, k_y, k_z) соответствует не одна; а две стоячие волны с взаимно перпендикулярными направлениями колебаний. Из них путём сложения можно уже получить волну любой поляризации. Поэтому число собственных колебаний ΔZ с частотами в интервале $\Delta\omega$ получается теперь вдвое больше, чем в случае скалярного волнового уравнения, а именно:

$$\Delta Z = \frac{V \omega^2 \Delta\omega}{\pi^2 c^3} \quad (20,20)$$

[ср. с выражением ΔZ (20,17)].

§ 21. Распределение энергии в спектре равновесного излучения. Формула Рэлея-Джинса

Теперь мы можем применить принципы классической статистики к более детальному разбору вопроса о распределении энергии в спектре равновесного излучения. Представим себе, что наш ящик с излучением находится в состоянии взаимодействия с какими-либо другими телами; которые мы можем рассматривать, как «термостат». Эти тела могут находиться внутри ящика; и взаимодействие излучения с ними тогда состоит в излучении и поглощении ими света. В качестве такого тела можно было бы рассматривать и стенки ящика; в этом случае пришлось бы считать; что свойства их, хотя бы очень мало, отличаются от свойств идеального зеркала и что они способны поглощать и излучать свет. Благодаря этим взаимодействиям становится возможным обмен энергии между отдельными собственными колебаниями излучения, и мы можем применить здесь общие положения статистической физики. При этом, в согласии с общими замечаниями о приложении методов статистической физики (§ 8), мы при всех вычислениях не будем учитывать энергии этих взаимодействий.

По теореме о равномерном распределении на каждое собственное колебание приходится средняя энергия kT . Тогда

на участок спектра с частотами между ω и $\omega + d\omega$ придётся, очевидно, средняя энергия, равная средней энергии всех собственных колебаний с частотами в этом интервале, т. е. энергия

$$kT \cdot \Delta Z = kT \frac{V \omega^2 \Delta \omega}{\pi^2 c^3},$$

или на единицу объёма плотности энергии*)

$$e_\omega d\omega = \frac{kT \omega^2 d\omega}{\pi^2 c^3}.$$

Это — закон спектрального распределения равновесного излучения Рэлея-Джинса, формула, дающая квадратичную зависимость e_ω от ω . Для малых частот и высоких температур она находится в хорошем согласии с опытом. Однако, как следует из вывода, она должна быть справедливой для всех частот, а это уже резко противоречит самому примитивному опыту. Формула Рэлея-Джинса ведёт к тому, что полная плотность излучения

$$e = \int_0^\infty e_\omega d\omega = \frac{kT}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \omega^2 d\omega$$

есть бесконечная величина, так как интеграл

$$\int_0^\infty \omega^2 d\omega$$

расходится.

Это показывает, что равновесие между материей и излучением с точки зрения формулы Рэлея-Джинса невозможно, так как вся энергия должна идти на излучение, обладающее бесконечно большим числом степеней свободы. Такой вывод резко противоречит опыту, показывающему, что при равновесии плотность энергии излучения имеет совершенно определённую величину, пропорциональную четвёртой степени температуры по закону Стефана-Больцмана («катастрофа Рэлея-Джинса»).

Неудача классической теории равновесного излучения явилась причиной, заставившей Планка впервые ввести квантовое представление.

*) Мы видим, что плотность энергии не зависит от формы (отношения сторон) параллелепипедального сосуда. В силу замечания в § 20 эта независимость от формы сосуда имеет место всегда.

§ 22. Свободная энергия разреженного газа при учёте влияния взаимодействия частиц

В § 12 мы рассматривали «идеальные» газы, т. е. совершенно не учитывали взаимодействия молекул газа между собой. Теперь разберём влияние взаимодействия молекул на свойства газа. Мы будем рассматривать электрически нейтральные молекулы; для каждой из которых общий заряд есть нуль. При этом будем предполагать, что газ достаточно разрежен, так что взаимодействия малы и вносят только небольшие изменения в уравнение состояния идеального газа; которое мы уже рассмотрели.

Сейчас мы выведем общее выражение для свободной энергии неидеального (реального) газа; в следующем же параграфе разберём более подробно характер этих сил и найдём уравнение состояния реального газа.

Потенциальная энергия газа равна сумме энергий попарного взаимодействия его частиц:

$$U = \sum u_{ik}.$$

При этом суммирование распространяется по всем парам частиц. Энергия взаимодействия двух частиц $u_{ik} = u(r_{ik})$ заметно отлична от нуля, только когда расстояние r_{ik} невелико, не превосходит некоторой величины (порядка 10^{-7} см), которую мы будем называть «радиусом действия». Заметим, что зависимость сил взаимодействия от ориентировки частиц мы не учитываем, рассматриваем их; таким образом, как сферические.

Здесь в выражение потенциальной энергии не включена энергия взаимодействия частиц со стенками, которую, конечно, учесть тоже нужно. Мы видели выше, что учёт её ведёт просто к необходимости считать, что для частиц доступен только объём внутри сосуда.

Предположим сначала, что газ одноатомный. Положение его атомов задаётся координатами их центров x_i, y_i, z_i . Гамильтонова функция газа есть

$$H = \frac{1}{2m} \sum_{h=1}^N (p_{hx}^2 + p_{hy}^2 + p_{hz}^2) + U.$$

Интеграл состояния равен

$$Z = \int \dots \int_{(3N)} dp_{1x} \dots dp_{Nz} e^{-\frac{1}{2m\theta} \sum_k (p_{kx}^2 + p_{ky}^2 + p_{kz}^2)} \int \dots \int e^{-\frac{U}{\theta}} dx_1 \dots dz_N.$$

Интегрирование по импульсам выполняется так же, как в § 12, и даёт $(2\pi m\Theta)^{\frac{3N}{2}}$.

Поэтому

$$Z = (2\pi m\Theta)^{\frac{3N}{2}} V^N Z' = Z_{ид} Z', \quad (22,1)$$

где $Z_{ид}$ — интеграл состояния для идеального газа, а Z' обозначает интеграл, взятый по координатам и разделённый на V^N . Принимая во внимание выражение для потенциальной энергии и обозначая $dx_k dy_k dz_k = dV_k$, этот интеграл Z' можно представить в следующем виде:

$$Z' = \frac{1}{V^N} \int_V dV_1 \int_V e^{-\frac{u_{12}}{\Theta}} dV_2 \int_V e^{-\frac{u_{12}+u_{23}}{\Theta}} dV_3 \dots \dots \int_V e^{-\frac{u_{1N}+\dots+u_{N-1,N}}{\Theta}} dV_N.$$

Теперь мы сделаем упрощающее предположение, годное только для достаточно разреженных газов. Именно, мы при вычислении интеграла Z' будем учитывать только такие состояния, в которых близко друг от друга (на расстоянии, меньшем радиуса взаимодействия, т. е. когда потенциальной энергией взаимодействия нельзя пренебречь) находятся не больше двух частиц. Мы не будем учитывать, таким образом, возможность образования «роёв» из трёх или большего числа молекул; заметно взаимодействующих между собой*). При этом допущении величину Z' можно вычислить так.

Обозначим величину $e^{-\frac{u_{ik}}{\Theta}} - 1$ через η_{ik} . Тогда очевидно, что η_{ik} отлична от нуля, лишь если частицы с номерами i и k близки друг к другу. Положив в интеграле Z' $e^{-\frac{u_{ik}}{\Theta}} = 1 + \eta_{ik}$, получим:

$$Z' = \frac{1}{V^N} \int dV_1 \int (1 + \eta_{12}) dV_2 \int \dots \dots \int (1 + \eta_{1,N}) (1 + \eta_{2,N}) \dots (1 + \eta_{N-1,N}) dV_N.$$

*) Теория, не делающая этого допущения и годная для газа любой плотности, развита в последнее время Майером, Борном и Каном. См. изложение этого вопроса, например, в книге Fowler, St. Mechanics, 2 ed. Вычисления очень сложны. При сделанном же предположении получается выражение для свободной энергии, отличающееся от точного членами порядка $N \left(\frac{N}{V}\right)^2$.

Рассмотрим интеграл по dV_N . Он равен

$$\int (1 + \eta_{1,N}) (1 + \eta_{2,N}) \dots (1 + \eta_{N-1,N}) dV_N = \int \left\{ 1 + \sum_{i=1}^{N-1} \eta_{iN} + \sum_{i \neq k} \eta_{iN} \eta_{kN} + \dots \right\} dV_N.$$

В силу нашего допущения мы можем отбросить все члены типа $\eta_{iN} \eta_{kN}$, $\eta_{iN} \eta_{kN} \eta_{jN}$, ... и т. д., так как они отличны от нуля, только когда молекулы образуют «рои» из двух или большего числа частиц. Например, $\eta_{iN} \eta_{kN}$ отлично от нуля, когда i -ая, k -ая и N -ая частицы близки одна к другой. Поэтому можно положить

$$\int (1 + \eta_{iN}) (1 + \eta_{2N}) \dots (1 + \eta_{N-1,N}) dV_N = \int \left(1 + \sum_{i=1}^N \eta_{iN} \right) dV_i.$$

Величина η_{ik} зависит только от взаимного расстояния частиц; интеграл $\int \eta_{iN} dV_N$ можно распространить по бесконечному объёму (так как η_{iN} быстро убывает с увеличением r_{iN}). Поэтому $\int \eta_{iN} dV_N$ не зависит от координат i -ой частицы.

Вводя обозначение

$$\omega = - \int \eta_{iN} dV_N = \int \left(1 - e^{-\frac{u_{iN}}{\Theta}} \right) dV_N, \quad (22,2)$$

имеем:

$$\int (1 + \eta_{1,N}) (1 + \eta_{2,N}) \dots (1 + \eta_{N-1,N}) dV_N = V - (N-1)\omega.$$

Аналогичным путём получим:

$$\int (1 + \eta_{1,N-1}) (1 + \eta_{2,N-1}) \dots (1 + \eta_{N-2,N-1}) dV_{N-1} = V - (N-2)\omega. \\ \dots \dots \dots \int (1 + \eta_{12}) dV_2 = V - \omega.$$

Принимая это во внимание, находим

$$Z' = \left(1 - \frac{\omega}{V} \right) \left(1 - \frac{2\omega}{V} \right) \dots \left(1 - \frac{(N-1)\omega}{V} \right)$$

и

$$\ln Z' = \sum_{k=0}^{N-1} \ln \left(1 - \frac{k\omega}{V} \right).$$

При малой плотности величины $\frac{\omega}{V}$, $\frac{2\omega}{V}$, ..., $\frac{N\omega}{V}$ малы; поэтому логарифмы можно разложить в ряд и ограничиться лишь первым членом. Этим путём получаем:

$$\ln Z' = -\frac{\omega}{V} \sum_{k=0}^{N-1} k = -\frac{\omega}{V} \frac{N(N-1)}{2} \approx -\frac{\omega V^2}{2V}. \quad (22.3)$$

Свободная энергия газа равна

$$\Psi = -\Theta \ln Z = -\Theta \ln Z_{ид} - \Theta \ln Z' = \Psi_{ид} + \frac{\omega \Theta V^2}{2V}, \quad (22.4)$$

где $\Psi_{ид}$ — свободная энергия идеального газа.

Пользуясь для $\Psi_{ид}$ выражением (12,2) и формулой (22,3), получим:

$$\Psi = -\frac{3V}{2} \Theta \ln \Theta - N\Theta \ln V + \frac{\omega \Theta}{2V} N^2. \quad (22.5)$$

Здесь согласно (22,2)

$$\omega = \int (1 - e^{-u/\Theta}) dV,$$

причём интеграл распространяется по бесконечному пространству: он зависит от температуры, но не зависит от объёма.

При выводе мы предполагали, что газ — одноатомный. Легко убедиться, что, учитывая внутреннее движение молекул, мы получим совершенно аналогичный результат. Именно, попрежнему мы получим выражение (22,1), в котором теперь $\Psi_{ид}$ — свободная энергия многоатомного газа без учёта взаимодействия частиц. Из (22,5) получаем уравнение состояния и среднюю энергию газа, а именно:

$$\bar{p} = -\frac{\partial \Psi}{\partial V} = -\frac{\partial \Psi_{ид}}{\partial V} + \frac{\omega N^2 \Theta}{2V^2} = \frac{N\Theta}{V} + \frac{\omega N^2 \Theta}{2V^2}; \quad (22.6)$$

$$\bar{E} = \Psi - \Theta \frac{\partial \Psi}{\partial \Theta} = \bar{E}_{ид} - \frac{N^2 \Theta^2}{2V} \frac{\partial \omega}{\partial \Theta}. \quad (22.7)$$

§ 23. Силы взаимодействия молекул. Уравнение состояния неидеального газа

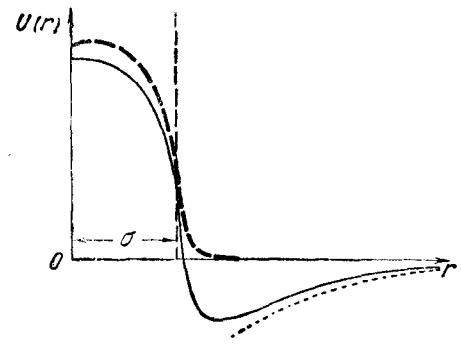
Теперь мы должны более подробно остановиться на характере сил взаимодействия между молекулами. Силы, с которыми молекулы и атомы действуют одна на другую, могут быть представлены в виде суммы ряда членов, которые зависят от свойств взаимодействующих частиц. Их можно классифицировать следующим образом:

I. Силы, действующие на близких расстояниях, т. е. силы, падающие до нуля практически уже на расстояниях порядка атомных размеров 10^{-8} см.

Это, во-первых, валентные («химические») силы. Мы не будем рассматривать здесь валентных сил и ограничимся, следовательно, рассмотрением газов, частицы которых химически не взаимодействуют между собой. Во-вторых, это силы отталкивания, появляющиеся при проникновении электронных оболочек частиц друг в друга. Как показывает теория этих сил (основанная на квантовой механике), они очень велики, когда расстояние взаимодействующих частиц мало, и очень быстро убывают при его увеличении. Когда расстояние превосходит «диаметр» взаимодействующих частиц, они экспоненциально убывают в зависимости от расстояния. Благодаря таким свойствам этих сил зависимость их от расстояния можно представить упрощённым образом. Мы будем считать, что молекулы занимают определённый объём и не могут проникать одна в другую. Такое представление соответствует допущению, что потенциальная энергия взаимодействия двух частиц — нуль, если они не проникают друг в друга, и принимает сразу очень большие положительные значения, как только две молекулы соприкасаются между собой. Такое грубое представление даёт во многих случаях хорошее приближение и притом не только для газов, но даже и для кристаллов именно потому, что эти силы при некотором значении взаимного расстояния частиц очень резко убывают. Кроме того, мы для упрощения задачи считаем, что частицы — шары. Это, действительно, имеет место, например, для атомов благородных газов.

На черт. 9 показан характер зависимости потенциальной энергии этих сил от расстояния центров частиц (жирная штриховая кривая) и кривая этой зависимости при сделанном приближении (тонкая штриховая кривая).

II. Силы притяжения, имеющие заметную величину ещё на расстояниях в несколько атомных размеров, — далеко действующие силы. Эти силы обычно называются силами Ван-дер-Ваальса. При расстояниях, значительно больших атомных размеров, потенциальная энергия этих сил обратно пропорциональна шестой степени расстояния. Так как здесь имеет место притяжение, то потенциальная энергия отрицательна.

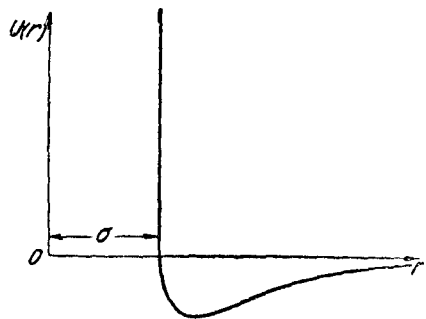


Черт. 9. Потенциальная энергия взаимодействия двух частиц $u(r)$.

На черт. 9 характер её зависимости от расстояния взаимодействующих частиц показан пунктирной кривой; сплошная кривая даёт суммарную потенциальную энергию всех рассматриваемых нами сил.

Если взаимодействующие молекулы не имеют постоянного дипольного момента, то ван-дер-ваальсовы силы вызываются взаимодействием дипольных моментов, которые появляются в молекулах благодаря возмущающему действию электрического поля ионов и электронов одной молекулы на другую. Величина соответствующей энергии взаимодействия пропорциональна квадрату «поляризуемости» молекул. (Поляризуемостью называется коэффициент α в уравнении $M = \alpha E$; где E — внешнее электрическое поле, M — индуцированный им электрический момент.) Так как от величины поляризуемости зависит также диэлектрическая постоянная газа и его показатель преломления (оптическая дисперсия), то эти силы называются «дисперсионными».

Если взаимодействующие молекулы обладают постоянными дипольными моментами; то к только что упомянутым силам прибавляются ещё силы взаимодействия этих дипольных моментов; однако; эти силы обычно меньше дисперсионных.



Черт. 10. Потенциальная энергия взаимодействия двух частиц. Идеализированная кривая.

Потенциальную энергию мы будем считать равной бесконечности при $r < \sigma$, при $r > \sigma$ она конечна (черт. 10). Поэтому

$$\begin{aligned} \omega &= \int (1 - e^{-\frac{u}{\Theta}}) dV = 4\pi \int_0^{\infty} (1 - e^{-\frac{u(r)}{\Theta}}) r^2 dr = \\ &= \frac{4\pi\sigma^3}{3} + 4\pi \int_{\sigma}^{\infty} (1 - e^{-\frac{u(r)}{\Theta}}) r^2 dr. \end{aligned} \quad (23,1)$$

Мы будем учитывать силы отталкивания и силы Ван-дер-Ваальса. Тогда зависимость энергии взаимодействия двух частиц от расстояния будет такой; которая изображена сплошной кривой на черт. 9. То расстояние между центрами частиц σ , при котором энергия отталкивания начинает резко увеличиваться, можно назвать их диаметром.

Вычислим теперь величину ω (22,5), учитывая указанные особенности сил взаимодей-

Первый член учитывает объём молекул. Во втором члене (для расстояний, больших σ) энергия $u(r)$ не только конечна, но её можно считать малой по сравнению с $\Theta (= kT)$. (Если максимум абсолютной величины $u(r)$, равный $-u_{min}$, не мал по сравнению с kT , то возможно образование сравнительно устойчивых молекул из двух частиц газа; эти случаи мы не рассматриваем.) Поэтому показательную функцию для значений $r > \sigma$ можно разложить в ряд по степеням $\frac{u}{\Theta}$ и ограничиться первым членом

$$4\pi \int_{\sigma}^{\infty} (1 - e^{-\frac{u(r)}{\Theta}}) r^2 dr = \frac{4\pi}{\Theta} \int_{\sigma}^{\infty} u(r) r^2 dr = -\frac{4\pi}{\Theta} \int_{\sigma}^{\infty} |u| r^2 dr;$$

причём мы приняли во внимание, что при $r > \sigma$, $u = -|u| < 0$ (притяжение). Вводя полученное в (23,1), имеем:

$$\omega = \frac{4\pi\sigma^3}{3} - \frac{4\pi}{\Theta} \int_{\sigma}^{\infty} |u| r^2 dr. \quad (23,2)$$

Подставляя это значение ω в (22,5), (22,6) и (22,7), получаем:

$$\Psi = \Psi_{ид} + \frac{2\pi\sigma^3 N^2 \Theta}{3V} - \frac{2\pi N^2}{V} \int_{\sigma}^{\infty} |u| r^2 dr; \quad (23,3)$$

$$\bar{p} = \frac{N\Theta}{V} + \frac{2\pi\sigma^3}{3} \left(\frac{N}{V}\right)^2 \Theta - \frac{2\pi N^2}{V^2} \int_{\sigma}^{\infty} |u| r^2 dr; \quad (23,4)$$

$$\bar{E} = \bar{E}_{ид} - \frac{2\pi N^2}{V} \int_{\sigma}^{\infty} |u| r^2 dr. \quad (23,5)$$

Формула (23,4) даёт уравнение состояния газа. Как известно, для газов было предложено большое число эмпирических уравнений состояния. Среди них одним из наиболее удачных является уравнение Ван-дер-Ваальса, которое можно написать в виде

$$\left(p + \frac{aN^2}{V^2}\right) (V - bN) = N\Theta. \quad (23,6)$$

Это уравнение состояния, как известно, не только количественно согласуется с экспериментальными данными для сравнительно разреженных газов, но также качественно изображает явление конденсации и переход в жидкое состояние. Если плот-

ность $\frac{N}{V}$ мала, то, оставляя члены порядка не выше $\left(\frac{N}{V}\right)^2$, уравнение (23,6) можно представить в виде

$$p = \frac{N\theta}{V - Nb} - \frac{aN^2}{V^2} = \frac{N\theta}{V} + \frac{N^2\theta b}{V^2} - \frac{aN^2}{V^2} + \dots$$

Сравнивая это уравнение с (23,4); находим значение постоянных:

$$a = 2\pi \int_0^{\infty} |u| r^2 dr \quad \text{и} \quad b = \frac{2\pi\sigma^3}{3}.$$

Таким образом, постоянная Ван-дер-Ваальса b равна учетверённому объёму молекулы. Кроме того, очевидно, можно сказать, что

$$-\frac{a}{V} N^2 = -\frac{N^2}{2} \cdot \frac{4\pi \int_0^{\infty} ur^2 dr}{V}$$

равно среднему по пространству значению взаимной энергии притяжения всех молекул газа. Поэтому понятен смысл формулы (23,5) для энергии газа. Его энергия отличается от энергии идеального газа как раз на эту величину.

Мы разобрали вопрос о реальных газах; пользуясь общим методом — путём вычисления интеграла состояний. Постараемся ещё нагляднее представить причину появления дополнительных (по сравнению с идеальными газами) членов в уравнении состояния.

Пользуясь выводом давления газа на стенку из закона сохранения количества движения, причину появления поправки на объём молекул можно объяснить так. Среднее количество движения каждой из ударяющихся молекул определяется температурой и не зависит от объёма молекулы. Однако, число молекул, ударяющихся о стенку, для молекул конечного объёма больше, чем для точечных, так как передача количества движения в газе при конечном объёме молекул происходит по свободному от молекул пространству со скоростью теплового движения, а по объёму, занятому молекулами, — с бесконечной скоростью (поскольку мы их считаем жёсткими — неизменённого объёма). Учтя это обстоятельство, получим правильную величину поправки на объём*).

*) Подробнее см. К. Герцфельд, Кинетическая теория тепла, гл. I, § 14.

Поправку, связанную с действием «далеко действующих» сил, можно получить, если рассматривать силы притяжения, действующие на частицы газа; прилегающие к стенке со стороны частиц, лежащих внутри сосуда, как внешние силы. Тогда потенциал этих сил будет внутри газа меньше, а у стенки больше, а значит по формуле Больцмана, плотность у стенки будет меньше, чем внутри. Давление на стенку; если не учитывать объёмной поправки, равно, по формуле Клапейрона, $N_s\theta$, где N_s — среднее число молекул в единице объёма у стенки. Если учесть разницу между этим числом N_s и средним числом молекул на единицу объёма во всём газе, равном $\frac{N}{V}$, то можно получить при тех же допущениях, которые были сделаны в нашем выводе, правильное выражение для члена $\frac{aN^2}{V^2}$ в уравнении состояния.

ГЛАВА III

ТЕОРИЯ ФЛЮКТУАЦИЙ

§ 24. Введение

До сих пор мы рассматривали средние величины, характеризующие систему в состоянии термодинамического равновесия. Однако, в любой системе всё время происходят отклонения от этого состояния; называемые флюктуациями. Они ведут к ряду явлений, обнаруженных и изученных экспериментально. Местные отклонения плотности в газах, жидкостях и твёрдых телах вызывают рассеяние света в прозрачных телах, так называемое молекулярное рассеяние света. Особенно сильное рассеяние получается в жидкостях при температуре, близкой к критической. Это так называемая критическая опалесценция — явление, долгое время оставшееся непонятным, так как оно, как и вообще флюктуационные явления, по существу противоречит термодинамике при том формальном понимании её положений, которое им придавали прежде. Объяснение флюктуационных явлений могло быть дано только уже в рамках статистической теории, с точки зрения которой они неизбежно должны иметь место в любой системе.

Ряд других флюктуационных явлений, например, случайные отклонения поверхности жидкости от плоскости, также вызывает рассеяние света. В цепи проводников без внешних электродвижущих сил возникают флюктуационные случай-

ные токи. Это явление было также изучено в последнее время.

При рассмотрении флюктуационных явлений мы будем пользоваться классической статистикой. В большом числе относящихся сюда задач она даёт согласные с опытом результаты. Заметим, что во многих случаях это связано с тем, что выводы её совпадают с выводами квантовой статистики в том приближении, которое здесь оказывается достаточным.

§ 25. Предел чувствительности измерительных приборов, вызываемый флюктуациями

Наличие флюктуаций влечёт за собой невозможность повысить чувствительность всех измерительных приборов выше некоторого предела; зависящего от температуры (и конструкции прибора). Этот предел чувствительности вызывается тем, что положение указателя любого прибора; как бы этот указатель ни был построен; изменяется при тепловом движении. Отсчёт в приборе делается по среднему (равновесному) положению указателя; указатель же при тепловом движении колеблется около этого среднего положения; что происходит и при отсчёте нулевого положения прибора, и при отсчёте после нагрузки его. За меру получающейся благодаря этому неточности отсчёта можно взять квадратный корень из среднего квадрата отклонения указателя от его среднего положения. Эта неточность отсчёта вызывает соответствующую ошибку и в измеряемой величине. Если измеряемая величина меньше ошибки, то измерение становится невозможным — это «предел чувствительности» данного прибора.

Рассмотрим данный вопрос для простейшего и типичного случая пружинных весов; которые в виде тонкого стеклянного или кварцевого прута иногда применяются для взвешивания малых масс. Пусть q — вертикальная координата указателя (прогиб конца стеклянного прута); отсчитываемая вниз; так что её среднее значение для ненагруженного прибора равно нулю. Потенциальная энергия, соответствующая этой координате, равна $\frac{1}{2} \alpha q^2$, где α — коэффициент, зависящий от упругости и размеров прибора. Средний квадрат q ; «средний квадрат флюктуации» легко найти из условия

$$\frac{\overline{\alpha q^2}}{2} = \frac{kT}{2},$$

выражающего теорему о равномерном распределении энергии;

получаем, очевидно,

$$\overline{q^2} = \frac{kT}{\alpha}.$$

Если на весы положен груз m , то положение равновесия q_1 найдётся из условия

$$-\alpha q_1 + mg = 0,$$

или

$$q_1 = \frac{mg}{\alpha}.$$

При наличии нагрузки потенциальная энергия выразится так:

$$\frac{\alpha q^2}{2} - mgq = \frac{\alpha (q - q_1)^2}{2} - \frac{\alpha q_1^2}{2}.$$

Поэтому, пользуясь теоремой о равномерном распределении по степеням свободы, сейчас же находим; что средний квадрат флюктуации в случае нагрузки равен $\overline{(q - q_1)^2} = \frac{kT}{\alpha}$, т. е. тот же, что и без неё.

Мы будем считать, что измерение массы m ещё возможно, если вызванное ею смещение q_1 больше, чем корень квадратный из квадрата флюктуации, значит, если

$$q_1 > \sqrt{\overline{q^2}}$$

или

$$\frac{mg}{\alpha} > \sqrt{\frac{kT}{\alpha}}.$$

Наименьшая масса, которая может быть измерена, равна

$$m = \frac{\sqrt{kT\alpha}}{g}.$$

Относительную ошибку $\frac{\Delta m}{m}$, допущенную при взвешивании произвольной массы m , нужно считать равной

$$\frac{\Delta m}{m} = \frac{\sqrt{\overline{q^2}}}{q_1} = \frac{\sqrt{kT\alpha}}{mg}.$$

§ 26. Влияние флюктуации на предел чувствительности гальванометра

Выведем прежде всего соотношения, имеющие место для гальванометров любого устройства.

Всякий гальванометр представляет собой систему, способную совершать малые колебания. Обозначим через φ угол

отклонения его подвижной системы (стрелки или рамки) из положения равновесия, через K — момент её инерции, через h — коэффициент трения и через $C\varphi$ — величину направляющего момента при отклонении φ . Тогда при наличии в цепи гальванометра тока I_a , вызванного внешними электродвижущими силами, уравнение его движения можно написать в виде

$$K\ddot{\varphi} + h\dot{\varphi} + C\varphi = \gamma I_a,$$

где γ — некоторая постоянная.

Затухание прибора будет определяться, во-первых, трением о воздух и в подвесе и, во-вторых, потерями на джаулево тепло в цепи гальванометра. Механизм этого затухания несколько различный в гальванометрах разного устройства. Во всяком случае оно вызвано тормозящим действием, оказываемым на подвижную систему гальванометра магнитным полем токов, индуцируемых в проводниках при движении подвижной системы. Принимая во внимание, что γI равно моменту силы, действующей на подвижную систему при токе I в цепи гальванометра, мы должны поэтому заключить, что коэффициенты h и γ связаны между собой определёнными соотношениями. Чтобы установить эту связь, не предполагая какой-нибудь специальной конструкции гальванометра, можно поступить следующим образом: подвижную систему гальванометра и цепь тока его можно рассматривать, как связанную электромеханическую систему, состояние которой определяется координатой φ , скоростью $\dot{\varphi}$ и силой тока в цепи I , играющей также роль обобщённой скорости (притом циклической, поскольку соответствующая координата — заряд не входит в уравнения). Чтобы написать уравнение движения системы, можно воспользоваться схемой Лагранжа. Функцию Лагранжа Δ пишем в виде

$$2\Delta = K\dot{\varphi}^2 + LI^2 - C\varphi^2 + 2\gamma\varphi I.$$

Первые два члена этого выражения соответствуют кинетической, третий член — потенциальной энергии; последний член учитывает взаимодействие токов в цепи и в подвижной системе. Он должен быть написан именно в таком виде, так как его производная по φ должна равняться моменту силы γI , действующему на подвижную систему благодаря присутствию токов в цепи. Если ввести силы трения — $h\dot{\varphi}$, силу электрического сопротивления — RI и внешнюю электродвижущую силу e , то уравнения Лагранжа будут иметь следующий вид:

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \Delta}{\partial \dot{\varphi}} - \frac{\partial \Delta}{\partial \varphi} = K\ddot{\varphi} + C\varphi - \gamma I = -h\dot{\varphi} \quad (26,1)$$

$$\text{и} \quad \frac{d}{dt} \frac{\partial \Delta}{\partial I} = L \frac{dI}{dt} + \gamma \dot{\varphi} = -RI + e, \quad (26,2)$$

$$\text{или} \quad L\dot{I} + \gamma\dot{\varphi} + RI = e. \quad (26,3)$$

Отсюда получим

$$I = -\frac{L\dot{I}}{R} - \frac{\gamma}{R}\dot{\varphi} + \frac{e}{R}. \quad (26,4)$$

Мы пренебрегаем здесь членом $L\dot{I}$. В случае свободных колебаний гальванометра это пренебрежение допустимо при достаточно медленных процессах; что будет иметь место, если момент инерции K настолько значителен; что собственный период гальванометра велик по сравнению с временной постоянной цепи $\frac{L}{R}$. Тогда, объединяя (26,4) и (26,1); получим:

$$K\ddot{\varphi} + \left(\frac{\gamma^2}{R} + h_1\right)\dot{\varphi} + C\varphi = \gamma I_a, \quad (26,5)$$

где $I_a = \frac{e}{R}$ — сила тока в цепи, вызванная внешними электродвижущими силами. Общая величина коэффициента трения равна, таким образом,

$$h = \frac{\gamma^2}{R} + h_1. \quad (26,6)$$

Проградуировав гальванометр с помощью постоянного тока, его отклонения можно выразить в единицах силы тока. Обозначим величину их в этих единицах через Y . Из (26,5) видно (нужно положить $\dot{\varphi} = \ddot{\varphi} = 0$), что

$$Y = \frac{C}{\gamma} \varphi. \quad (26,7)$$

Если, как это обычно бывает, гальванометр установлен на пределе периодичности, то выполнено соотношение

$$h = 2K\omega_0 = \frac{2C}{\omega_0}, \quad (26,8)$$

где $\omega_0 = \sqrt{\frac{C}{K}}$ — собственная частота (циклическая) колебаний в гальванометре.

Найдём теперь предел чувствительности гальванометра. Согласно закону равномерного распределения (гальванометр рассматривается, как осциллятор) средний квадрат флюктуа-

ции его отклонения удовлетворяет соотношению *)

$$\overline{C\varphi^2} = kT. \quad (26,9)$$

Эта величина среднего квадрата флюктуаций будет притом, очевидно, независима от того, замкнута ли цепь прибора или нет. В единицах силы тока получим:

$$\overline{Y^2} = \frac{C^2 \overline{\varphi^2}}{\gamma^2} = \frac{CKT}{\gamma^2}.$$

Если гальванометр на пределе периодичности, то в силу (26,8)

$$\frac{C}{\gamma^2} = \frac{h\omega_0}{2\gamma^2},$$

и для квадрата предела чувствительности находим:

$$\overline{Y^2} = \frac{h\omega_0}{2\gamma^2} kT.$$

Подставляя в согласии с (26,6) $h = h_1 + \frac{\gamma^2}{R}$ и вводя вместо ω_0 собственный период гальванометра $\tau_0 = \frac{2\pi}{\omega_0}$, получим:

$$\overline{Y^2} = \frac{\pi}{R\tau_0} kT \left(1 + \frac{h_1 R}{\gamma^2} \right). \quad (26,10)$$

*) Строго говоря, для вывода этого соотношения нужно поступать так: пользуясь выражением лагранжевой функции Λ , находим импульсы

$$p_\varphi = \frac{\partial \Lambda}{\partial \dot{\varphi}} = K\dot{\varphi}; \quad p_I = \frac{\partial \Lambda}{\partial I} = LI + \gamma\varphi$$

и функцию Гамильтона

$$H = \dot{\varphi} \frac{\partial \Lambda}{\partial \dot{\varphi}} + I \frac{\partial \Lambda}{\partial I} - \Lambda = \frac{p_\varphi^2}{2K} + \frac{(p_I - \gamma\varphi)^2}{2L} + \frac{C\varphi^2}{2}.$$

Применяем закон равномерного распределения в виде

$$\overline{\frac{\partial H}{\partial p_i}} = kT; \quad \overline{q_i \frac{\partial H}{\partial p_i}} = 0 \quad \text{и} \quad \overline{q_i \frac{\partial H}{\partial q_i}} = kT;$$

тогда

$$\overline{p_\varphi \frac{\partial H}{\partial p_\varphi}} = \overline{p_\varphi \dot{\varphi}} = \overline{K\dot{\varphi}^2} = kT; \quad \overline{p_I \frac{\partial H}{\partial I}} = \overline{p_I I} = \overline{LI^2} = \overline{\gamma\varphi I} = kT.$$

$$\overline{\varphi \frac{\partial H}{\partial p_I}} = \overline{\varphi I} = 0; \quad (a)$$

$$\overline{\varphi \frac{\partial H}{\partial \varphi}} = -\overline{\varphi \frac{\partial \Lambda}{\partial \varphi}} = \overline{C\varphi^2} - \frac{\overline{\gamma\varphi I}}{L} = kT. \quad (b)$$

Из (a) и (b) следует (26,9).

Если, наконец, затуханием трения h_1 можно пренебречь по сравнению с электромагнитным затуханием, то

$$\overline{Y^2} = \frac{\pi kT}{R\tau_0}. \quad (26,11)$$

Эта формула даёт для предела чувствительности гальванометра вполне измеримые и могущие быть замеченными экспериментально величины; например, при $R = 100 \Omega$ и $\tau_0 = 8$ сек. получается

$$\sqrt{\overline{Y^2}} \approx 4 \cdot 10^{-12} \text{ A.}$$

Выражение (26,11) для предела чувствительности было проверено экспериментально и оказалось в согласии с результатами опыта. Более того, выяснилось что уже очень давно замеченные (задолго до возникновения теории) колебания нулевой точки гальванометров объясняются именно флюктуациями, величина которых определяется формулой (26,11).

§ 27. Флюктуации объёма, занятого газом или жидкостью. Предел чувствительности газового термометра.

Рассмотрим теперь газовый термометр и найдём его флюктуационный предел чувствительности. Мы будем рассматривать термометр с постоянным давлением; осуществляем, например, с помощью столба ртути, запирающего его измерительную трубку. Об измеряемой температуре при таком устройстве термометра судят по изменению объёма, занятого газом,—по перемещению нижней границы ртути. Поэтому мы должны найти величину флюктуации объёма, занятого газом. При этом мы не будем предполагать заранее, что газ идеальный, а будем вести расчёт так, что он будет применим и в случае, когда прибор наполнен жидкостью. Таким образом, мы решим задачу о флюктуациях объёма жидкости или газа, находящихся при заданном внешнем давлении. Задача может быть решена, если, так же как в § 14, рассматривать нашу систему, как состоящую из N молекул газа и поршня (столба ртути), положение которого определяется заданием объёма занятого газом сосуда. Пользуясь введёнными там обозначениями, выражение для вероятности состояния системы можно написать так:

$$e^{-\Phi} = \frac{H(p_{1x}, p_{1y}, \dots, p_{Nx}, x_1, \dots, z_N) - PV - p_v^2/2M}{\Theta} \cdot dV dp_V dx_1 dp_{1x} \dots dz_N dp_{Nz}. \quad (27,1)$$

Интересующая нас вероятность определённого значения V получается отсюда путём интегрирования по $x_1, y_1, \dots, z_N, p_{1x}, \dots, p_{Nz}$ и по p_V . Интеграл $\int e^{-\frac{H}{\Theta}} dx_1 \dots dp_{Nz}$ не что иное, как интеграл состояния для газа, равный $e^{-\frac{\Psi(V)}{\Theta}}$. Поэтому искомая вероятность равна

$$\omega(V) dV = \sqrt{2\pi M \Theta} e^{\frac{\Phi - \Psi - PV}{\Theta}} dV, \quad (27,2)$$

причём Φ нужно определить из следующего условия:

$$\int_0^{\infty} \omega(V) dV = 1. \quad (27,3)$$

Величина $\Psi(V) + PV = \varphi(V)$ равна свободной энергии (точнее, термодинамическому потенциалу) нашего газа при внешнем давлении P , когда занимаемый им объём равен V . Итак,

$$\omega(V) dV = \sqrt{2\pi M \Theta} e^{\frac{\Phi - \varphi}{\Theta}} dV. \quad (27,4)$$

Величина φ пропорциональна (при заданной плотности) числу частиц N и имеет минимум при равновесном объёме V_0 , который находится из условия

$$\frac{\partial \varphi}{\partial V} = \frac{\partial \Psi}{\partial V} + P = 0. \quad (27,5)$$

Благодаря тому, что N — число очень большое, множитель $e^{-\frac{\varphi}{\Theta}}$ имеет резкий максимум вблизи $V = V_0$. Поэтому $\omega(V)$ заметно отлична от нуля только для малых разностей $(V - V_0)$, так что φ в показателе можно разложить в ряд и ограничиться членами второго порядка, положив

$$\varphi(V) = \varphi(V_0) + \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial V^2}\right)_0 \frac{(V - V_0)^2}{2} = \varphi(V_0) + \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial V^2}\right)_0 \frac{(V - V_0)^2}{2}. \quad (27,6)$$

Подставляя это выражение в (27,4), получим:

$$\omega(V) dV = C e^{-\frac{1}{2\Theta} \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial V^2}\right)_0 (V - V_0)^2} dV, \quad (27,7)$$

где C — постоянная, которую легко найти из условия (27,3) [в котором, благодаря остроте максимума $\omega(V)$, можно интегрирование распространить от $-\infty$ до $+\infty$]. Таким образом

получаем гауссовское распределение. Пользуясь этим выражением, для среднего квадрата флюктуации без труда находим:

$$\overline{\Delta V^2} = \overline{(V - V_0)^2} = \frac{\Theta}{\left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial V^2}\right)_0} = -\frac{kT}{\frac{\partial P}{\partial V}}. \quad (27,8)$$

В случае идеального газа

$$-\frac{\partial P}{\partial V} = \frac{NkT}{V^2},$$

так что

$$\overline{\Delta V^2} = \frac{V^2}{N}. \quad (27,9)$$

При применении газового термометра пересчёт изменения его объёма на изменение температуры делается с помощью уравнения Клапейрона, то-есть по формуле

$$\delta T = \frac{P \delta V}{Nk} = \frac{T}{V} \delta V.$$

Искомый предел чувствительности газового термометра получим, полагая здесь

$$\delta V = \sqrt{\overline{\Delta V^2}}.$$

Он получается равным

$$\delta T = \frac{T}{V \sqrt{N}}. \quad (27,10)$$

Если, например, газовый термометр содержит один моль газа (значит, его объём 22,4 литра), то N равно числу Авогадро $6,06 \cdot 10^{23}$ и, следовательно,

$$\delta T = \frac{T}{7,7 \cdot 10^{11}} = 1,2 \cdot 10^{-12} T,$$

то-есть исчезающе мал и практически недостижим.

§ 28. Флюктуация плотности и числа частиц в системах с независимыми частицами (газы, растворы)

Рассмотрим идеальный газ, занимающий объём V и содержащий N частиц (молекул). Выделим внутри его некоторый объём v . Найдём средний квадрат отклонения числа частиц n , находящихся в объёме v , от его среднего значения \bar{n} и вероятность того, что число частиц в этом объёме равно n . Для идеального газа, в согласии с прежними выводами, попадания различных молекул в объём v представляют собой независимые события.

Заметим, что последующие выводы в равной мере могут относиться к молекулам растворённого вещества в растворе или взвешенным коллоидным частицам. Для газа (хотя бы и в поле внешних сил) эти выводы применимы также к флуктуациям числа частиц, скорости которых лежат в определённых пределах; другими словами, к флуктуациям числа частиц, находящихся в определённой области фазового пространства молекулы. В самом деле, как следует, например, из канонического выражения для вероятности состояния газа, попадания разных молекул в эту область представляют собой независимые события (вероятность состояния равна произведению вероятностей для отдельных молекул). В этом случае \bar{n} выражается, конечно, согласно распределению Максвелла.

Вероятность некоторой определённой частицы находиться внутри объёма ν равна $p = \frac{\nu}{V}$. Среднее число частиц в ν равно $\bar{n} = pN$. В справедливости этой почти очевидной формулы можно убедиться так: пусть $\delta_k = 1$, если k -ая молекула находится в ν , и $\delta_k = 0$, если она там не находится. Тогда, очевидно,

$$n = \sum_{k=1}^N \delta_k; \quad \bar{n} = \sum_{k=1}^N \bar{\delta}_k,$$

но
поэтому

$$\bar{\delta}_k = 1 \cdot p + 0 \cdot (1 - p) = p,$$

$$\bar{n} = \sum_{k=1}^N p = Np.$$

Величину среднего квадратичного отклонения $\overline{(n - \bar{n})^2} = \bar{n}^2 - \bar{n}^2$ можно найти тем же методом.

Найдём сначала \bar{n}^2 . Мы имеем

$$\bar{n}^2 = \overline{\left(\sum_{k=1}^N \delta_k \right)^2} = \sum_{k=1}^N \bar{\delta}_k^2 + 2 \sum_{(k \neq j)} \bar{\delta}_k \bar{\delta}_j$$

Вторая сумма распространяется на все пары частиц, причём $k \neq j$; она содержит $\frac{N(N-1)}{2}$ членов.

Так как δ_k равна либо единице, либо нулю, то $\delta_k^2 = \delta_k$ и $\bar{\delta}_k^2 = \bar{\delta}_k = p$, а при $k \neq j$:

$$\bar{\delta}_k \bar{\delta}_j = 1 \cdot 1 \cdot p^2 + 2 \cdot 1 \cdot 0 \cdot (1 - p)p + 0 \cdot 0 \cdot (1 - p)^2 = p^2.$$

Поэтому

$$\bar{n}^2 = Np + N(N-1)p^2.$$

и

$$\overline{(n - \bar{n})^2} = \bar{n}^2 - \bar{n}^2 = Np(1 - p) = n(1 - p). \quad (28,1)$$

Если вероятность $p = \frac{\nu}{V}$ очень мала и ею можно пренебречь по сравнению с единицей (другими словами, объём ν очень мал по сравнению с V), то последняя формула обращается в

$$\overline{(n - \bar{n})^2} = n. \quad (28,2)$$

Эта формула играет основную роль в теории всех явлений, связанных с флуктуациями. Плотность, усреднённая по объёму ν , равна $\rho = m \frac{n}{\nu}$. Относительное отклонение числа частиц от среднего равно относительному отклонению плотности ρ , равно

$$\frac{n - \bar{n}}{n} = \frac{\rho - \bar{\rho}}{\rho}.$$

Средний квадрат этой величины равен

$$\overline{\left(\frac{n - \bar{n}}{n} \right)^2} = \frac{\overline{\Delta \rho^2}}{\bar{\rho}^2} = \frac{1}{n} = \frac{1}{N_1 \nu}, \quad (28,3)$$

где N_1 — среднее число частиц на единицу объёма (молекулярная концентрация). Таким образом, относительные отклонения плотности уменьшаются с увеличением объёма и концентрации N_1 .

Вероятность того, что из общего числа N частиц в объёме ν находятся n каких-нибудь частиц, выражается формулой

$$W(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n (1-p)^{N-n}. \quad (28,4)$$

В самом деле, вероятность того, что n определённых частиц находятся в объёме ν , а остальные — вне ν , равна по теореме произведения вероятностей $p^n (1-p)^{N-n}$. Эти n частиц могут быть выбраны $\frac{N!}{n!(N-n)!}$ способами, и на это число, в силу теоремы сложения вероятностей, нужно умножить $p^n (1-p)^{N-n}$, чтобы получить вероятность $W(n)$. Пользуясь данным выражением для вероятности, можно, разумеется, найти уже полученные нами выше выражения для среднего числа \bar{n} и среднего

квадрата отклонения $\overline{(n - \bar{n})^2}$. Они равны

$$\bar{n} = \sum_{n=0}^N n W(n) \quad \text{и} \quad \overline{(n - \bar{n})^2} = \sum_{n=0}^N (n - \bar{n})^2 W(n).$$

Вычисление этих сумм приводит к прежним результатам.

Для большинства приложений важны два предельных случая, которые мы сейчас и разберём.

1. Случай Пуассона, когда объём V значительно больше ν и N очень велико по сравнению с n и \bar{n} . Этот случай имеет место, если N стремится к бесконечности при постоянном (и не обязательно большом) $n = Np$, так что p при этом предельном переходе должно стремиться к нулю. Принимая во внимание, что $p = \frac{\bar{n}}{N}$, и представив $W(n)$ в виде

$$\begin{aligned} W(n) &= \frac{N!}{n! (N-n)!} \left(\frac{\bar{n}}{N}\right)^n \left(1 - \frac{\bar{n}}{N}\right)^{N-n} = \\ &= \left(1 - \frac{\bar{n}}{N}\right)^N \frac{\bar{n}^n}{n!} \frac{\left(1 - \frac{1}{N}\right) \left(1 - \frac{2}{N}\right) \dots \left(1 - \frac{n-1}{N}\right)}{\left(1 - \frac{\bar{n}}{N}\right)^n}, \end{aligned}$$

при переходе к пределу $N \rightarrow \infty$ получим формулу Пуассона

$$W(n) = e^{-\bar{n}} \frac{\bar{n}^n}{n!}. \quad (28,5)$$

Эта формула может быть приложена, например, к определению вероятности того или иного числа коллоидных частиц в поле ультрамикроскопа.

2. Случай Лапласа имеет место, если $p = \frac{\nu}{V}$ произвольно, а N очень велико, так что среднее число частиц в объёме ν , равное $\bar{n} = Np$, очень велико. Формула, соответствующая этому случаю, получается, если в (28,3) перейти к пределу $N \rightarrow \infty$ при постоянном p . Вывод её приводится во всех курсах теории вероятности*). Она имеет следующий вид:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{W(n)}{\frac{1}{\sqrt{2\pi N p (1-p)}} e^{-\frac{(n - Np)^2}{2Np(1-p)}}} = 1.$$

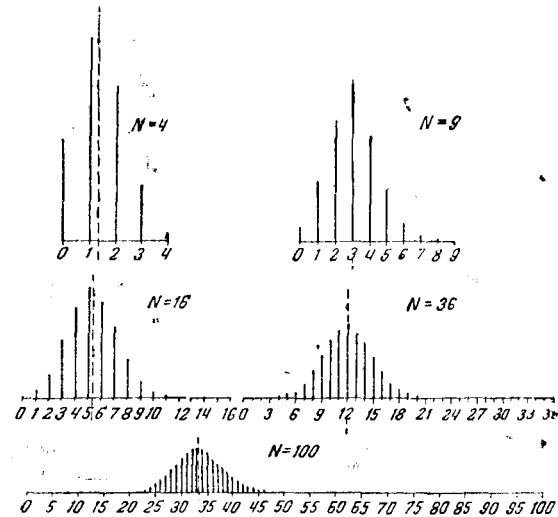
Таким образом, для больших N можно пользоваться прибли-

*) См., напр., А. Марков, Исчисление вероятностей и С. Берштейн, Теория вероятностей; R. Mises, Wahrscheinlichkeitrechnung.

жённой формулой

$$W(n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi N p (1-p)}} e^{-\frac{(n - Np)^2}{2Np(1-p)}}. \quad (28,6)$$

На черт. 11 показан ход $W(n)$ для разных N . При $N=100$ значение $W(n)$ уже очень хорошо соответствует формуле (28,6).



Черт. 11. Вероятность числа частиц в объёме.

Ясно, что кривая (28,6) — «гауссовская»; она симметрична: вероятности положительных и отрицательных отклонений одинаковы.

Мы рассматривали до сих пор флюктуации числа частиц в одном определённом объёме ν , выделенном в объёме V . Для многих вопросов интересно также выражение для вероятности распределения числа частиц по многим объёмам ν_1, ν_2, \dots внутри V . Для флюктуаций числа частиц в этих объёмах для газа можно вывести следующую теорему. Если ν_1 и ν_2 — два достаточно малых объёма внутри замкнутого сосуда объёма V , то флюктуации числа частиц в них статически независимы между собой. Не давая здесь доказательства этого положения, приведём только непосредственный вывод одного его следствия, важного для теории рассеяния света в газах. Мы покажем, что для двух таких малых объёмов среднее значение произведения флюктуаций (отклонений от среднего) чисел частиц $\Delta n_1 \Delta n_2$ равно нулю. Для доказательства поступаем подобно тому, как

при выводе формулы (28,1). Пусть δ_k^1 равно единице, если k -ая частица находится внутри объёма v_1 , и δ_k^1 равно нулю в противном случае. Точно так же δ_k^2 равно единице или нулю в зависимости от того, находится ли k -ая частица внутри или вне v_2 . Тогда

$$n_1 = \sum_{k=1}^N \delta_k^1 \text{ и } n_2 = \sum_{j=1}^N \delta_j^2,$$

а потому

$$\overline{n_1 n_2} = \sum_{k,j=1}^N \overline{\delta_k^1 \delta_j^2} = \sum_{k=1}^N \overline{\delta_k^1 \delta_k^2} + \sum_{j \neq k} \overline{\delta_k^1 \delta_j^2}$$

Вторая сумма распространяется на все неравные индексы k и j и содержит $N(N-1)$ членов. Обозначая вероятность попадания какой-нибудь определённой частицы в объём v_1 и v_2 соответственно через $p_1 = \frac{v_1}{V} = \frac{\bar{n}_1}{N}$ и $p_2 = \frac{v_2}{V} = \frac{\bar{n}_2}{N}$, для средних (математических ожиданий) $\overline{\delta_k^1 \delta_j^2}$ получим, при $k \neq j$, следующее:

$$\overline{\delta_k^1 \delta_j^2} = 1 \cdot 1 \cdot p_1 \cdot p_2 + 1 \cdot 0 \cdot p_1 (1 - p_2) + 0 \cdot 1 (1 - p_1) p_2 + 0 \cdot 0 (1 - p_1) (1 - p_2) = p_1 p_2,$$

и так как всегда хотя бы одна из двух величин δ_k^1 или δ_k^2 равна нулю, то

$$\overline{\delta_k^1 \delta_k^2} = 0.$$

Поэтому

$$\overline{n_1 n_2} = N(N-1) p_1 p_2 = \bar{n}_1 \bar{n}_2 - \frac{\bar{n}_1 \bar{n}_2}{N}$$

и

$$\overline{\Delta n_1 \Delta n_2} = (\overline{n_1 - \bar{n}_1})(\overline{n_2 - \bar{n}_2}) = \overline{n_1 n_2} - \bar{n}_1 \bar{n}_2 = -\frac{\bar{n}_1 \bar{n}_2}{N}.$$

Если N очень велико по сравнению с \bar{n}_1 и \bar{n}_2 , то $\frac{\bar{n}_1 \bar{n}_2}{N}$ очень мало, и в пределе при $N \rightarrow \infty$

$$\overline{\Delta n_1 \Delta n_2} = 0. \quad (28,7)$$

При этом обращается в нуль и «коэффициент корреляции» флюктуаций в объёмах v_1 и v_2 , равный

$$\frac{\overline{\Delta n_1 \Delta n_2}}{\sqrt{\overline{\Delta n_1^2} \overline{\Delta n_2^2}}} = \frac{1}{N};$$

он представляет собой некоторую меру статистической связи между флюктуациями в этих объёмах.

§ 29. Молекулярное рассеяние света

Неоднородное распределение плотности при флюктуациях ведёт к тому, что среда получается оптически неоднородной, показатель преломления её в разных точках несколько различается. Это вызывает рассеяние света. Изучая его, можно судить о величине флюктуаций. Как мы сейчас увидим, для газов и жидкостей интенсивность света, рассеянного телом какого-либо объёма, пропорциональна среднему квадрату флюктуации числа его частиц.

При вычислении интенсивности рассеянного света (видимого, ультрафиолетового или инфракрасного) можно представлять тело непрерывным и его оптические свойства описывать показателем преломления, меняющимся в среде от точки к точке благодаря флюктуациям, и пользоваться макроскопическими уравнениями электромагнитного поля:

$$\dot{\mathbf{E}} + 4\pi \dot{\mathbf{P}} = c \operatorname{rot} \mathbf{H} \quad \text{и} \quad \dot{\mathbf{H}} = -c \operatorname{rot} \mathbf{E}, \quad (29,1)$$

где \mathbf{E} —вектор электрического поля, \mathbf{H} —магнитного поля, а \mathbf{P} —вектор поляризации среды. Поляризация \mathbf{P} выражается так:

$$\mathbf{P} = \frac{\varepsilon + \Delta\varepsilon - 1}{4\pi} \mathbf{E}. \quad (29,2)$$

Здесь ε —средняя оптическая диэлектрическая постоянная среды; $\varepsilon = \mu^2$, μ —показатель преломления для света рассматриваемой частоты ω ; ε не зависит от координат. $\Delta\varepsilon$ —изменение оптической диэлектрической постоянной благодаря флюктуациям, это—функция точки. Решение задачи о распространении света в неоднородной среде значительно упрощается благодаря тому, что переменная часть диэлектрической постоянной $\Delta\varepsilon$ мала. Для этого решения мы можем представить поле в среде в виде суммы поля падающей волны \mathbf{E}_0 , \mathbf{H}_0 , которое только бы и имело место, если бы флюктуаций не было, и поля, вызванного наличием флюктуаций, т. е. дополнительного поля \mathbf{E}_1 , \mathbf{H}_1 ; таким образом, мы имеем:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 + \mathbf{E}_1, \quad \mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_1. \quad (29,3)$$

Поле \mathbf{E}_1 , \mathbf{H}_1 представляет собой поле рассеянного света, которое мы и должны вычислить. Для этого заметим, что наличие флюктуаций в среде вызывает появление добавочной поляризации, равной

$$\Delta \mathbf{P} = \frac{\Delta\varepsilon}{4\pi} \mathbf{E}.$$

Принимая во внимание, что флюктуации малы и поэтому поле рассеянного света \mathbf{E}_1 мало по сравнению с \mathbf{E}_0 , мы можем в этой

формуле заменить \mathbf{E} на \mathbf{E}_0 , пренебрегая при этом членом $\frac{\Delta \varepsilon}{4\pi} \mathbf{E}_1$, имеющим порядок величины $(\Delta \varepsilon)^2$. Таким образом, можно положить

$$\Delta \mathbf{P} = \frac{\Delta \varepsilon}{4\pi} \mathbf{E}_0. \quad (29,4)$$

Поскольку \mathbf{E}_0 и $\Delta \varepsilon$ мы знаем, величина $\Delta \mathbf{P}$ —задана, вопрос об определении \mathbf{E}_1 и \mathbf{H}_1 сводится к определению поля в среде с диэлектрической постоянной ε по заданному распределению поляризации $\Delta \mathbf{P}$. Другими словами, поле определяется по заданному распределению электрических моментов в среде. Поле \mathbf{E}_1 будет, очевидно, равно сумме полей, вызванных наличием изменения поляризации $\Delta \mathbf{P}$ в отдельных объёмах тела. Добавочная поляризация $\Delta \mathbf{P}$ вызывает в объёме $d\nu$ электрический момент $\mathbf{p} = \Delta \mathbf{P} d\nu$ и вызванное ею поле представляет собой поле диполя Герца с этим электрическим моментом.

Поле диполя*) может быть получено из вектора Герца

$$\mathbf{\Pi} = \frac{\mathbf{p} \left(t - \frac{r \sqrt{\varepsilon}}{c} \right)}{sr}, \quad (29,5)$$

где $\frac{c}{\sqrt{\varepsilon}} = \frac{c}{\mu}$ — скорость света в среде. Векторы \mathbf{E}_1 и \mathbf{H}_1 находятся по формулам:

$$\mathbf{E}_1 = \nabla \operatorname{div} \mathbf{\Pi} - \frac{\varepsilon}{c^2} \ddot{\mathbf{\Pi}}, \quad \mathbf{H}_1 = \frac{\varepsilon}{c} \operatorname{rot} \dot{\mathbf{\Pi}}. \quad (29,6)$$

Пусть падающая световая волна— монохроматическая, линейно-поляризованная с электрическими колебаниями в направлении оси z ; её амплитуду можно положить равной единице. Тогда в точке, где находится объём $d\nu$, имеем:

$$\mathbf{E}_{0z} = e^{i\omega t}, \quad \mathbf{E}_{0x} = \mathbf{E}_{0y} = 0; \quad (29,7)$$

$$\mathbf{p} = \mathbf{p}_z = \Delta \mathbf{P} d\nu = \frac{\Delta \varepsilon}{4\pi} \mathbf{E}_{0z} d\nu = \frac{\Delta \varepsilon}{4\pi} e^{i\omega t} d\nu. \quad (29,8)$$

Вектор Герца направлен по оси z и равен

$$\mathbf{\Pi} = \mathbf{\Pi}_z = \frac{\Delta \varepsilon d\nu}{4\pi cr} e^{i\omega \left(t - \frac{r\mu}{c} \right)}. \quad (29,9)$$

Векторы \mathbf{E}_1 и \mathbf{H}_1 получаются отсюда согласно (29,6) и на расстояниях от $d\nu$, больших по сравнению с длиной волны (в вол-

новой зоне); вектор \mathbf{E}_1 направлен по меридиану полярной системы с полярной осью по оси z , а \mathbf{H}_1 —по параллели этой системы, причём

$$\mathbf{E}_1 = \mathbf{E}_{1z} = \frac{\omega^2 \Delta \varepsilon d\nu \sin \vartheta}{4\pi c^2 r} e^{i\omega \left(t - \frac{r\mu}{c} \right)}. \quad (29,10)$$

Отношение среднего квадрата амплитуды \mathbf{E} к квадрату амплитуды \mathbf{E}_0 (принятой нами за единицу) даёт отношение плотности энергии рассеянного света к падающему— отношение их интенсивностей. Эта величина равна

$$\frac{I_1}{I_0} = \frac{\omega^2 \sin^2 \vartheta}{(4\pi c^2 r)^2} \overline{\Delta \varepsilon^2} d\nu^2. \quad (29,11)$$

Таким образом, необходимо найти величину $\overline{\Delta \varepsilon^2}$ для объёма $d\nu$. При решении оптической задачи мы считали объём $d\nu$ бесконечно малым. Однако; было существенно только то, чтобы он был мал по сравнению с длиной волны. При статистическом подсчёте величины $\Delta \varepsilon^2$ мы можем поэтому считать $d\nu$ конечным. Изменение диэлектрической постоянной $\Delta \varepsilon$ в объёме $d\nu$ определяется величиной флуктуации плотности $\Delta \rho$ внутри него. При этом, очевидно, $\frac{\Delta \rho}{\rho} = \frac{n - \bar{n}}{n} = \frac{\Delta n}{\bar{n}}$, где n — число ча-

стиц в $d\nu$ и \bar{n} — среднее число частиц в нём. Разлагая $\Delta \varepsilon$ в ряд по степеням изменения плотности $\Delta \rho$, имеем:

$$\Delta \varepsilon = \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \Delta \rho; \quad (29,12)$$

средний квадрат $\overline{\Delta \varepsilon^2}$ равен

$$\overline{\Delta \varepsilon^2} = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)^2 \overline{\Delta \rho^2}. \quad (29,13)$$

Подставляя это выражение в (29,11), получим

$$\frac{I_1}{I_0} = \frac{\omega^2 \sin^2 \vartheta}{(4\pi c^2 r)^2} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)^2 \overline{\Delta \rho^2} d\nu^2. \quad (29,14)$$

Это отношение выражает интенсивность света, рассеянного объёмом $d\nu$; очень малым по сравнению с длиной волны. При наблюдениях же мы имеем дело с объёмом, большим по сравнению с длиной волны. Вообще говоря, чтобы получить интенсивность света, рассеянного таким большим объёмом, нужно сложить поле света, рассеянного разными элементами этого объёма, учитывая разности фаз между ними, и затем найти интенсивность для этого результирующего поля.

Однако, в интересующих нас сейчас простых случаях (рассеяние в газе или в жидкости при температурах, не очень

*) См., например, E. C o h n, Das elektromagnetische Feld, 2 изд., 1927, стр. 230; также И. Т а м м, Основы теории электричества, § 98; здесь дано решение задачи при $\varepsilon = 1$.

близких к критической температуре) можно решить задачу проще. Дело в том, что в этих случаях лучи света, рассеянного двумя какими-нибудь объёмами $d\nu_1$ и $d\nu_2$, малыми по сравнению с длиной волны, некогерентны между собой. Это вытекает из того, что в этих случаях флюктуации плотности статистически независимы между собой для двух объёмов $d\nu_1$ и $d\nu_2$, а значит,

$$\overline{\Delta\rho_1\Delta\rho_2} = 0. \quad (29,15)$$

Для идеального газа это вытекает из совершенно строго доказанной нами в § 28 независимости флюктуации числа частиц в разных объёмах (28,6). Принимая во внимание, что

$$\overline{\Delta\rho_1\Delta\rho_2} = \bar{\rho}^2 \frac{\Delta n_1 \Delta n_2}{n_1 n_2},$$

без труда получаем (29,15).

Для жидкости и для идеального газа эта независимость будет доказана в § 32. Здесь она имеет место, если размер объёмов $d\nu_1$ и $d\nu_2$ велик по сравнению с радиусом действия молекулярных сил порядка 10^{-7} см, и, следовательно, можно выбрать $d\nu_1$ и $d\nu_2$ так, чтобы это условие выполнялось и в то же время размер $d\nu_1$ и $d\nu_2$ был мал по сравнению с длиной волны видимого света (10^{-5} см).

Из (29,15) непосредственно следует некогерентность света, рассеянного разными объёмами $d\nu_1$ и $d\nu_2$. Действительно, в силу (29,10), (29,12) поле E_i света, рассеянного объёмом $d\nu_i$, пропорционально флюктуации плотности $\Delta\rho_i$ в этом объёме и может быть записано в виде

$$E_i = A_i \Delta\rho_i,$$

где A_i обозначает не зависящий от $\Delta\rho_i$ множитель. Интенсивность света, рассеянного объёмом ν , состоящим из объёмов $d\nu_1, d\nu_2, \dots$, пропорциональна $|\overline{E}^2|$; здесь E — поле света, рассеянного всем объёмом ν , равное

$$E = \sum_i E_i = \sum_i A_i \Delta\rho_i,$$

но

$$|\overline{E}^2| = \overline{|\sum_i A_i \Delta\rho_i|^2} = \sum_i |A_i|^2 \overline{\Delta\rho_i^2} + \sum_{i \neq k} (A_i A_k^* + A_i^* A_k) \overline{\Delta\rho_i \Delta\rho_k}.$$

В тех случаях, когда флюктуации в разных объёмах статистически независимы между собой, согласно (29,15); $\overline{\Delta\rho_i \Delta\rho_k} = 0$,

а следовательно,

$$|\overline{E}^2| = \sum |A_i|^2 \overline{\Delta\rho_i^2} = \sum \overline{E_i^2}, \quad (29,16)$$

что и доказывает наше утверждение. Для больших расстояний от рассеивающего объёма множитель $|A_i|^2$ при $\Delta\rho_i^2$ в (29,16), зависящий от ν , можно считать одинаковым для всех объёмов $d\nu$, и поэтому суммирование выражений $|A_i|^2 \overline{\Delta\rho_i^2}$ по всем объёмам $d\nu$ сводится к умножению их на число $\frac{\nu}{d\nu}$. Таким путём для интенсивности света, рассеянного объёмом ν , получим выражение

$$\frac{I_1}{I_0} = \frac{\omega^4 \sin^2 \vartheta}{(4\pi c^2 r)^2} \left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)^2 \frac{\overline{\Delta\rho^2} d\nu}{\rho^2} \nu. \quad (29,17)$$

Для газов, как мы видели (28,3), $\frac{\overline{\Delta\rho^2}}{\rho^2} = \frac{1}{N_1 d\nu}$. Кроме того, для газов зависимость ε от плотности даётся с достаточной точностью соотношением

$$\varepsilon - 1 = \text{const.} \cdot \rho,$$

так что

$$\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} = \varepsilon - 1 = \mu^2 - 1.$$

Показатель преломления μ очень мало отличается от единицы, поэтому $\mu^2 - 1 = (\mu - 1)(\mu + 1)$ можно заменить на $2(\mu - 1)$, так что

$$\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} = 2(\mu - 1).$$

Поэтому для интенсивности рассеянного света в газе получаем:

$$\frac{I_1}{I_0} = \frac{\omega^4 \sin^2 \vartheta (\mu - 1)^2 \nu}{(2\pi c^2 r)^2 N_1}.$$

Заметим, что для газов это выражение совпадает с тем, которое получается в предположении, что при рассеянии света отдельные молекулы излучают некогерентные между собой волны. Для очень разреженных газов, когда расстояния молекул газа одна от другой очень велики по сравнению с длиной волны света, легко убедиться в этом без вычислений. Действительно, в этом случае разности фаз рассеянных волн будут иметь все значения от 0 до 2π с одинаковой вероятностью. Нужно, однако, иметь в виду, что такое вычисление энергии рассеянного света в виде суммы энергий, рассеянных отдельными

молекулами, правильно только для идеальных газов, для которых $\overline{\Delta n^2} = \bar{n}$.

Как известно, рассеянием света в газах атмосферы объясняется голубой цвет неба, а также и поляризация света неба. Количественно выводы теории рассеяния в газах в изложенном здесь виде хорошо подтверждаются на опыте, например, для инертных газов гелия, аргона. Для других газов, например для углекислоты, имеются отклонения от выводов теории. А именно, мы видели, что согласно изложенной теории для случая линейно-поляризованного падающего света и рассеянный свет оказывается полностью поляризованным. Это получается на опыте лишь в случае, когда газ состоит из молекул, обладающих шаровой симметрией, что и имеет место, например, для инертных газов. Для углекислого газа и других газов, молекулы которых несимметричны, рассеянный свет оказывается поляризованным только частично. Это объясняется тем, что в этих случаях газ, в среднем оптически изотропный, может при флюктуациях приобретать местные отклонения от оптической изотропии. Если учесть это обстоятельство, то теория оказывается в состоянии объяснить результаты опыта для газов во всех деталях.

§ 30. Принцип Больцмана

Мы видели, что наличие флюктуаций непосредственно следует из того, как мы себе представляем теперь термодинамическое равновесие. Во всякой задаче, касающейся флюктуаций при термодинамическом равновесии, нас интересует распределение вероятности для того или иного внутреннего параметра системы, то-есть для некоторой функции $\xi(q_1, q_2, \dots)$ координат q_1, q_2, \dots ; которые определяют состояние нашей системы или распределение вероятности для нескольких внутренних параметров $\xi_1, \xi_2, \xi_3, \dots$. Для решения многих вопросов достаточно знания средних квадратов флюктуаций этих параметров, то есть величин $(\xi_i - \bar{\xi}_i)^2$, дающих меру флюктуаций этих параметров. Общие методы статистической термодинамики принципиально позволяют решить этот вопрос, если известна молекулярная структура нашей системы. Действительно, в этом случае (для изотермической системы) каноническое распределение даёт распределение для всех координат и импульсов системы, значит, отсюда может быть получено распределение вероятности для любой их функции. Мы видели в § 27—28, как этим путём можно решать простейшие задачи, касающиеся флюктуационных явлений.

Естественно поставить вопрос о том, от чего зависит величина флюктуации данного параметра. Для каких переменных флюктуации велики, для каких малы и как они зависят от свойств системы? Можно ли решить вопрос о величине флюктуации, не зная детально строения системы (как, например, при решении вопроса о флюктуации плотности в жидкостях), а зная только её феноменологические характеристики?

Ответ на эти вопросы был дан в работах Смолуховского и Эйнштейна. Они воспользовались для их решения так называемым принципом Больцмана, связывающим отношение вероятностей двух каких-нибудь (вообще говоря, неравновесных) состояний изотермической системы с разностью их свободных энергий. В случае энергетически замкнутой системы принцип Больцмана связывает отношение вероятностей двух состояний с разностью их энтропий.

При решении задачи о флюктуациях объёма газового термометра мы получили соотношение (27,4). Эта формула и выражает принцип Больцмана для данного частного случая. Она показывает, что вероятность флюктуации объёма V можно написать в виде

$$\omega(V) dV = \text{const.} \cdot e^{-\frac{\varphi(V) - \Phi}{\Theta}} dV,$$

где Φ — свободная энергия (при заданном внешнем давлении, иначе — термодинамический потенциал) в состоянии равновесия, а $\varphi(V)$ — значение этой свободной энергии при том же внешнем давлении P , но при отличном от равновесного значения объёма V . Отношение вероятностей для двух состояний с объёмами V_1 и V_2 равно

$$\frac{\omega(V_1)}{\omega(V_2)} = e^{-\frac{\varphi(V_1) - \varphi(V_2)}{\Theta}}.$$

В общем случае для «системы в термостате» заданной температуры принцип Больцмана может быть сформулирован совершенно аналогично тому, как в рассмотренном частном случае, а именно, следующим образом. Пусть мы имеем два (вообще говоря, не совпадающие с равновесными) состояния: 1 и 2, которые характеризуются определёнными значениями внутренних параметров $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n$. Для первого состояния они имеют значение $\xi_i^{(1)}$, для второго — $\xi_i^{(2)}$. Пусть

$$\omega(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n) d\xi_1 d\xi_2 \dots d\xi_n$$

есть вероятность состояния с значениями $(\xi_i, \xi_i + d\xi_i)$; тогда

$$\frac{\omega_1}{\omega_2} = e^{-\frac{\varphi_1 - \varphi_2}{\Theta}}. \quad (30,1)$$

При этом $\omega_1 = \omega[\xi_1^{(1)}, \xi_2^{(1)}, \dots, \xi_n^{(1)}]$, $\omega_2 = \omega[\xi_1^{(2)}, \xi_2^{(2)}, \dots, \xi_n^{(2)}]$; Θ , как всегда, обозначает kT , где T — температура термостата, а $\psi_1 = \psi[\xi_1^{(1)}, \xi_2^{(1)}, \dots, \xi_n^{(1)}]$ и $\psi_2 = \psi[\xi_1^{(2)}, \xi_2^{(2)}, \dots, \xi_n^{(2)}]$ обозначают свободные энергии этих двух состояний. Если одно из состояний — равновесное, а другое — какое-нибудь иное, определяемое значениями параметров $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n$, то, очевидно, вместо (30,1) можно написать

$$\omega(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n) d\xi_1 d\xi_2 \dots d\xi_n = \text{const.} e^{-\frac{\Delta\psi}{\Theta}} d\xi_1 d\xi_2 \dots d\xi_n \dots, \quad (30,2)$$

где $\Delta\psi$ — разность свободных энергий рассматриваемого и равновесного состояний.

Принцип Больцмана является следствием общих положений статистической термодинамики и, как мы увидим в § 31, может быть из них выведен. Мы разберём там также границы его применимости и уточним его формулировку. Принцип Больцмана даёт ответы на вопросы, поставленные в начале этого параграфа. Соотношение (30,2) показывает, что чем больше свободная энергия системы в рассматриваемом состоянии отличается от своего наименьшего значения, соответствующего равновесному состоянию, тем меньше вероятность рассматриваемого состояния. Поскольку вероятность состояния равна относительному времени пребывания в этом состоянии, мы можем сказать, что больше всего времени система находится в состояниях, мало отличающихся от равновесного. Разность свободных энергий $\Delta\psi$ равна изотермической работе, которую нужно затратить, чтобы перевести систему обратимым путём из равновесного состояния в рассматриваемое. Поэтому большой вероятностью обладают те состояния, работа перехода из которых в равновесное состояние мала.

При помощи соотношения (30,2), выражающего принцип Больцмана для системы в термостате, мы можем найти вероятности неравновесных состояний, воспользовавшись эмпирическими данными о свойствах нашей системы. Для этого мы должны из феноменологической термодинамики взять значение свободной энергии для рассматриваемого неравновесного состояния, найти $\Delta\psi$ и подставить его в соотношение (30,2).

Таким образом, если нам известны термодинамические свойства системы только эмпирически (как это имеет место, например, для жидкостей), мы этим методом можем найти вероятность данного отклонения от равновесия, т. е. решить задачу о вероятности той или иной флюктуации.

При применении уравнения (30,2) нужно иметь в виду, что величина $\Delta\psi$ пропорциональна числу частиц N в системе. Так как N — очень большое число, то $\Delta\psi/\Theta$ имеет очень резкий

максимум при равновесных значениях $\xi_i = \xi_i^{(0)}$ и вероятность их существенно отлична от нуля только для значений ξ_i , очень близких к равновесным $\xi_i^{(0)}$. Поэтому $\Delta\psi$ можно разложить в ряд Тейлора по степеням $\xi_i - \xi_i^{(0)}$ и ограничиться членами второго порядка. Выбрав переменные так, что их равновесные значения равны нулю, и принимая во внимание, что для равновесия $\frac{\partial\Delta\psi}{\partial\xi} = 0$ (так как $\Delta\psi$ имеет минимум), получим:

$$\omega(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n) d\xi_1 d\xi_2, \dots, d\xi_n = C e^{-\frac{\Delta\psi}{\Theta}} d\xi_1 d\xi_2 \dots d\xi_n \dots, \quad (30,3)$$

где

$$\Delta\psi = \frac{1}{2} \sum_{ik} \psi_{ik} \xi_i \xi_k \quad \text{и} \quad C = \frac{1}{\int e^{-\frac{\Delta\psi}{\Theta}} d\xi_1 d\xi_2 \dots d\xi_n}.$$

При этом, поскольку значения $\xi_i = 0$ соответствуют устойчивому равновесию, квадратичная форма

$$\Delta\psi = \frac{1}{2} \sum_{ik} \psi_{ik} \xi_i \xi_k$$

— положительная, определённая. Выражение (30,3) показывает, что для вероятности получается многомерное распределение Гаусса. Если переменные ξ_i выбраны так, что форма $\Delta\psi$ приведена к главным осям, т. е. $\psi_{ik} = 0$ при $i \neq k$, то

$$w = C e^{-\sum \frac{\psi_{ii} \xi_i^2}{\Theta}}. \quad (30,4)$$

В этом случае разные ξ_i статистически независимы между собой, $\xi_i \xi_k = 0$, а их средние квадраты равны

$$\overline{\xi_i^2} = \frac{\Theta}{\psi_{ii}} = \frac{\Theta}{\left(\frac{\partial^2 \Delta\psi}{\partial \xi_i^2}\right)_0}. \quad (30,5)$$

В общем случае, когда $\psi_{ik} \neq 0$, также легко найти и средние квадрата $\overline{\xi_i^2}$ и $\overline{\xi_i \xi_k}$. Для этого найдём средние значения величин $\xi_i \frac{\partial \Delta\psi}{\partial \xi_k}$. Пользуясь интегрированием по частям — совершенно так же, как в § 15, на стр. 63, найдём:

$$\overline{\xi_k \frac{\partial \Delta\psi}{\partial \xi_k}} = \Theta, \quad \overline{\xi_i \frac{\partial \Delta\psi}{\partial \xi_k}} = 0 \quad \text{при} \quad i \neq k. \quad (30,6)$$

Отсюда, принимая во внимание, что $\frac{\partial \Delta\psi}{\partial \xi_k} = \sum \psi_{jk} \xi_j$, находим систему

уравнений для определения всех средних $\bar{\xi_i \xi_k}$, т. е.

$$\sum_j \bar{\psi_{jk} \xi_j \xi_i} = \Theta \delta_{ik}. \quad (30,7)$$

Полученный результат допускает следующую простую интерпретацию. Если в «направлении» обобщенной координаты ξ_i действует обобщенная сила K_i , то условия равновесия будут:

$$-\frac{\partial \psi}{\partial \xi_i} + K_i = 0, \quad -\frac{\partial \psi}{\partial \xi_k} = 0 \quad \text{при } k \neq i.$$

или

$$\frac{\partial \psi}{\partial \xi_k} = \delta_{ik} K_i, \quad \sum \psi_{kj} \bar{\xi}_j = \delta_{ik} K_i. \quad (30,8)$$

Сравнивая (30,7) и (30,8) и принимая во внимание, что детерминанты этих линейных систем, равные детерминанту квадратичной формы $\Delta \psi$, отличны от нуля и, следовательно, системы имеют единственное решение, приходим к выводу, что решение системы (30,7) совпадает с решением системы (30,8), если в последней положить $K_i = kT$. Значит: среднее значение $\bar{\xi_i \xi_k}$ равно значению ξ_k при равновесии под действием обобщенной силы, действующей в «направлении» ξ_i и равной kT .

Для замкнутой системы с заданной энергией E принцип Больцмана выражается несколько иначе. А именно, в этом случае соотношение (30,4) заменяется соотношением

$$\frac{\omega_1}{\omega_2} = e^{\frac{S_1 - S_2}{k}} \quad (30,9)$$

или, что то же, соотношением

$$S_1 - S_2 = k \ln \frac{\omega_1}{\omega_2}.$$

Здесь S_1 и S_2 — энтропии в состояниях 1 и 2, при заданной энергии E и заданных внешних параметрах.

Из (30,9) вытекает, что в случае замкнутой системы вероятность состояния больше для тех состояний, для которых больше энтропия, а значит, чем больше энтропия, тем большую долю времени система находится в этом состоянии.

§ 31. Вывод принципа Больцмана для системы в термостате

Принцип Больцмана устанавливает связь между свободной энергией неравновесного состояния и его вероятностью. Поэтому для его общего вывода необходимо иметь общее определение того, что понимается при этом под «свободной энергией неравновесного состояния». Если система может быть разбита на части, каждая из которых находится в равновесии, то ее энтропия определяется, как сумма энтропий отдельных частей. Пусть

энергия этих частей аддитивна (пренебрегается энергия их взаимодействия). Тогда, если определить свободную энергию, как $E - TS$, свободная энергия системы равна сумме свободных энергий отдельных частей, для каждой из которых нужно взять «равновесное» значение свободной энергии. Более общим является следующее определение свободной энергии неравновесного состояния.

Разность свободной энергии данного состояния и равновесного состояния равна работе, которую нужно совершить над системой, чтобы из равновесного состояния обратимым путем перевести систему в данное состояние.

Это определение нужно, однако, дополнить в двух отношениях. Во-первых, выяснить, что значит обратимый переход (то-есть квазистатический, проходящий через состояния равновесия) в неравновесное состояние. Во-вторых, уточнить, что подразумевается под «данном неравновесным состоянием».

Разберём сначала первый пункт. Очевидно, что переход системы в какое-нибудь неравновесное состояние не может быть обратимым, так как он неизбежно проходит через неравновесные состояния. Этот переход может быть, однако, совершён обратимым путем, если ввести некоторое дополнительное силовое поле. Тогда свободную энергию неравновесного состояния (будем её пока обозначать буквой F) можно определить так:

Свободная энергия F_1 в некотором неравновесном состоянии при данных внешних условиях равна

$$F_1 = \Psi_1 - U, \quad (31,1)$$

где U — потенциальная энергия того силового поля, при наличии которого состояние (1) является равновесным состоянием системы, а Ψ_1 — свободная энергия этого равновесного состояния, соответствующего изменённым внешним условиям системы — наличию силового поля.

Поясним это определение примером. Допустим, наша система — идеальный газ, находящийся вне поля тяжести. Состояние неравномерной плотности газа — состояние неравновесное. Это состояние будет равновесным при наличии подходящего внешнего поля тяжести. Тогда U в выражении (31,1) — потенциальная энергия газа в этом поле тяжести, а Ψ_1 — свободная энергия газа при наличии поля тяжести.

Покажем, что для свободной энергии неравновесного состояния [в смысле данного определения её (31,1)] принцип равновесия — минимальность свободной энергии в состоянии равновесия — непосредственно следует из невозможности построения перпетуум мобиле второго рода. Рассмотрим следующий изотермический цикл, протекающий при неизменных внешних условиях, например, при неизменном объёме. Пусть система находится в равновесном состоянии (0). Мы выключаем затем бесконечно медленно силовое поле такое, что система переходит в состояние (1), при этом потенциальная энергия поля равна U . Этот процесс — обратимый, и при наличии дополнительного силового поля состояние (1) — равновесное. Поэтому работа системы при этом процессе равна

$$A = \Psi_0 - \Psi_1.$$

Затем мы мгновенно выключаем поле U . Система оказывается вне поля в состоянии (1), теперь уже неравновесном. При этом освобождается работа

$$A' = U.$$

После этого система постепенно и притом без совершения работы (так как объём постоянен) приходит в состояние равновесия (0). Работа цикла

$A + A'$ в силу невозможности перпетуум мобиле должна быть неположительной, т. е.

$$A + A' = \Psi_0 - \Psi_1 + U \leq 0,$$

откуда

$$F_1 = \Psi_1 - U \geq \Psi_0,$$

или, так как $F_0 = \Psi_0$, —

$$F_1 \geq F_0,$$

что и выражает принцип равновесия.

Данное нами определение свободной энергии неравновесного состояния может быть перенесено в статистическую термодинамику. Пусть мы имеем систему, гамильтонову функцию которой обозначим $H(X)$. При этом X в дальнейшем, как обычно, обозначает точку в фазовом пространстве — совокупность всех координат и импульсов системы; dX — элемент её фазового объёма. Значения любого внутреннего параметра системы — любой фазовой функции $\Xi(X)$, — соответствующие равновесию, равны средним значениям этой функции

$$\xi_0 = \bar{\Xi} = \int \Xi(X) e^{\frac{\Psi_0 - H(X)}{\Theta}} dX, \quad (31,2)$$

где Ψ_0 — равновесная свободная энергия системы, так что

$$e^{-\frac{\Psi_0}{\Theta}} = \int e^{-\frac{H(X)}{\Theta}} dX; \quad (31,3)$$

интегралы без обозначения границ интеграции распространяются по всему фазовому пространству.

Поставим себе задачей найти значение свободной энергии в неравновесном состоянии, для которого этот внутренний параметр равен ξ , причём $\xi \neq \xi_0$.

Вводим дополнительное силовое поле с потенциальной энергией $U(X)$ такое, что при наличии этого поля равновесное (\equiv среднее) значение $\Xi(X)$ равно

$$\xi = \bar{\Xi} = \int \Xi(X) e^{\frac{\Psi - H(X) - U(X)}{\Theta}} dX, \quad (31,4)$$

где

$$e^{-\frac{\Psi}{\Theta}} = \int e^{-\frac{H(X) + U(X)}{\Theta}} dX. \quad (31,5)$$

При этом Ψ — равновесная свободная энергия при наличии поля U . Свободную энергию F интересующего нас неравновесного состояния определим так:

$$F = \Psi - \bar{U}. \quad (31,6)$$

Здесь \bar{U} — среднее значение добавочной потенциальной энергии U .

$$\bar{U} = \int U(X) e^{\frac{\Psi - H(X) - U(X)}{\Theta}} dX. \quad (31,7)$$

Здесь и в дальнейшем для средних применяем обозначения:

$$\bar{f} = \int f(X) e^{\frac{\Psi - H(X) - U(X)}{\Theta}} dX$$

и

$$\bar{f} = \int f(X) e^{\frac{\Psi_0 - H(X)}{\Theta}} dX.$$

Покажем, что функция F имеет минимум в равновесном состоянии, при котором $F_0 = \Psi_0$ и притом при любом виде потенциала $U(X)$, т. е. для любых нарушений равновесия.

Действительно,

$$F - F_0 = \Psi - \Psi_0 - \bar{U} = \int [\Psi - \Psi_0 - U(X)] e^{\frac{\Psi - H(X) - U(X)}{\Theta}} dX.$$

Вводя обозначения:

$$\varphi = \frac{\Psi_0 - H(X)}{\Theta}, \quad \chi = \frac{\Psi - \Psi_0 - U(X)}{\Theta}$$

и принимая во внимание, что

$$\int e^{\varphi} dX = \int e^{\frac{\Psi_0 - H(X)}{\Theta}} dX = 1,$$

$$\int e^{\varphi + \chi} dX = \int e^{\frac{\Psi - H(X) - U(X)}{\Theta}} dX = 1$$

и, следовательно, $\int e^{\varphi} (1 - e^{\chi}) dX = 0$, получаем:

$$F - F_0 = \Theta \int \chi e^{\varphi + \chi} dX = \Theta \int e^{\varphi} (\chi e^{\chi} + 1 - e^{\chi}) dX.$$

Отсюда, так как $e^{\varphi} \geq 0$, $\chi e^{\chi} + 1 - e^{\chi} \geq 0$, получаем интересующее нас неравенство

$$F - F_0 \geq 0.$$

Нужно иметь в виду, что данное определение недостаточно, чтобы однозначно определить F , как функцию ξ .

Действительно, условию (31,4) можно, очевидно, удовлетворить разными $U(X)$ при заданных $\Xi(X)$ и ξ . Разным функциям $U(X)$ соответствуют, таким образом, разные F , так что $F(\xi)$ определена неоднозначно. Однако, при любом выборе $U(X)$ «принцип равновесия» соблюден, все эти $F(\xi)$ имеют минимум для равновесного состояния.

Наше определение величины $F(\xi)$ можно сделать однозначным, если дополнить его следующим образом.

Свободной энергией неравновесного состояния, соответствующей данному значению параметра ξ , будем называть выражение (30,6), в котором $U(X)$ взята такой, чтобы при заданном $\xi = \bar{\Xi}(X)$, $F = \Psi - \bar{U}$ имела минимум. Покажем, что этот минимум имеет место, если $U(X) = a\Xi(X)$, где a — постоянная.

Обозначим через F_U и Ψ_U эти величины, соответствующие какому-то выбору функции $U(X)$; а через F_{Ξ} и Ψ_{Ξ} — те же величины при указанном специальном выборе её. Тогда имеем равенства:

$$F_U = \int [\Psi_U - U(X)] e^{\frac{\Psi_U - H - U}{\Theta}} dX; \quad (31,8)$$

$$\int e^{\frac{\Psi_U - H - U}{\Theta}} dX = 1; \quad (31,9)$$

$$F_{\Xi} = \int [\Psi_{\Xi} - a\Xi(X)] e^{\frac{\Psi_{\Xi} - H - a\Xi}{\Theta}} dX; \quad (31,10)$$

$$\int e^{\frac{\Psi_{\Xi} - H - a\Xi}{\Theta}} dX = 1. \quad (31,11)$$

Кроме того, поскольку значение $\overline{\Xi}(X) = \xi$ задано,

$$\xi = \int \Xi(X) e^{\frac{\Psi_U - H - U}{\Theta}} dX = \int \Xi(X) e^{\frac{\Psi_{\Xi} - H - a\Xi}{\Theta}} dX. \quad (31,12)$$

Поэтому в силу (30,8), (30,10) и (30,12)

$$F_U - F_{\Xi} = \int [\Psi_U - U - \Psi_{\Xi} + a\Xi] e^{\frac{\Psi_U - H - U}{\Theta}} dX.$$

Вводя обозначения

$$\varphi = \frac{\Psi_U - H - a\Xi}{\Theta}, \quad \chi = \frac{\Psi_U - U - \Psi_{\Xi} + a\Xi}{\Theta}$$

и пользуясь ещё равенствами (31,9) и (31,11), получим:

$$F_U - F_{\Xi} = \Theta \int \chi e^{\varphi + \chi} dX = \Theta \int e^{\varphi} [\chi e^{\chi} + 1 - e^{\chi}] dX;$$

принимая во внимание, что

$$\chi e^{\chi} + 1 - e^{\chi} \geq 0,$$

получаем требуемое неравенство

$$F_U - F_{\Xi} \geq 0.$$

Полученное при этом специальном выборе $U(X) = a\Xi(X)$ значение $F_{\Xi}(\xi) = \psi(\xi)$ будем в дальнейшем называть неравновесной свободной энергией, соответствующей параметру ξ . Заметим, что, так как в этом случае

$$\xi = \overline{\Xi} = \frac{\partial U}{\partial a} = \frac{\partial \Psi}{\partial a} \quad \text{и} \quad \overline{U} = a\overline{\Xi} = a \frac{\partial U}{\partial a} = a \frac{\partial \Psi}{\partial a}, \quad (31,13)$$

то

$$\psi(\xi) = \Psi(a) - a \frac{\partial \Psi(a)}{\partial a}, \quad (31,14)$$

причём

$$\Psi(a) = -\Theta \ln \int e^{-\frac{H+a\Xi}{\Theta}} dX \quad (31,15)$$

$$\xi = \int \Xi(X) e^{\frac{\Psi(a) - H - a\Xi}{\Theta}} dX, \quad (31,16)$$

так что ξ задано как функция a .

Из сказанного в этом параграфе вытекает, что свободная энергия для неравновесного состояния становится вполне определённой величиной только при задании параметра, в виде функции которого она выражается.

Перейдём теперь к доказательству принципа Больцмана. Покажем прежде всего, что из сказанного выше для среднего квадрата флуктуации получается выражение

$$\overline{(\Xi - \xi_0)^2} = \frac{\Theta}{\left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial \xi^2}\right)_0} \quad (31,17)$$

в согласии с выражением (30,5), получающимся из принципа Больцмана.

Для его вывода заметим прежде всего, что в силу (31,13) $\frac{\partial \xi}{\partial a} = \frac{\partial^2 \Psi}{\partial a^2}$

и в силу (31,14) имеем:

$$\frac{\partial \psi}{\partial \xi} = -a; \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi^2} = -\frac{\partial a}{\partial \xi} = -\frac{1}{\frac{\partial^2 \Psi}{\partial a^2}}. \quad (31,18)$$

Дифференцируя (31,16) по a , получим:

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial a^2} = \frac{1}{\Theta} \int \Xi \left(\frac{\partial \Psi}{\partial a} - \Xi \right) e^{\frac{\Psi - H - a\Xi}{\Theta}} dX = -\frac{\overline{\Xi^2} - \xi^2}{\Theta} = -\frac{\overline{(\Xi - \xi)^2}}{\Theta}. \quad (31,19)$$

Полагая здесь $a=0$ и принимая во внимание (31,18), находим (31,17). Найдём теперь вероятность $\omega(\xi) d\xi$, вероятность определённого значения ξ для нашей системы, не подверженной дополнительному силовому полю. Покажем, что для системы, состоящей из большого числа частиц, эта вероятность даётся гауссовым распределением в согласии с принципом Больцмана в виде (30,3).

Эта вероятность, очевидно, равна

$$\omega(\xi) d\xi = \int_{\Xi=\xi}^{\Xi=\xi+d\xi} e^{\frac{\Psi_0 - H(X)}{\Theta}} dX, \quad (31,20)$$

причём интегрирование распространено по слою в фазовом пространстве между поверхностями $\Xi(X) = \xi$ и $\Xi(X) = \xi + d\xi$.

Как вытекает из (31,13), (31,14), и (31,18),

$$\begin{aligned} \Psi(a) &= \psi(\xi) - \xi \psi_{\xi}(\xi) = -\Theta \ln \int e^{-\frac{H - \Xi a}{\Theta}} dX = \\ &= -\Theta \ln e^{-\frac{\Psi_0}{\Theta}} \int_{\xi_1}^{\xi_2} e^{-\frac{a\sigma}{\Theta}} \omega(\sigma) d\sigma, \end{aligned} \quad (31,21)$$

где ξ_1 и ξ_2 — пределы изменения величины ξ , обозначенной под знаком последнего интеграла через $\sigma = \Xi(X)$, откуда

$$\int_{\xi_1}^{\xi_2} e^{-\frac{a\sigma}{\Theta}} \omega(\sigma) d\sigma = e^{-\frac{\Psi_0 - \psi(\xi) + \xi\psi_\xi}{\Theta}}. \quad (31,22)$$

Задача нахождения вероятности $\omega(\xi)$ сводится, таким образом, к решению интегрального уравнения (31,22). При этом нужно иметь в виду, что свободная энергия пропорциональна числу частиц в системе N . Для системы, состоящей из большого числа частиц, мы должны решить это интегральное уравнение для предельного случая $N \rightarrow \infty$. Поэтому положим

$$\frac{\psi(\xi)}{\Theta} = N\omega(\xi)$$

и заметим ещё, что, как видно из выведенного нами выражения для среднего квадрата флюктуации (31,17), он обратно пропорционален N :

$$\overline{(\xi - \xi_0)^2} = \frac{\Theta}{\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi^2}\right)_0} = \frac{1}{N\omega_{\xi\xi}^0}.$$

Отсюда вытекает, что средний квадрат величины $\frac{\xi - \xi_0}{N^{1/2}}$ не зависит от N .

Естественно ожидать, что и закон распределения для этой величины в пределе $N \rightarrow \infty$ не будет зависеть от N , и разыскивать этот закон распределения. Заменим поэтому под интегралом переменную σ на переменную τ :

$$\tau = N^{1/2}(\sigma - \xi_0),$$

и положим

$$\omega(\sigma) d\sigma = v(\tau) d\tau.$$

Умножив (31,22) на $e^{-\frac{\xi_0}{\Theta} \frac{\partial \psi}{\partial \xi}}$ и сделав эту замену переменного интегрирования, получим:

$$\int_{N^{1/2}(\xi_1 - \xi_0)}^{N^{1/2}(\xi_2 - \xi_0)} e^{-\frac{a\tau}{\Theta N^{1/2}}} v(\tau) d\tau = e^{NF(\xi)},$$

где

$$F(\xi) = \frac{\Psi_0 - \psi + (\xi - \xi_0)\psi_\xi}{N\Theta} = \omega_0 - \omega(\xi) + (\xi - \xi_0)\omega_\xi(\xi),$$

а аргумент $F(\xi)$ связан с входящими подинтегралом в показателе a соотношением

$$a = -\psi_\xi(\xi) = -N\Theta\omega_\xi.$$

Сделав замену переменного

$$\frac{a}{\Theta \cdot N^{1/2}} = \alpha,$$

мы устраним N в показателе. Тогда интегральное уравнение будет иметь следующий вид:

$$\int_{N^{1/2}(\xi_1 - \xi_0)}^{N^{1/2}(\xi_2 - \xi_0)} e^{-\alpha\tau} v(\tau) d\tau = e^{NF(\xi)}, \quad (31,23)$$

а ξ связано с α так:

$$a = -N^{1/2}\omega_\xi.$$

При заданном α и $N \rightarrow \infty$ получим:

$$\omega_\xi = \omega_\xi^0 + (\xi - \xi_0)\omega_{\xi\xi}^0 + \dots = -\frac{\alpha}{N^{1/2}},$$

и так как $\omega_\xi^0 = 0$, то

$$\xi - \xi_0 = -\frac{\alpha}{N^{1/2}\omega_{\xi\xi}^0}. \quad (31,24)$$

Поэтому, учитывая, что

$$F_0 = 0 \quad \text{и} \quad F_{\xi\xi}^0 = 0, \quad F_{\xi\xi}^0 = \omega_{\xi\xi}^0,$$

при $N \rightarrow \infty$ получим:

$$NF(\xi) = \frac{(\xi - \xi_0)^3}{2} N\omega_{\xi\xi}^0 + O(N(\xi - \xi_0)^3).$$

Подставляя (31,24), получим:

$$NF(\xi) = \frac{\alpha^3}{2\omega_{\xi\xi}^0} + O\left(\frac{1}{N^{1/2}}\right). \quad (31,25)$$

Вносим (31,25) в (31,23) и переходим к пределу: при этом пределы интегрирования стремятся к $-\infty$ и $+\infty$, и мы получаем интегральное уравнение для предельного закона распределения $v(\tau)$:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha\tau} v(\tau) d\tau = e^{\frac{\alpha^2}{2\omega_{\xi\xi}^0}}. \quad (31,26)$$

Решение этого интегрального уравнения, как легко убедиться подстановкой, равно

$$v(\tau) = \sqrt{\frac{\omega_{\xi\xi}^0}{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\tau^2\omega_{\xi\xi}^0}.$$

Заметим, что из общей теории интегральных уравнений этого типа *) легко доказать, что это решение единственное. Переходя к переменной ξ , полагая $\tau = N^{1/2}(\xi - \xi_0)$ и заменяя $\omega_{\xi\xi}^0$ на $\frac{\psi_{\xi\xi}^0}{N\Theta}$, получим для плотности вероятности

$$\omega(\xi) = \sqrt{\frac{\psi_{\xi\xi}^0}{2\pi}} e^{-\frac{(\xi - \xi_0)^2 \psi_{\xi\xi}^0}{2}}. \quad (31,27)$$

*) См., например, Г. М ю н ц, Интегральные уравнения, гл. V, § 20.

Эта формула и выражает принцип Больцмана. Наш вывод показывает, что он справедлив в случае, когда распределение вероятности гауссово

и когда в выражении для вероятности $e^{-\frac{\psi - \psi_0}{\theta}}$ входящую в показатель свободную энергию можно разложить в ряд по степеням $\xi - \xi_0$ и ограничиться членами второй степени.

Изложенные выводы легко могут быть обобщены на случай нескольких параметров. Свободная энергия в состоянии, когда параметры имеют значения $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n$, равна

$$\psi = \Psi - \sum_{i=1}^n a_i \frac{\partial \Psi}{\partial a_i},$$

где

$$\Psi = -\theta \ln \int e^{-\frac{H + \sum a_i \Xi_i(X)}{\theta}} dX,$$

причём связь a_1, a_2, \dots, a_n с $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n$ даётся равенством

$$\xi_i = \int \Xi_i(X) e^{-\frac{\Psi - H - \sum a_j \Xi_j}{\theta}} dX,$$

а для вероятности состояния и средних значений $\bar{\xi}_i \bar{\xi}_k$ получаются соотношения (30,3) и (30,6).

При применении принципа Больцмана нужно иметь в виду, что если нас интересует флуктуация какого-нибудь определённого параметра, то в выражении для ψ остальные параметры нужно положить равными их равновесным значениям. Покажем, что это условие (в сущности содержащееся в данном выше определении ψ) действительно выполняется в случае, когда распределение — гауссово. Ограничимся случаем 2 параметров, ξ и η , и будем считать, что они выбраны так, что значения их $\xi = 0, \eta = 0$ соответствуют равновесию. Вероятность состояния $(\xi, \xi + d\xi; \eta, \eta + d\eta)$ равна

$$\omega(\xi, \eta) d\xi d\eta = C e^{-\frac{\psi}{\theta}} d\xi d\eta, \quad (31,28)$$

где для краткости через ψ обозначаем $\Delta\psi = \psi - \Psi_0$, причём

$$\psi = \frac{1}{2} (a_{11}\xi^2 + 2a_{12}\xi\eta + a_{22}\eta^2). \quad (31,29)$$

Вероятность того, что ξ имеет определённое значение, а η — какие-либо, может быть получена с помощью формулы, аналогичной (31,28), а именно, эта вероятность равна

$$\omega^*(\xi) d\xi = C^* e^{-\frac{\psi^*}{\theta}} d\xi, \quad (31,30)$$

причём $\psi^*(\xi)$ равно $\psi(\xi, \eta)$, взятому для значения η , соответствующего равновесию, то-есть равно $\psi(\xi, \eta)$, в котором η исключено с помощью уравнения

$$\frac{\partial \psi(\xi, \eta)}{\partial \eta} = 0.$$

Для доказательства положим

$$\mu = \frac{\partial \psi}{\partial \eta} = a_{12}\xi + a_{22}\eta. \quad (31,31)$$

Заменяя ψ с помощью последнего соотношения η через μ , получим:

$$\psi = \frac{1}{2} \left[\frac{\mu^2}{a_{22}} + \left(a_{11} - \frac{a_{12}^2}{a_{22}} \right) \xi^2 \right] = \frac{1}{2} \frac{\mu^2}{a_{22}} + \psi^*(\xi), \quad (31,32)$$

так как второй член в последнем выражении как раз равен ψ^* , т. е. значению ψ при $\mu = \frac{\partial \psi}{\partial \eta} = 0$. Искомая вероятность равна

$$\omega^*(\xi) d\xi = C d\xi \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\psi(\xi, \eta)}{\theta}} d\eta. \quad (31,33)$$

Заменяя с помощью (31,31) переменное η на μ и принимая во внимание (31,32), получим:

$$\omega^* d\xi = C d\xi e^{-\frac{\psi^*(\xi)}{\theta}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\mu^2}{2\theta a_{22}}} \frac{d\mu}{a_{22}} = d\xi \cdot C^* e^{-\frac{\psi^*}{\theta}},$$

где $C^* = \sqrt{\frac{2\pi\theta}{a_{22}}} C$, чем и доказывается наша теорема.

В силу только что доказанного свойства мы получим то же выражение для вероятности, будем ли мы непосредственно применять выражение (31,30) или, исходя из более общего определения состояния системы, пользоваться выражением типа (31,28) и интегрировать его по несущественным для данного вопроса переменным. Это находится в полном согласии с тем, что в термодинамике, говоря о свободной энергии, соответствующей определённым значениям ряда параметров, мы подразумеваем, что прочие, не интересующие нас в данной задаче, переменные имеют значения, соответствующие термодинамическому равновесию.

Заметим ещё, что выражение (30,3) не меняет своего вида при любых линейных преобразованиях координат. Нужно иметь в виду, что только линейные преобразования и следует рассматривать, поскольку существенно отличной от нуля вероятностью обладают лишь состояния, очень мало отличающиеся от равновесного.

§ 32. Флуктуации плотности и рассеяние света в жидкостях и реальных газах

Мы видели в § 29, что для решения задачи о рассеянии света нужно прежде всего знать величину среднего квадрата флуктуации числа частиц $\bar{\Delta n}^2$ в объёме, выделенном в жидкости, размер которого мал по сравнению с длиной волны падающего света (или, что сводится к тому же, выражение для среднего квадрата флуктуации плотности в этом объёме). Решение задачи

о флюктуации плотности в сущности содержится в результате, полученном нами в § 27 о флюктуации объёма жидкости или газа при заданном внешнем давлении. Действительно, мы можем выделить некоторую массу жидкости и рассматривать её, как систему, разобранную в § 27. Остальную жидкость рассматриваем, как груз, оказывающий постоянное давление на выделенную массу. Флюктуацию этого внешнего давления мы можем не рассматривать, так как, применяя принцип Больцмана и интересуясь флюктуацией какого-нибудь параметра (в данном случае плотности выделенной массы жидкости), мы можем прочие внутренние параметры считать имеющими постоянное значение, соответствующее равновесию. Применяя формулу (27,8), которая теперь даёт средний квадрат флюктуации объёма выделенной массы m жидкости, получаем:

$$\overline{\Delta V^2} = (\overline{V - \bar{V}})^2 = \frac{kTV_0}{\left(-v \frac{\partial p}{\partial v}\right)}; \quad (32,1)$$

здесь $v = \frac{V_0}{m}$ — удельный объём.

Плотность выделенной массы m равна $\rho = \frac{m}{V}$. Средний квадрат её флюктуации

$$\overline{\Delta \rho^2} = m^2 \left(\overline{\Delta \frac{1}{V}}\right)^2 = \frac{m^2}{V_0} \overline{\Delta V^2} = \frac{\rho^2}{V_0} \frac{kT}{\left(-v \frac{\partial p}{\partial v}\right)}. \quad (32,2)$$

Эта формула показывает, что средний квадрат флюктуации плотности обратно пропорционален величине $-v \frac{\partial p}{\partial v}$, то-есть прямо пропорционален изотермической сжимаемости $\left(-\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial p}\right)$.

Отсюда видно, что в отличие от идеального газа в жидкости (а также в сжатом газе, не подчиняющемся уравнению состояния Клапейрона) средний квадрат флюктуации плотности зависит не только от плотности, но и от температуры. Флюктуации плотности (а значит, и рассеяние света) становятся очень большими при приближении температур к критической температуре данного вещества, так как при этом $\frac{\partial p}{\partial v}$ стремится к нулю.

Этим объясняется очень сильное рассеяние света веществом, находящимся при температуре, близкой к его критической — так называемая «критическая опалесценция». Это явление было открыто задолго до развития Смолуховским и Эйнштейном теории флюктуации, но причина его была неясна вплоть до появления их работ.

Величину интенсивности света, рассеянного в жидкости, мы получим; применяя формулу (29,17). Как мы видели; однако, для её применимости необходимо, чтобы флюктуации плотности в разных объёмах были статистически независимы между собой, именно необходимо, чтобы удовлетворялось равенство $\overline{\Delta \rho_1 \Delta \rho_2} = 0$. Покажем, что для жидкости это действительно имеет место, для чего воспользуемся принципом Больцмана в том виде, как он был формулирован в § 30. Действительно, свободная энергия жидкости равна сумме свободных энергий её частей, каждая из которых зависит от плотности этой части. Отсюда в силу сказанного в § 30 вытекает независимость флюктуаций плотности в двух разных объёмах, а значит; равенство $\overline{\Delta \rho_1 \Delta \rho_2} = 0$.

Покажем ещё, что применение принципа Больцмана даёт сразу полное решение задачи. Выделим в жидкости две малые части заданных масс m_1 и m_2 . Массу остальной части жидкости обозначим m_3 . В качестве переменных ξ_1, ξ_2 возьмём удельные объёмы v_1, v_2 этих двух выделенных частей. Так как объём жидкости мы считаем постоянным, то, обозначая через v_3 удельный объём остальной массы жидкости m_3 , имеем условие

$$m_1 v_1 + m_2 v_2 + m_3 v_3 = \text{const}. \quad (32,3)$$

Обозначим свободную энергию единицы массы через $f(v_i)$, тогда свободная энергия всей жидкости равна

$$\psi = m_1 f(v_1) + m_2 f(v_2) + m_3 f(v_3). \quad (32,4)$$

Разложим эту функцию в ряд, приняв во внимание, что при равновесии плотность всюду постоянная ($v_1 = v_2 = v_3 = v$). Если учесть (32,3), то видно, что члены первого порядка по отношению к $\Delta v_1, \Delta v_2, \Delta v_3$ обращаются в нуль, как это и должно быть. Члены второго порядка дают

$$\Delta \psi = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 f(v)}{\partial v^2} (m_1 \Delta v_1^2 + m_2 \Delta v_2^2 + m_3 \Delta v_3^2); \quad (32,5)$$

стоящие здесь производные берутся для значения удельного объёма; равного $v_i = v$ — для равновесного состояния. В силу (32,3)

$$\Delta v_3 = -\frac{m_1 \Delta v_1 + m_2 \Delta v_2}{m_3}.$$

Так как $\frac{m_1}{m_3}$ и $\frac{m_2}{m_3}$ очень малы по сравнению с единицей, то, следовательно, член $m_3 \Delta v^2$ очень мал по сравнению с двумя первыми членами в скобках в (32,5) и им можно пренебречь.

Учитывая, что

$$\frac{\partial f(v)}{\partial v} = -p \quad \text{и} \quad \frac{\partial^2 f}{\partial v^2} = -\frac{\partial p}{\partial v},$$

получим:

$$\Delta\psi = \frac{1}{2} \left(-\frac{\partial p}{\partial v} \right) (m_1 \Delta v_1^2 + m_2 \Delta v_2^2). \quad (32,6)$$

Отсюда видно, что $\Delta\psi$ не содержит членов с произведениями $\Delta v_1 \Delta v_2$. Поэтому, пользуясь равенствами (32,5), найдем:

$$\overline{\Delta v_1 \Delta v_2} = 0; \quad (32,7)$$

$$\overline{\Delta v_i^2} = \frac{kT}{m_i \left(-\frac{\partial p}{\partial v} \right)} \quad (i=1, 2). \quad (32,8)$$

Равенство (32,7) показывает, что флуктуации удельного объёма, а значит, и пропорциональные им флуктуации плотности в разных объёмах некогерентны между собой, и, следовательно, выражение (29,17) применимо для интенсивности рассеянного света. Равенство (32,8) даёт выражение для $\Delta\rho^2$, а именно, $\overline{\Delta\rho^2} = \frac{\overline{\Delta v^2}}{v^4}$, совпадающее с полученными прежде (32,2). Для величины, входящей в (29,17); получаем:

$$\frac{\Delta\rho^2}{\rho^2} dV = \frac{kT}{\left(-v \frac{\partial p}{\partial v} \right)}$$

и для интенсивности рассеянного света

$$\frac{I_1}{I_0} = \frac{\omega^4 \sin^2 \theta}{(4\pi c^2 r)^2} \left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)^2 \frac{kT}{\left(-v \frac{\partial p}{\partial v} \right)} V, \quad (32,9)$$

где V — весь рассеивающий объём.

Выражение, дающее интенсивность молекулярного рассеянного света, находится в удовлетворительном согласии с опытом. Впрочем, здесь (так же, как и для газов) необходимо кроме влияния флуктуаций плотности, учитываемого этим выражением, учесть также другие причины рассеяния света. В частности, необходимо учесть флуктуацию анизотропии, возникновение отдельных неизотропных областей в жидкости, в том случае, когда её молекулы не обладают шаровой симметрией. Это обстоятельство ведёт к частичной деполаризации рассеянного света и к увеличению его интенсивности. Для жидкостей учёт этих причин рассеяния может быть проведён гораздо менее надёжно, чем для газов. Согласие теории с опытом здесь не такое хорошее, как для газов. При выводе мы предполагали, что свободная энергия жидкости аддитивно складывается из свободных энергий её частей, находящихся в объёмах

v_1, v_2 и т. д. Это значит, что мы пренебрегаем свободной энергией, соответствующей взаимодействию частиц, находящихся в разных объёмах (и притом даже тогда, когда два объёма находятся рядом), по сравнению с энергией взаимодействия частиц внутри одного и того же объёма. Это, действительно, допустимо, так как наши объёмы v_1, v_2, \dots должны быть лишь очень малы по сравнению с длиной волны видимого света ($\sim 5 \cdot 10^{-5}$ см), а радиус действия сил взаимодействия (порядка 10^{-7} см) очень мал по сравнению с этой длиной волны. Поэтому, если объёмы выбрать так, чтобы они были очень велики по сравнению с радиусом действия, то это пренебрежение допустимо. Пренебрегать взаимной свободной энергией уже нельзя, если основные учтённые члены в $\Delta\psi$ обращаются в нуль. Так как они пропорциональны $\frac{\partial p}{\partial v}$, то это имеет место в критической точке, где формула (32,9) в силу сказанного неприменима. Неприменимость её непосредственно вблизи критической температуры (практически в интервале $1-2^\circ$), впрочем, видна уже из того, что из неё вытекает для этой температуры нелепый результат — бесконечная интенсивность рассеянного света *).

В обычных случаях флуктуации показателя преломления, вызванные флуктуациями температур, очень малы по сравнению с вызванными флуктуациями плотности.

§ 33. Вычисление флуктуаций величин, рассматриваемых, как функции положения в пространстве

Мы уже видели, что при решении многих задач теории флуктуаций нас интересуют флуктуации той или иной величины (например плотности концентрации, меняющейся в пространстве). В этих случаях вопрос о вероятности определённой флуктуации сводится к вероятности определённого распределения этих величин в пространстве. Иначе говоря, он сводится к вопросу о вероятности того или иного вида функции, дающей

*) Ещё в своей основной работе («Annalen der Physik», 25, 205, 190) Смолуховский, не учитывая взаимодействия между разными объёмами, пытался для критической температуры, для которой тогда квадратичные члены равны нулю, учитывать член четвёртого порядка в разложении $\Delta\psi$. Это, как мы видели, лежит вне границ применимости принципа Больцмана. Действительно, можно показать, что тогда мы приходим к внутренне противоречивому выражению для вероятности, ведущему также к нелепому результату: интенсивность света, рассеянного объёмом, пропорциональна не величине этого объёма V , а $V^{3/2}$. Теория флуктуаций и рассеяния света для температур, очень близких к критической, свободная от этих недостатков, основанная на учёте взаимодействия, дана Орнштейном и Чернике. [L. Ornstein und F. Zernike, Phys. Z. S., 19, 134 (1918) und 27, 761 (1926); Amsterdam Proceedings, 17, 793 (1914); 18, 1520 (1915); 19 (1912) und 1321 (1916); Archivs Neerlandese, III A, tome IV, p. 74].

зависимость рассматриваемой величины от координат. Поэтому желательно дать общие приёмы решения задач этого типа.

Мы разберём здесь этот вопрос*, ограничиваясь случаем гауссова распределения, которое, как мы знаем, только и важно для теории флуктуации, и не будем касаться математической стороны дела.

Предполагаем, что дело идёт об определении вероятности одной функции ξ от координат в пространстве любого числа измерений. Обобщение на случай многих функций не представляет затруднений. Область изменения координат α разбиваем на любое число перекрывающихся или неперекрывающихся частей v_1, v_2, \dots, v_n . Объёмы (площади в случае двух измерений) их обозначаем V_1, V_2, \dots, V_n . Пусть $\xi_k = \xi(v_k)$ обозначает среднее значение величины по области (например, средняя плотность или концентрация; здесь «среднее» понимается, разумеется, не в смысле математического ожидания). Мы будем просто говорить, что $\xi(v_k)$ даёт значение функции ξ в области v_k . При нижеизложенных выводах объёмы V_k могут быть как угодно малы. Мы отвлекаемся здесь от тех физических ограничений на величину их, которые связаны с молекулярной структурой. Мы будем считать, что распределение вероятности функции ξ задано, если дана вероятность значений ξ_k для любого разбиения области v на любое число частей v_1, v_2, \dots, v_n . Поскольку мы рассматриваем здесь только гауссовские распределения, вероятность эта может быть написана в виде

$$\omega(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n) d\xi_1 d\xi_2 \dots d\xi_n = \sqrt{\frac{D}{(2\pi)^n}} e^{-Q} d\xi_1 d\xi_2 \dots d\xi_n; \quad (33,1)$$

где

$$2Q = \sum_{k,l=1}^n q_{kl} \xi_k \xi_l; \quad D = \text{Det}(q_{kl}). \quad (33,2)$$

Мы предполагаем здесь, что средние $\bar{\xi}_k$ от ξ_k равны нулю. Заметим, что $Q = \frac{\Delta\psi}{\Theta}$, где $\Delta\psi$ —свободная энергия при данных $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n$.

Чтобы такое определение вероятности имело смысл, в частности, чтобы для него была справедлива теорема сложения вероятностей, выражение (33,1) должно удовлетворять известным условиям, которые мы получим, рассматривая средние значения $p_{kl} = \overline{\xi_k \xi_l}$ (как мы знаем, задание их вполне определяет гауссово распределение). Эти величины просто связаны с q_{kl} , и при помощи выкладки (30,7), приведённой в § 30, мы найдём:

$$\sum_{\alpha} q_{k\alpha} p_{\alpha j} = \delta_{kj}. \quad (33,3)$$

Величины $p_{kl} = \overline{\xi(v_k) \xi(v_l)}$ (причём $p_{kl} = p_{lk}$) зависят, очевидно, от формы, положения и величины двух областей v_k и v_l , так что можно написать $p_{kl} = p(v_k, v_l)$. Допустим, что мы разделяем область v_l на две каких-нибудь части v_a и v_b , так что $v_l = v_a + v_b$. Тогда в силу того, что $\xi(v_l)$ —среднее значение ξ по этой области, должно быть

$$\xi(v_l) = \xi(v_a) \frac{V_a}{V_l} + \xi(v_b) \frac{V_b}{V_l}$$

* Более подробное изложение см. M. Leontowitsch, Zur Statistik der kontinuierlichen Systeme und des zeitlichen Verlaufs der phys. Vorgänge, Sow. Phys., 3, 35 (1933). Там сделана попытка применения к этим вопросам понятия аддитивной функции области.

и, следовательно,

$$p_{kl} = p(v_k, v_a + v_b) = \overline{\xi(v_k) \xi(v_a)} \frac{V_a}{V_l} + \overline{\xi(v_k) \xi(v_b)} \frac{V_b}{V_l},$$

или

$$p(v_k, v_a + v_b) = p(v_k, v_a) \frac{V_a}{V_a + V_b} + p(v_k, v_b) \frac{V_b}{V_a + V_b}.$$

Это и есть условие, которому должно удовлетворять $p(v_k, v_l)$. Очевидно, такое же условие должно быть выполнено и для зависимости $p(v_k, v_l)$ от первого аргумента, v_k . Условия эти будут выполнены, если положить

$$p(v, v') = \frac{1}{V V'} \int \int p(\mathbf{r}, \mathbf{r}') dV dV', \quad (33,4)$$

где $p(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ —функция двух точек \mathbf{r} и \mathbf{r}' . Заметим, что если допустить в качестве $p(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ «функции», подобные функции Дирака $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$, то (33,4) даёт общее решение задачи. Функция $p(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ является некоторой характеристикой связи флуктуации разных объёмов. Если \mathbf{r} и \mathbf{r}' разные точки, то можно было бы перейти к пределу $v_l' \rightarrow 0, v' \rightarrow 0$; тогда

$$p(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \overline{\xi(\mathbf{r}) \xi(\mathbf{r}')}$$

Нужно, однако, иметь в виду, что если точки \mathbf{r} и \mathbf{r}' совпадают, то эта формула, вообще говоря, теряет смысл, поскольку, как мы увидим ниже, при $\mathbf{r} = \mathbf{r}'$ $p(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ может обращаться в бесконечность. Поэтому говорить о среднем квадрате флуктуации в точке нельзя, его можно рассматривать только для некоторого объёма и пользоваться формулой (33,4).

Гауссово распределение (33,1) полностью определяется этой функцией $p(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, так как, зная её, можно найти p_{kl} для любых v_k и v_l и, следовательно, с помощью (33,3) все q_{kl} . Если флуктуации в любых неперекрывающихся объёмах статистически независимы между собой, то для двух таких объёмов v_k и v_l $p_{kl} = 0$. Этот предельный случай получим, если положим $p(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = p(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$, где $p(\mathbf{r})$ —любая положительная функция, а $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ —символ Дирака. Если объёмы областей v_1, v_2, \dots, v_n (предположим теперь, что они не перекрываются и заполняют всю область α) безгранично уменьшаются, а число их n безгранично растёт, то квадратичная форма Q принимает некоторый предельный вид. В теории флуктуаций это предельное выражение и является заданным, оно равно значению $\frac{\Delta\psi}{\Theta}$ для данного вида распределения величины ξ в пространстве для данной функций $\xi(\mathbf{r})$. В большинстве случаев его можно представить в виде

$$2Q = \int_{\alpha} F[\xi, \xi] dV, \quad (33,5)$$

где $F[\xi, \xi]$ —дифференциальная квадратичная форма.

Обозначим через $F[\eta, \xi]$ соответствующую ей симметрическую билинейную форму. Мы покажем сейчас, что если $F[\xi, \xi]$ задана, то можно определить $p(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, а, следовательно, задание $F[\xi, \xi]$ достаточно для полного определения вероятности функции ξ . Заметим прежде всего, что

путём интегрирования по частям (так же, как это делается при выводе уравнения Эйлера-Лагранжа в вариационном исчислении*), см. примеры) $\int F[\eta, \xi] dV$ можно представить в виде

$$2 \int_a \eta F[\eta, \xi] dV = - \int_a \eta L[\xi] dV + \int_a \eta N[\xi] ds. \quad (33,6)$$

Второй интеграл распространяется по поверхности области a . Выражение $L[\xi]$ представляет собой линейный дифференциальный оператор Эйлера-Лагранжа, соответствующий форме $F[\xi, \xi]$, $N[\xi]$ оператор соответствующих «естественных» пограничных условий. Мы покажем, что $p(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ представляет собой функцию Грина**) дифференциального оператора $L[\xi]$ при граничных условиях $N[\xi] = 0$. Для доказательства заметим, что соотношение (33,3), связывающее q_{kl} и p_{kl} , можно формулировать в несколько ином виде следующим образом. Если в билинейной форме

$$2Q(\eta, \xi) = \sum_{k, l} q_{kl} \eta_k \xi_l$$

переменные ξ_i заменить при помощи подстановки на $\xi_i = \sum_{\gamma} p_{i\gamma} \zeta_{\gamma}$, то в силу (33,3) она приобретает вид $2Q = \sum_{\gamma} \xi_{\gamma} \zeta_{\gamma}$. Это соотношение должно сохраняться и в пределе при $V_k \rightarrow 0$, $V_l \rightarrow \infty$, поэтому выражение (33,6) должно при замене

$$\xi(\mathbf{r}) = \int_a p(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \zeta(\mathbf{r}') dV' \quad (33,7)$$

перейти в

$$\int_a \xi(\mathbf{r}) \zeta(\mathbf{r}) dV. \quad (33,8)$$

Но если $p(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ — функция Грина, то в силу её свойства***) из (33,7) вытекает $L[\xi(\mathbf{r})] = -\zeta(\mathbf{r})$ и $N[\xi] = 0$ (на границе области). Поэтому из (33,6) получаем требуемое соотношение. Заметим, что если, как это часто бывает, влияние границ тела не представляет интереса, то в этих случаях в качестве $p(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ можно брать функцию Грина оператора $L[\xi]$ для бесконечной области.

Полученный результат позволяет дать следующее толкование (подобное данному в § 16) величине p_{kl} в случае, если ξ представляет собой функцию, характеризующую конфигурацию тела (например, компонента смещения частиц в твёрдом теле).

*) См., например, Р. Курант и Д. Гильберт, Методы математической физики, гл. IV, § 8.

**) См. там же, гл. V, § 10.

***) Если $p(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ — функция Грина оператора $L[\xi]$, то $\xi(\mathbf{r}) = - \int p(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \zeta(\mathbf{r}') dV'$ — решения уравнения с правой частью $L[\xi] = -\zeta$ при пограничных условиях $N[\xi] = 0$. См. Р. Курант и Д. Гильберт, гл. V, § 10.

Статические условия равновесия в случае, если на тело в «направлении» параметра ξ действует сила, величина которой (на единицу объёма) равна $K(\mathbf{r})$, получаются из вариационного условия (минимум свободной энергии)

$$\delta\psi - \int K(\mathbf{r}) \delta\xi(\mathbf{r}) dV = \theta \int \delta F[\xi, \xi] dV - \int K(\mathbf{r}) \delta\xi(\mathbf{r}) dV = 0$$

и имеют вид

$$L[\xi] = -\theta K(\mathbf{r}).$$

Поэтому, принимая во внимание механический смысл функции Грина дифференциального оператора $L[\xi]$, можем формулировать такое положение.

Функция $p(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, определяющая $\xi_k \xi_l$, равна статическому значению ξ в точке \mathbf{r} , если в точке \mathbf{r}' в направлении параметра ξ действует сосредоточенная сила, равная $\theta = kT$.

Зная функцию $p(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, можно найти средние значения квадратов и произведений любых величин, получающихся из $\xi(\mathbf{r})$ путём линейных операций.

Мы дадим здесь вычисление только выражений, определяющих интенсивность света, рассеянного рассматриваемым телом и вызванного наличием флюктуаций в нём. Если флюктуации в разных объёмах тела (малых по сравнению с длиной волны света), статистически независимы между собой, то, как мы видели в § 29, интенсивность рассеянного света пропорциональна среднему квадрату флюктуации. Вообще же говоря, это не так. В общем случае амплитуда электрического вектора света, рассеянного объёмом V на очень большом расстоянии от него, получается путём интегрирования выражения (29, 10) по всему рассеивающему объёму, учитывая при этом, что

$$E_0 = e^{i\omega \left(t - \frac{r}{c}\right)}$$

Обозначая расстояние от dV до точки наблюдения [обозначенное в (29, 10) через r] через R , найдём

$$E_1 = A \int_V \Delta \varepsilon e^{-\frac{i\omega R}{c} (R+z)} dV,$$

где $A = \frac{\omega^2 \sin \vartheta}{4\pi c^2 R_0} e^{i\omega t}$, а R_0 — расстояние от некоторой средней точки 0 объёма V . Если расстояние R — очень велико, то R можно разложить в ряд по координатам элемента dV , определяемого радиусом-вектором \mathbf{r} , так что

$$R = R_0 - (\mathbf{s}_1, \mathbf{r}),$$

где \mathbf{s}_1 — единичный вектор направления рассеяния. Учитывая ещё, что

$$\Delta \varepsilon = \frac{\partial \varepsilon}{\partial \xi} \xi(\mathbf{r}),$$

получим

$$E_1 = A \frac{\partial \varepsilon}{\partial \xi} \int_V \xi(\mathbf{r}) e^{-i(\mathbf{s}_1, \mathbf{r})} dV. \quad (33,9)$$

Здесь вектор \mathbf{s} равен $\mathbf{s} = \mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_1$, где \mathbf{k}_0 — волновой вектор падающего и \mathbf{k}_1 — рассеянного света, так что $|\mathbf{k}_1| = |\mathbf{k}_0| = \frac{2\pi}{\lambda}$, а \mathbf{r} обозначает радиус-вектор, проведённый из начала помещённого в произвольной

точке 0 объёма V . Интенсивность рассеянного света пропорциональна среднему квадрату модуля этой величины, т. е. пропорциональна величине

$$a = \int_V \xi(\mathbf{r}) e^{-i(\mathbf{s}, \mathbf{r})} dV \int_V \xi(\mathbf{r}') e^{i(\mathbf{s}, \mathbf{r}')} dV' = \int_V \int_V \overline{\xi(\mathbf{r}) \xi(\mathbf{r}')} e^{i(\mathbf{s}, \mathbf{r} - \mathbf{r}')} dV dV' = \int_V \int_V p(\mathbf{r}, \mathbf{r}') e^{i(\mathbf{s}, \mathbf{r} - \mathbf{r}')} dV dV'. \quad (33,10)$$

Таким образом, принимая интенсивность падающего света за единицу, для интенсивности рассеянного света получим:

$$J_1 = \kappa^2 \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \xi} \right)^2 a.$$

Значение интеграла легко найти. Заметим прежде всего, что в случае однородного тела функция $p(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ зависит только от расстояния $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ точек \mathbf{r} и \mathbf{r}' так, что $p = p(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$. В выражении для a внутреннюю интеграцию можно распространить по бесконечному пространству и написать (33,9) в виде

$$a = \int_V dV \int_{-\infty}^{+\infty} p(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) e^{i(\mathbf{s}, \mathbf{r} - \mathbf{r}')} dV'.$$

Величина $\int p e^{i(\mathbf{s}, \mathbf{r} - \mathbf{r}')} dV' = C$, очевидно, не зависит от V . Тогда, выполнив интегрирование по dV' , имеем:

$$a = VC,$$

причём

$$C = \int p(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) e^{i(\mathbf{s}, \mathbf{r} - \mathbf{r}')} dV' = e^{i(\mathbf{s}, \mathbf{r})} u(\mathbf{r}), \quad (33,11)$$

если

$$u(\mathbf{r}) = \int p(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) e^{-i(\mathbf{s}, \mathbf{r}')} dV'.$$

Однако, ввиду того, что $p(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$ — функция Грина (для бесконечной области), то, следовательно, u представляет собой решение уравнения

$$L[u] = -e^{-i(\mathbf{s}, \mathbf{r})}.$$

Но в силу (33,11)

$$u = C e^{-i(\mathbf{s}, \mathbf{r})},$$

откуда

$$CL[e^{-i(\mathbf{s}, \mathbf{r})}] = -e^{-i(\mathbf{s}, \mathbf{r})}$$

$$a = VC = -\frac{V}{e^{i(\mathbf{s}, \mathbf{r})} L[e^{-i(\mathbf{s}, \mathbf{r})}]}. \quad (33,12)$$

§ 34. Применения к теории рассеяния света

Как уже было указано в § 32, изложенная там теория флуктуаций плотности и вытекающие из неё следствия относительно рассеяния света не годятся для жидкости при температурах, очень близких к критической. Орнштейн и Цернике*) обобщили теорию таким образом, чтобы она была применима и для этой области температур. При этом они отказываются от прежнего допущения статистической независимости флуктуаций в разных объёмах внутри жидкости и допускают, что между этими флуктуациями имеется статистическая зависимость. Величина этой связи убывает вместе с расстоянием объёмов один от другого, так что флуктуации в удалённых объёмах — статистически независимы между собой.

Эта связь между флуктуациями в близких объёмах внутри жидкости обуславливается силами молекулярного взаимодействия; однако, она может простирается на расстояние значительно большее, чем величина радиуса взаимодействия, так как может осуществляться не непосредственно, а через посредство молекул, находящихся в промежуточных объёмах. Влияние этих взаимодействий должно особенно сказаться вблизи критической температуры, так как в этом случае, благодаря тому, что

сжимаемость $-\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial p}$ очень велика, уже малые силы могут вызвать большое изменение плотности (см. выражение для свободной энергии $\Delta\psi$, из которого видно, что при большом $\frac{\partial v}{\partial p}$ работа, необходимая для того, чтобы вызвать данное изменение плотности, очень мала).

Как мы видели в § 33, величину статистической связи флуктуаций и её зависимость от расстояния можно характеризовать заданием функции двух точек $p(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, которая в данном случае зависит только от их расстояния $R = |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$, т. е. $p(R)$. Теории Орнштейна и Цернике соответствует функция $p(R)$ следующего вида:

$$p(R) = \frac{kT}{4\pi\gamma^2} \frac{e^{-\kappa R}}{R}, \quad \kappa^2 = \frac{1}{\left(-v \frac{\partial p}{\partial v}\right) \gamma^2}, \quad (34,1)$$

где γ — некоторая постоянная, тем большая, чем на большие расстояния простирается связь между флуктуациями. С точки зрения методов, изложенных в § 33, этот вид связи является одним из простейших. Его можно получить, допустив, что свободная энергия единицы объёма равна

$$\Delta\psi = \Theta F(\sigma, \varepsilon) = \frac{1}{2} \left\{ \left(-v \frac{\partial p}{\partial v}\right) \sigma^2 + \gamma^2 (\nabla\sigma)^2 \right\}; \quad (34,2)$$

это значит, что она зависит не только от величины относительного уплотнения $\varepsilon = \frac{\Delta\rho}{\rho}$, но и от его градиента.

*) L. S. Ornstein und F. Zernike, Phys. Zeits., 19, 134 (1918); 27, 761 (1926).

Первоначально работы были напечатаны в Amst. Acad., 17, 793 (1914); 18, 1520; 19, 1312 и 1321 (1916) и в Archives Neerlandaises, Serie III A. t. IV, p. 74.

Первый член здесь, очевидно, совпадает с выражением (32.5). Соответствующее (34,2) линейное дифференциальное выражение, как легко убедиться, имеет вид

$$L[\sigma] = \frac{1}{kT} \left\{ \gamma^2 \nabla^2 \sigma - \left(-v \frac{\partial p}{\partial v} \right) \sigma \right\} \quad (34,3)$$

(34,1) является его функцией Грина для бесконечной области. Действительно, (34,1) удовлетворяет дифференциальному уравнению $L[p] = 0$, стремится к нулю при $R \rightarrow \infty$ и имеет особую точку должного типа при $R = 0$.

Дадим ещё выражение для интенсивности рассеянного света. Для этого воспользуемся формулами (33,11) и (33,12). В нашем случае

$$L[e^{-i(\mathbf{s}, \mathbf{r})}] = -\frac{1}{kT} \left\{ \gamma^2 s^2 + \left(-v \frac{\partial p}{\partial v} \right) \right\} e^{-i(\mathbf{s}, \mathbf{r})},$$

поэтому

$$a = -\frac{V}{e^{i(\mathbf{s}, \mathbf{r})} L[e^{-i(\mathbf{s}, \mathbf{r})}]} = \frac{kTV}{\left(-v \frac{\partial p}{\partial v} \right) + s^2 \gamma^2}. \quad (34,4)$$

Но $s^2 = (\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_0)^2 = k_1^2 + k_0^2 - 2(\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_0)$ и, так как $k_1 = k_0 = \frac{\omega \mu}{c}$, а угол между k_0 и k_1 равен углу θ между падающим и рассеянным лучом, то

$$s^2 = 4 \left(\frac{\mu \omega}{c} \right)^2 \sin^2 \frac{\theta}{2}.$$

Отсюда

$$\frac{J_1}{J_0} = \frac{\omega^4 \sin^2 \theta kTV \left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)^2}{(4\pi c^2 R_0)^2 \left\{ \left(-v \frac{\partial p}{\partial v} \right) + \gamma^2 4 \left(\frac{\mu \omega}{c} \right)^2 \sin^2 \frac{\theta}{2} \right\}}. \quad (34,5)$$

Вдали от критической температуры $v \frac{\partial p}{\partial v}$ велико по сравнению со вторым членом в знаменателе, им можно пренебречь, мы получим обычную формулу Эйнштейна для интенсивности рассеянного света (32,9). Вблизи критической точки $\frac{\partial p}{\partial v}$ мало, и вторым членом знаменателя пренебречь

уже нельзя. Тогда, как показывает формула (34,5), по теории Орнштейна и Цернике зависимости и от направления, и от частоты должны быть уже иными, в частности, интенсивность пропорциональна не четвёртой степени частоты, а изменению её с частотой—более медленное.

В качестве второго примера рассмотрим флюктуации поверхности жидкости*, т. е. те отклонения свободной границы жидкости, находящейся под действием силы тяжести, от плоскости, которые возникают благодаря тепловому движению. Обозначим через $\zeta(x, y)$ вертикальную координату поверхности, отсчитываемую от горизонтальной плоскости $z = 0$, представляющей средний уровень поверхности жидкости.

Свободная энергия $\Delta \psi$ складывается из свободной энергии поверхностного натяжения, пропорциональной увеличению поверхности при флюкту-

ациях, равной

$$\gamma \Delta S = \gamma \iint dx dy \left[\sqrt{1 + \left(\frac{\partial \zeta}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \zeta}{\partial y} \right)^2} - 1 \right] \approx \approx \frac{\gamma}{2} \iint \left[\left(\frac{\partial \zeta}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \zeta}{\partial y} \right)^2 \right] dx dy$$

(γ —поверхностное натяжение жидкости), и из потенциальной энергии тяжести, равной $\frac{g \rho}{2} \iint \zeta^2 dx dy$. Таким образом,

$$Q = \frac{1}{2kT} \iint \left\{ \gamma \left[\left(\frac{\partial \zeta}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \zeta}{\partial y} \right)^2 \right] + g \rho \zeta^2 \right\} dx dy.$$

Соответствующие линейные операторы $L[\zeta]$ и $N[\zeta]$ имеют вид*)

$$L[\zeta] = \frac{1}{kT} \left\{ \gamma \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \zeta}{\partial y^2} \right) - g \rho \zeta \right\},$$

$$N[\zeta] = \frac{\gamma}{kT} \frac{\partial \zeta}{\partial n},$$

где n —нормаль контура поверхности.

Поскольку практически влияния границ поверхности здесь, как и в других подобных вопросах, несущественно, вместо функции Грина для заданной области при граничных условиях $\frac{\partial \zeta}{\partial n} = 0$ можно взять функцию Грина для бесконечной области. В нашем случае её можно найти по общим правилам; она равна

$$p(x, y; x', y') = \frac{ikT}{4\gamma} H_0^{(1)} \left(i \sqrt{\frac{g\rho}{\gamma}} r \right),$$

где r —расстояние точек (x, y) и (x', y') , $H_0^{(1)}$ —функция Ганкеля. Функция $p(r)$ даёт воронкообразную форму поверхности жидкости в случае, когда в точке x', y' действует сосредоточенная вертикальная сила величины kT . Очевидно, флюктуации для разных участков поверхности не независимы между собой.

Интенсивность света, рассеянного поверхностью жидкости, даётся формулой, аналогичной (33,12). Поступая подобно тому, как в случае, разобранным выше, найдём, что эта интенсивность пропорциональна

$$\frac{\omega^4 kTs}{g\rho + s^2 \gamma},$$

*) Действительно, применяя преобразование Грина, получим:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{kT} \iint dx dy \left\{ \gamma \left[\frac{\partial \zeta}{\partial x} \frac{\partial \eta}{\partial x} + \frac{\partial \zeta}{\partial y} \frac{\partial \eta}{\partial y} \right] + g \rho \zeta \eta \right\} = \\ & = \frac{1}{kT} \iint dx dy \left\{ -\gamma \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \zeta}{\partial y^2} \right) \eta \right\} + \frac{1}{kT} \int ds \eta \frac{\partial \zeta}{\partial n} = \\ & = - \iint \eta L[\zeta] dx dy + \int \eta N(\zeta) ds. \end{aligned}$$

*) Л. Мандельштам, Ann. d. Phys., 41, 609 (1913).

причём так же, как и выше, s пропорционально ϕ и зависит от угла рассеяния. При обычных условиях первым членом в знаменателе можно пренебречь, и интенсивность поэтому пропорциональна второй, а не четвёртой степени ϕ .

В заключение заметим ещё, что деформационные флюктуации в твёрдом теле, именно сдвиги, возникающие в разных его точках, также статистически связаны между собой, и изложенные здесь методы могут быть с успехом применимы и к этому случаю.

ГЛАВА IV

ОСНОВЫ КВАНТОВОЙ СТАТИСТИКИ И ЕЁ ПРОСТЕЙШИЕ ПРИМЕНЕНИЯ

§ 35. Общие положения квантовой статистики равновесных состояний *)

Основные положения квантовой статистики основываются на представлениях квантовой механики. Им может быть придана формулировка, аналогичная формулировке основных положений классической статистики. Существенное отличие имеется, однако, в том, как в квантовой теории описывается и задаётся состояние системы. В классической статистике состояние системы определялось заданием всех координат и импульсов системы и нужно было найти выражение для вероятности определённого состояния. В квантовой же теории такое определение состояния системы невозможно, так как в силу «принципа неопределённости» невозможно точное одновременное задание и координат, и импульсов системы.

В квантовой теории возможны следующие постановки вопроса. Можно, во-первых, ставить вопрос о вероятности состояния системы, задаваемой определённой волновой функцией, которой соответствует некоторый возможный уровень энергии. Во-вторых, можно искать распределение вероятности для координат или распределение вероятности для импульсов системы. В-третьих, можно искать закон распре-

*) Мы не претендуем на то, чтобы дать (как это было сделано в классической статистике) логический ход идей, приводящий к формулировке основ квантовой статистики. Эта задача (и тому же ещё, на наш взгляд, вообще не разрешённая с достаточной ясностью) потребовала бы углубления в вопросы квантовой механики. Здесь даются только основные формулировки в наиболее удобном для приложений виде. Несколько более подробный разбор вопроса читатель найдёт, например, в книге П. И о р д а н а, Статистическая физика (рус. пер., Харьков, 1935 г.), стр. 19 и следующие.

деления для любой физической величины, зависящей от координат и импульсов, или для нескольких таких величин. Эта последняя постановка вопроса — самая общая, первые две — её частные случаи.

Будем рассматривать систему, помещённую в термостат, и дадим для такой системы выражение вероятности её состояния при термодинамическом равновесии.

Займёмся сначала первым из только что поставленных вопросов. Мы будем предполагать, что энергия нашей системы может принимать дискретный ряд возможных значений $E_0, E_1, E_2, E_3, \dots$. Каждому из них соответствует определённое состояние системы, описываемое определённой волновой функцией. Мы предполагаем, что значения энергии образуют дискретный ряд потому, что в термодинамике мы рассматриваем ограниченные в пространстве системы, а для таких систем это действительно имеет место.

Предположим сначала, что каждому возможному значению энергии соответствует только одно состояние, описываемое одной волновой функцией. Другими словами, мы считаем, что каждый из уровней энергии — однократный или невырожденный. Тогда вероятность состояния с энергией E_s для системы, помещённой в термостат (и, следовательно, неволированной), даётся выражением

$$W_s = e^{\frac{\psi - E_s}{\theta}}, \quad (35,1)$$

причём ψ находится из условия нормирования

$$\sum_{s=0}^{\infty} W_s = e^{\frac{\psi}{\theta}} \sum_{s=0}^{\infty} e^{-\frac{E_s}{\theta}} = 1. \quad (35,2)$$

Вероятность состояния в случае, когда уровни энергии — кратные (т. е. определённому значению энергии соответствует несколько состояний системы, несколько независимых волновых функций), может быть отсюда получена, если предположить, что кратность получилась в результате слияния нескольких различных уровней. Вероятность такого кратного состояния равна сумме вероятностей слившихся простых состояний, так что если кратность уровня энергии E_s равна Ω_s , то его вероятность будет

$$W_s = e^{\frac{\psi - E_s}{\theta}} \Omega_s, \quad (35,3)$$

причём ψ находится из условия $\sum e^{\frac{\psi - E_s}{\theta}} \Omega_s = 1$. Выражение

(35,3) в квантовой статистике заменяет классическое выражение

$$dW(E) = e^{-\frac{E-E_s}{\theta}} \Omega(E) dE$$

и позволяет решать те же вопросы, что и последнее, в частности, находить средние значения всех величин, имеющих определённые значения в каждом из состояний E_0, E_1, E_2, \dots , например, среднее значение энергии системы.

Закон распределения вероятности для координат мы получим, если примем во внимание известные положения квантовой механики. Если система находится в состоянии, которому соответствует волновая функция $\psi_s(q) = \psi_s(q_1, q_2, \dots, q_n)$, где энергия имеет точно определённое значение E_s , то вероятность координат в пределах $q_i, q_i + dq_i$ равна

$$w_s(q) dq = \psi_s^*(q) \psi_s(q) dq;$$

здесь q обозначает совокупность всех координат q_1, q_2, \dots, q_n , а $dq = dq_1 dq_2 \dots dq_n$.

В более же общем случае, когда состояние с волновой функцией $\psi_s(q)$ имеет некоторую вероятность W_s (а именно, этот случай и осуществляется для системы в термостате); вероятность данных значений координат системы равна

$$w(q) dq = \sum_{s=0}^{\infty} W_s w_s(q) dq = \sum_{s=0}^{\infty} W_s \psi_s^*(q) \psi_s(q) dq.$$

В нашем случае вероятности w_s имеют значение (35,4). Поэтому мы получаем закон распределения по координатам для системы в термостате в виде

$$\begin{aligned} w(q) dq &= \sum_{s=0}^{\infty} W_s w_s(q) dq = \\ &= \sum_{s=0}^{\infty} W_s \psi_s^*(q) \psi_s(q) dq = \sum_{s=0}^{\infty} e^{-\frac{E_s - E_s}{\theta}} \psi_s^*(q) \psi_s(q) dq. \end{aligned} \quad (35,4)$$

Наиболее общая задача — нахождение средних значений (а также закона распределения вероятности) для любой физической величины — также может быть теперь решена, если воспользоваться известными положениями волновой механики. Как известно, в квантовой механике всякой физической величине

соответствует оператор. В простейших случаях этот оператор находится так, что в классическом выражении этой величины через координаты и импульсы, т. е. в функции $F(q, p)$, p заменяется на $\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q}$, где \hbar обозначает постоянную Планка, делённую на 2π , $\hbar = 1,04 \cdot 10^{-27}$ эрг. сек. Среднее значение некоторой физической величины, которой соответствует оператор F , в состоянии с волновой функцией ψ_s (как это принимает квантовая механика) равно

$$F_{ss} = \int \psi_s^*(q) F \psi_s(q) dq,$$

где $F \psi_s(q)$ обозначает результат действия оператора F на функцию $\psi_s(q)$.

Интегрирование распространено здесь по всем возможным значениям координат системы. Эта формула даёт «условное среднее» при заданном состоянии s . Учитывая, что вероятность W_s этого состояния даётся каноническим выражением (35,1); для среднего значения величины F для системы в термостате получим:

$$F = \sum_{s=0}^{\infty} W_s F_{ss} = \sum_{s=0}^{\infty} e^{-\frac{E_s - E_s}{\theta}} F_{ss}. \quad (35,5)$$

Поскольку эта формула справедлива для любого оператора, то, в частности, она справедлива и для любой степени F , поэтому из неё может быть получено и выражение для распределения вероятности любой физической величины, в том числе для импульсов.

Действительно, вероятность того, что значение некоторой величины L лежит в пределах L' и $L' + dL'$, равна среднему от $F = f(L)$, причём $f(L) = 1$, если $L' < L < L' + dL'$, и $f(L) = 0$, если L лежит вне этого интервала. Точно так же из (35,5) может быть получен закон распределения для любого числа коммутирующих между собой величин.

Как вытекает из изложенного, «система в термостате» не может быть охарактеризована одной определённой волновой функцией, которая позволяла бы находить все относящиеся к этой системе средние значения. Такая система не представляет собой «чистый случай» в квантовомеханическом смысле этого термина, а представляет собой «смесь». Как всегда в подобных случаях в квантовой механике, такая система может быть охарактеризована «статистическим оператором». Для нашего случая таким

статистическим оператором является оператор $R = e^{-\frac{H - E_s}{\theta}}$, где H — оператор Гамильтона. С помощью этого оператора средние значения любой величины, которой соответствует оператор F , могут быть найдены, как диагональная сумма (Spur) произведения операторов R и F , по формуле

$$\bar{F} = \text{Spur}(RF) = \sum_{st} R_{st} F_{ts}.$$

Найдём величину Spur (RF) . Функции $\psi_s(q)$ — собственные функции оператора Гамильтона H , значит, и оператора $R = e^{\frac{\Psi-H}{\Theta}}$, так что

$$e^{\frac{\Psi-H}{\Theta}} \psi_s(q) = e^{\frac{\Psi-E_s}{\Theta}} \psi_s(q).$$

Поэтому матричные элементы R равны

$$R_{st} = \int \psi_s^* e^{\frac{\Psi-H}{\Theta}} \psi_t dq = \int \psi_s^* e^{\frac{\Psi-E_s}{\Theta}} \psi_t dq = \delta_{st} e^{\frac{\Psi-E_s}{\Theta}},$$

так что в этой системе осей матрица R_{st} диагональная. Применяя правила умножения матриц, находим

$$(RF)_{st} = \sum_i R_{si} F_{it} = e^{\frac{\Psi-E_s}{\Theta}} F_{st},$$

$$\bar{F} = \sum_{st} R_{st} F_{ts} = \sum_s e^{\frac{\Psi-E_s}{\Theta}} F_{ss},$$

т. е. формулу (35,5).

§ 36. Термодинамические функции

Так же, как в классической статистике, средние, взятые с помощью канонического распределения, дают (для «системы в термостате») значения физических величин, относящиеся к термодинамическому равновесию. Эти средние в конечном счёте должны быть интерпретированы как средние по времени. Так же, как в классическом каноническом распределении, в квантовой статистике величины Θ и Ψ попрежнему имеют смысл: Θ — абсолютной температуры, а Ψ — свободной энергии. Легко убедиться прежде всего, что рассуждения, приведённые в § 11 и показывающие, что Θ — температурный параметр, могут быть перенесены и в квантовую статистику. Легко увидеть также, что вывод формулы для средней энергии § 11 остаётся в силе, если заменить там интегрирование суммированием. Действительно,

$$\bar{E} = \sum_s E_s e^{\frac{\Psi-E_s}{\Theta}} = e^{\frac{\Psi}{\Theta}} \Theta^2 \frac{\partial}{\partial \Theta} \sum_s e^{-\frac{E_s}{\Theta}},$$

а так как согласно (35,2) $\sum_s e^{-\frac{E_s}{\Theta}} = e^{-\frac{\Psi}{\Theta}}$, то получаем:

$$\bar{E} = e^{\frac{\Psi}{\Theta}} \Theta^2 \frac{\partial}{\partial \Theta} e^{-\frac{\Psi}{\Theta}} = \Psi - \Theta \frac{\partial \Psi}{\partial \Theta}. \quad (36,1)$$

Это — уравнение Гельмгольца-Гиббса.

Оператор Гамильтона нашей системы H зависит от внешних параметров a_1, a_2, \dots , так как от них зависит потенциальная энергия системы. При этом a_k определяют положение внешних тел и рассматриваются, как числа (а не как операторы). Таким образом, состояние внешних тел описывается классически. Собственные функции ψ_s и собственные значения энергии E_s зависят от параметров a_1, a_2, \dots .

Обобщённая внешняя сила в направлении параметра a_k равна

$$A_k = -\frac{\partial U}{\partial a_k} = -\frac{\partial H}{\partial a_k}$$

(так как от a_i зависит только потенциальная энергия, то в « q -представлении», которым мы здесь пользуемся, это не оператор, а число — функция q и a_i). Среднее значение внешней силы найдём, пользуясь общей формулой (35,5); оно равно

$$\bar{A}_k = \sum_s e^{\frac{\Psi-E_s}{\Theta}} (A_k)_{ss} = -\sum_s e^{\frac{\Psi-E_s}{\Theta}} \int \psi_s^*(q) \frac{\partial H}{\partial a_k} \psi_s(q) dq.$$

Мы покажем ниже, что

$$\int \psi_s^*(q) \frac{\partial H}{\partial a_k} \psi_s(q) dq = \frac{\partial E_s}{\partial a_k}, \quad (36,2)$$

теперь же примем справедливость этого и тогда совершенно тем же путём, как в § 11, было доказано равенство

$$\bar{A}_k = -\frac{\partial \Psi}{\partial a_k},$$

получим:

$$\begin{aligned} \bar{A}_k &= -\sum_s e^{\frac{\Psi-E_s}{\Theta}} \int \psi_s^*(q) \frac{\partial H}{\partial a_k} \psi_s(q) dq = \\ &= -\sum_s e^{\frac{\Psi-E_s}{\Theta}} \frac{\partial E_s}{\partial a_k} = -\frac{\partial \Psi}{\partial a_k}. \end{aligned} \quad (36,3)$$

Из равенств же (36,1) и (36,3), как было показано в § 11, вытекают основные термодинамические уравнения.

Остаётся доказать равенство (36,2). Волновые функции $\psi_s(q)$ удовлетворяют уравнению Шредингера

$$H\psi_s = E_s\psi_s. \quad (36,4)$$

Оператор H зависит от a_1, a_2, \dots , поэтому от a_1, a_2, \dots зависят его собственные функции ψ_s и собственные значения E_s . Дифференцируя (36,4) по a_k , получаем поэтому:

$$\frac{\partial H}{\partial a_k} \psi_s = -H \frac{\partial \psi_s}{\partial a_k} + \frac{\partial E_s}{\partial a_k} \psi_s + E_s \frac{\partial \psi_s}{\partial a_k}.$$

Умножая это равенство на ψ_s^* и интегрируя по пространству координат, получим:

$$\int \psi_s^* \frac{\partial H}{\partial a_k} \psi_s dq = - \int \psi_s^* H \frac{\partial \psi_s}{\partial a_k} dq + \frac{\partial E_s}{\partial a_k} + E_s \int \psi_s^* \frac{\partial \psi_s}{\partial a_k} dq. \quad (36,5)$$

Оператор H — самосопряжённый, поэтому для любых двух функций $\varphi(q)$ и $\chi(q)$ имеем:

$$\int \varphi H \chi dq = \int \chi H \varphi dq.$$

Полагая $\varphi = \psi_s^*$, $\chi = \frac{\partial \psi_s}{\partial a_k}$, получаем отсюда, пользуясь уравнением (36,4):

$$\int \psi_s^* H \frac{\partial \psi_s}{\partial a_k} dq = \int \frac{\partial \psi_s}{\partial a_k} H \psi_s^* dq = E_s \int \frac{\partial \psi_s}{\partial a_k} \psi_s^* dq.$$

Подставляя это равенство в (36,5), получим:

$$\int \psi_s^* \frac{\partial H}{\partial a_k} \psi_s dq = \frac{\partial E_s}{\partial a_k},$$

и равенство (36,2) доказано.

Подобно тому, как в классической статистике нахождение свободной энергии сводилось к вычислению интеграла состояний, в квантовой оно сводится к вычислению «суммы состояний», равной

$$Z = \sum_s e^{-\frac{E_s}{\Theta}},$$

или, для случая, когда уровни энергии — кратные, равной

$$Z = \sum_s e^{-\frac{E_s}{\Theta}} \Omega_s.$$

Свободная энергия связана с суммой состояний, как это вытекает из (35,2), соотношением

$$\Psi = -\Theta \ln Z.$$

§ 37. Применение квантовой статистики к осциллятору. Формула Планка для его средней энергии

Применим квантовую статистику к гармоническому осциллятору, т. е. к системе, оператор Гамильтона которой имеет вид

$$H = \frac{1}{2} (p^2 + \omega^2 q^2); \quad p = \frac{h}{i} \frac{\partial}{\partial q}.$$

Вычислим прежде всего среднюю энергию осциллятора. Как показывает квантовая механика¹⁾, энергия такой системы может иметь значения

$$E_s = \left(s + \frac{1}{2}\right) h\omega, \quad s = 0, 1, 2, \dots \quad (37,1)$$

Все состояния, соответствующие этим возможным энергиям, однократны.

Предположим, что наш осциллятор представляет собой часть системы температуры Θ . Взаимодействие осциллятора с остальными частями системы достаточно мало (см. § 10). Тогда вероятность той или иной энергии осциллятора даётся каноническим выражением (35,1), так что вероятность s -го состояния равна

$$W_s = e^{-\frac{E_s - E_0}{\Theta}} = e^{-\frac{E_s - (s + \frac{1}{2})h\omega}{\Theta}}.$$

Средняя энергия \bar{E} равна

$$\bar{E} = \sum_{s=0}^{\infty} W_s E_s = \sum_{s=0}^{\infty} e^{-\frac{E_s}{\Theta}} E_s.$$

Для её вычисления, как обычно, удобнее всего вычислить сначала сумму состояний

$$Z = \sum_{s=0}^{\infty} e^{-\frac{E_s}{\Theta}}.$$

Применяя теперь общее соотношение (37,1), получим:

$$\bar{E} = \Psi - \Theta \frac{\partial \Psi}{\partial \Theta} = \Theta^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial \Theta}. \quad (37,2)$$

Для осциллятора [согласно равенству (37,1)] сумма состояний равна

$$Z = \sum_{s=0}^{\infty} e^{-\frac{E_s}{\Theta}} = \sum_{s=0}^{\infty} e^{-\frac{h\omega}{\Theta} (s + \frac{1}{2})} = e^{-\frac{h\omega}{2\Theta}} \sum_{s=0}^{\infty} e^{-\frac{sh\omega}{\Theta}}.$$

¹⁾ См., например, Л. Д. Бройль, Введение в волновую механику, Харьков, 1934, стр. 219, или В. Фок, Начала квантовой механики, Ленинград, 1932, стр. 68.

Ряд, входящий в это выражение, представляет собой геометрическую прогрессию с знаменателем $e^{-\frac{h\omega}{\Theta}}$, сумма его — $\frac{1}{1 - e^{-\frac{h\omega}{\Theta}}}$, поэтому

$$Z = \frac{e^{-\frac{h\omega}{2\Theta}}}{1 - e^{-\frac{h\omega}{\Theta}}}$$

$$\ln Z = \frac{h\omega}{2\Theta} - \ln(1 - e^{-\frac{h\omega}{\Theta}}).$$

Дифференцируя и умножая на Θ^2 , имеем:

$$\bar{E} = \Theta^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial \Theta} = \frac{h\omega}{2} + \frac{h\omega}{e^{\frac{h\omega}{\Theta}} - 1}. \quad (37,3)$$

Это — выражение Планка для средней энергии осциллятора. Основное отличие от классического значения для средней энергии осциллятора, равной $\Theta = kT$, состоит в том, что средняя энергия осциллятора в квантовой теории зависит от его собственной частоты. Рассматривая систему, энергию которой можно представить, как сумму энергии осцилляторов (например, твёрдое тело, излучение), мы видим на этом примере, что в квантовой теории закон равномерного распределения по степеням свободы не имеет места: средняя энергия отдельного нормального колебания зависит от его частоты. Отсюда вытекает также, что в квантовой теории температура, вообще говоря, не представляет собой универсальную меру средней кинетической энергии, как это имеет место с точки зрения классической статистики.

Связь между средней кинетической энергией \bar{K} и температурой различна для разных систем, например, для осциллятора K зависит от частоты

$$\bar{K} = \frac{1}{2} \bar{E} = \frac{1}{2} \left(\frac{h\omega}{2} + \frac{h\omega}{e^{\frac{h\omega}{\Theta}} - 1} \right).$$

Член $\frac{h\omega}{2}$ в выражении для E даёт «нулевую энергию» осциллятора, остающуюся при температуре абсолютного нуля.

Зависимость средней энергии от температуры дана на черт. 12. Пунктирная прямая даёт зависимость по классической теории согласно закону равномерного распределения энергии.

При малых температурах или больших частотах, когда $\frac{h\omega}{\Theta}$ очень велико, в (37,3) в знаменателе единицей можно пренебречь по сравнению с показательной функцией, тогда получаем приближённое выражение:

$$\bar{E} = \frac{h\omega}{2} + h\omega e^{-\frac{h\omega}{\Theta}}. \quad (37,4)$$

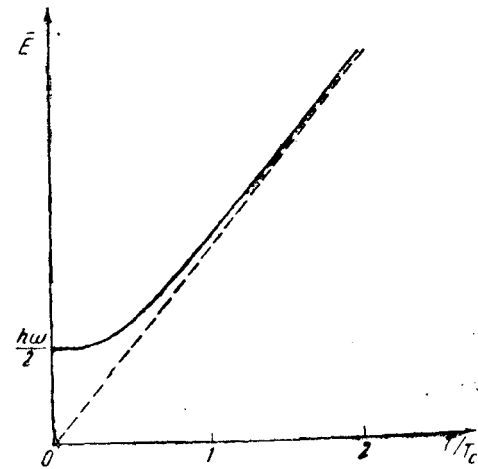
При высоких температурах, когда $\frac{h\omega}{\Theta}$ мало, показательную функцию можно разложить в степенной ряд. В результате имеем:

$$\bar{E} = \frac{h\omega}{2} + \frac{h\omega}{\Theta} + \frac{1}{2!} \left(\frac{h\omega}{\Theta} \right)^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{h\omega}{\Theta} \right)^3 = \Theta \left(1 + \frac{(h\omega)^2}{(2\Theta)^2} \right) \dots, \quad (37,5)$$

так что, с точностью до члена порядка $\Theta \left(\frac{h\omega}{\Theta} \right)^2$, $\bar{E} = \Theta$, т. е. при высоких температурах (или малых частотах; вообще, при малом $\frac{h\omega}{\Theta}$) мы имеем классическую величину средней энергии.

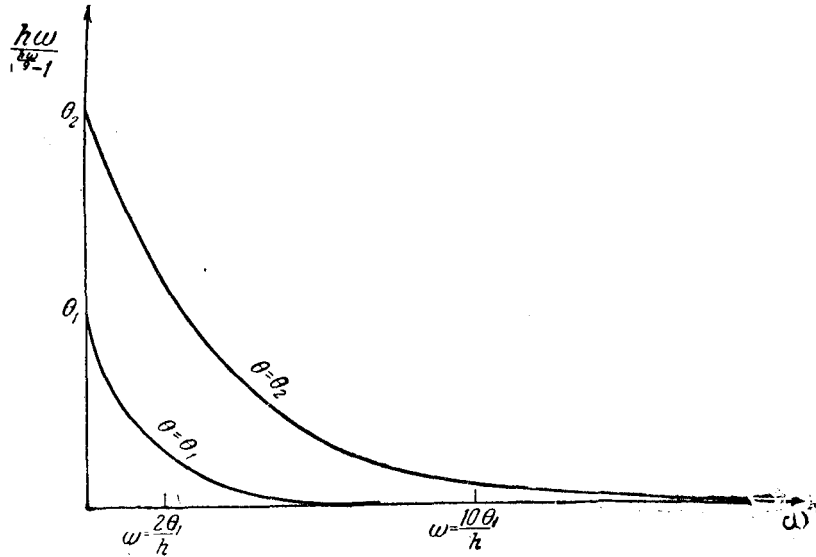
Зависимость энергии от частоты (при данной температуре) легко получить, исходя из только что сказанного. Зависимость члена $\frac{h\omega}{e^{\frac{h\omega}{\Theta}} - 1}$ от ω изображена на черт. 13 для двух температур Θ_1 и Θ_2 , причём $\Theta_2 > \Theta_1$.

При больших частотах это, зависящее от температуры, слагаемое в выражении E стремится к нулю. Последнее обстоя-



Черт. 12. Зависимость средней энергии осциллятора от температуры по квантовой (сплошная кривая) и классической (пунктир) теориям.

тельство устраняет затруднение классической теории (указанное в § 17), связанное с разрывом величины энергии (и теплоёмкости) при переходе от очень жёсткой связи в системе к связи абсолютно жёсткой. Очень жёсткой связи соответствует большая частота, неограниченно возрастающая вместе с возрастанием жёсткости этой связи. Вместе с возрастанием частоты, по квантовой теории, убывает и зависящая от температуры



Черт. 13. Зависимость энергии осциллятора от частоты при данных температурах ($\theta_1, \theta_2 = 2\theta_1$).

часть энергии и теплоёмкость. Поэтому для вопросов теплоёмкости нормальные колебания очень высокой частоты роли не играют. Здесь переход к абсолютно жёсткой связи непрерывен.

Найдём ещё для осциллятора, находящегося при определённой температуре, выражение для вероятности определённого значения его координаты. Для этого воспользуемся формулой (35,4). Как известно, нормированные собственные функции осциллятора такие:

$$\psi_s(q) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}} \frac{H_s(x) e^{-\frac{1}{2}x^2}}{2^s \sqrt{s!}}, \quad x = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} q, \quad (37,6)$$

где $H_s(x)$ — полиномы Эрмита.

Плотность вероятности поэтому согласно (37,4) равна

$$w(q) = \frac{1}{Z} \sum_{s=0}^{\infty} e^{-\frac{Es}{\Theta}} |\psi_s|^2 = \frac{1}{Z} \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{h\omega}{2\Theta} - x^2} \sum_{s=0}^{\infty} \frac{e^{-\frac{h\omega s}{\Theta}} [H_s(x)]^2}{2^s s!} =$$

$$= \frac{1}{Z} \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{h\omega}{2\Theta} - x^2} \sum_{s=0}^{\infty} t^s \frac{[H_s(x)]^2}{s!},$$

где $t = \frac{1}{2} e^{-\frac{h\omega}{\Theta}}$, а Z — сумма состояний. Этот ряд может быть просуммирован. Для этого нужно воспользоваться формулой *)

$$\sum_{s=0}^{\infty} \frac{t^s [H_s(x)]^2}{s!} = \frac{1}{\sqrt{1-4t^2}} e^{\frac{4t}{1+2t} x^2}, \quad (37,7)$$

*) Эту формулу можно вывести следующим путём. Как известно (см. Р. Курант, Д. Гильберт, Методы математической физики, ч. I, гл. II, § 9, стр. 84, русск. изд., 1933 г.), полиномы Эрмита могут быть определены с помощью образующей функции

$$e^{-u^2+2ux} = \sum_{s=0}^{\infty} \frac{u^s H_s(x)}{s!}, \quad (a)$$

причём

$$H_s(x) = (-1)^s e^{x^2} \frac{d^s e^{-x^2}}{dx^s}. \quad (b)$$

Пользуясь тождеством

$$e^{-x^2} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i2xy - v^2} dy \quad (c)$$

и применяя (b), находим:

$$H_s(x) = \frac{(-1)^s e^{x^2}}{\sqrt{\pi}} \frac{d^s}{dx^s} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i2yx - v^2} dy = \frac{(-2i)^s}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} y^s e^{x^2 + 2iyx^2 - v^2} dy. \quad (d)$$

Заменяя один из множителей в $[H_s(x)]^2 = H_s(x) H_s(x)$ (37,7) выражением (d), получим:

$$\sum_{s=0}^{\infty} \frac{t^s [H_s(x)]^2}{s!} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{x^2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i2yx - v^2} \sum_{s=0}^{\infty} \frac{(-2iyt)^s H_s(x)}{s!} dy.$$

Применив теперь к сумме под интегралом формулу (a) и положив $u = -2iyt$, получим:

$$\sum_{s=0}^{\infty} \frac{t^s [H_s(x)]^2}{s!} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{x^2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(1-4t^2)(y^2 - \frac{i2yx}{1+2t})} dy = \frac{1}{\sqrt{1-4t^2}} e^{\frac{4tx^2}{1+2t}},$$

то есть (37,7).

$$t = \frac{1}{2} e^{-\frac{h\omega}{2}}$$

Применяя это равенство, находим:

$$\omega(q) = \frac{1}{Z} \left(\frac{m\omega}{h} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{h\omega}{2\Theta}} e^{-x^2 \text{Tgh} \frac{h\omega}{2\Theta}} (1 - e^{-\frac{h\omega}{\Theta}})^{-\frac{1}{2}}$$

Подставляя Z и заменяя x на q , получаем:

$$\omega(q) = \sqrt{\frac{m\omega}{h\pi} \text{Tgh} \frac{h\omega}{2\Theta}} e^{-\frac{m\omega}{h} q^2 \text{Tgh} \frac{h\omega}{2\Theta}} \quad (37,8)$$

Это так называемая формула Блоха. Она заменяет в квантовой теории классическую формулу

$$\omega(q) = \sqrt{\frac{m\omega^2}{2\pi\Theta}} e^{-\frac{m\omega^2 q^2}{2\Theta}}$$

Мы видим, что и в квантовом случае получается распределение Гаусса так же, как в классической статистике. Дисперсия распределения может быть проще найдена из условия

$$\bar{E} = \frac{1}{2} (\bar{p}^2 + \omega^2 \bar{q}^2) = \omega^2 \bar{q}^2,$$

поскольку в квантовой механике, так же как в классической, средняя кинетическая и средняя потенциальная энергии осциллятора равны; отсюда имеем:

$$\bar{q}^2 = \frac{h}{\omega} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\frac{h\omega}{\Theta}} - 1} \right) \quad (37,9)$$

Формула Блоха (37,8) и представляет собой распределение Гаусса с дисперсией (37,9).

Заметим, что если мы имеем не осциллятор с одной степенью свободы, а квазиупругую систему с любым числом степеней свободы, то распределение координат для неё также гауссово. Действительно, введём нормальные координаты. Нормальные координаты являются статистически независимыми между собой, и вероятность будет равна произведению выражений (37,8), относящихся ко всем нормальным координатам, то-есть распределение Гаусса. Переходя к первоначальным координатам путём линейного преобразования, мы получим для этих координат также распределение Гаусса, но эти координаты уже, конечно, не будут статистически независимы между собой. Их средние квадраты и средние произведения могут быть получены путём, аналогичным только что изложенному для осциллятора, и, таким образом, закон распределения полностью определён.

§ 38. Теплоёмкость двухатомных газов

Мы видели в § 37, что квантовая теория в случае осциллятора устраняет те принципиальные затруднения, которые возникали в классической теории теплоёмкости. Мы можем также дать общий ответ на вопрос о том, какие степени свободы существенны для вопроса о теплоёмкости, какие — нет и могут быть заменены «жесткой связью». Именно, если для данной степени свободы наименьшая возможная энергия равна E_0 , а следующий возможный уровень энергии E_1 , то вероятность состояния E_1 равна

$$e^{-\frac{E_1 - E_0}{\Theta}} = \frac{e^{-\frac{E_1}{\Theta}}}{e^{-\frac{E_0}{\Theta}} + e^{-\frac{E_1}{\Theta}} + \dots} < e^{-\frac{E_1 - E_0}{\Theta}}$$

Поэтому, если $E_1 - E_0$ очень велико по сравнению с $\Theta = kT$, то вероятность всех «возбуждённых» состояний E_s (при $s \geq 1$) будет очень мала. Значит, при этом условии система практически находится в наименьшем энергетическом состоянии, средняя энергия её равна E_0 и не зависит от температуры; соответствующая теплоёмкость будет равна нулю.

Если величину $\frac{E_1 - E_0}{k}$ обозначить через T_c («характеристическая температура»), то условием исчезновения теплоёмкости будет $T \ll T_c$.

Применение квантовой теории к вопросу о теплоёмкости газов с двухатомными и многоатомными молекулами позволяет во всех деталях объяснить как величину их теплоёмкости, так и её зависимость от температуры.

Мы разберём здесь вопрос о теплоёмкости двухатомных газов. Молекулу двухатомного газа нужно представлять себе, как два твёрдых атома, связанных между собой так, что расстояние между ними может меняться очень мало. Каждый из атомов можно рассматривать, как абсолютно жёсткий, и его положение отождествлять с положением ядер, потому что энергия возбуждения атома $E_1 - E_0$ очень велика (порядка 10^{-12} эрг), так что наличие движений электронов в атомах сказывается лишь начиная с температур порядка

$$\frac{10^{-12}}{k} = \frac{10^{-12}}{1,4 \cdot 10^{-16}} \approx 10\,000^{\circ} *).$$

* Если энергия возбуждения $E_1 - E_0$ выражена в электрон-вольтах, то

$$T_c = \frac{E_1 - E_0}{k} = 1,2 \cdot 10^4 (E_1 - E_0) \approx 10\,000 (E_1 - E_0).$$

Мы видели в § 17, что в промежутке температур от десятков градусов шкалы Кельвина до сотен градусов правильная величина теплоёмкости для двухатомных газов получается, если двухатомная молекула рассматривается, как система с пятью степенями свободы, как две жёстко связанные материальные точки. При этом учитывается поступательное движение молекулы и вращение вокруг двух осей, но не учитывается вращение вокруг оси симметрии и колебание ядер. Мы видели также, что при высоких температурах (порядка 1000°) теплоёмкость растёт и имеет значение большее, чем то, которое соответствует этой модели по классической теории. Для водорода обнаружено, кроме того, при пониженных температурах (начиная с 300° К) падение теплоёмкости, которая при 50 К падает до 3 кал/град, то-есть до значения, соответствующего одноатомным газам. Все эти факты объясняются квантовой теоремой.

Мы должны рассматривать поступательное движение, вращение молекулы и колебание ядер атомов. В приближении, годном для не слишком высоких температур, эти движения можно рассматривать независимо одно от другого и считать, что энергия складывается из поступательной, вращательной и энергии колебаний ядер. Соответственно этому средняя энергия \bar{E} и теплоёмкость C_v будет складываться из трёх членов, т. е.

$$\bar{E} = \bar{E}_{tr} + \bar{E}_{rot} + \bar{E}_{vib}, \quad (38,1)$$

$$C_v = C_{tr} + C_{rot} + C_{vib}. \quad (38,2)$$

Для энергии поступательного движения молекул квантовая теория в нашем случае не даёт ничего нового по сравнению с классической; таким образом, средняя энергия одной молекулы равна

$$\bar{E}_{tr} = \frac{3}{2} kT, \quad (38,3)$$

а соответствующая теплоёмкость граммoleкулы будет

$$C_{tr} = \frac{3}{2} Nk = \frac{3}{2} R \approx 3 \frac{\text{кал}}{\text{град}}. \quad (38,4)$$

Колебания ядер в молекуле можно считать малыми и рассматривать их, как гармонические (это верно вплоть до температур в несколько тысяч градусов). Средняя энергия колебаний выражается формулой Планка, так что для одной молекулы она равна

$$E_{vib} = \frac{h\omega}{2} + \frac{h\omega}{e^{kT} - 1}, \quad (38,5)$$

а теплоёмкость граммoleкулы

$$C_{vib} = N \frac{\partial \bar{E}_{vib}}{\partial T} = \frac{N (h\omega)^2 e^{\frac{h\omega}{kT}}}{kT^2 (e^{\frac{h\omega}{kT}} - 1)^2}, \quad (38,6)$$

где ω — собственная частота колебаний. Эта частота может быть определена, если известен спектр излучения (или поглощения) для данного газа. Для молекул, состоящих из ионов разного знака, колебания которых поэтому сопровождаются изменением электрического момента молекулы и, значит, сопровождаются излучением света, эта частота проявляется как частота одной из линий излучения. Для молекул, состоящих из одинаковых атомов, частота ω хотя сама по себе не проявляется, как частота линий излучения, но может быть найдена из анализа спектров молекул. Эти частоты молекул лежат в инфракрасной области спектра. Например, для HCl частота собственных колебаний атомов в молекуле равна $\frac{\omega}{2\pi} = 0,875 \cdot 10^{14} \text{ сек}^{-1}$; ей соответствует линия в инфракрасном спектре при $\lambda = 3,42 \mu$. Поэтому для HCl $T_{vib} = \frac{h\omega}{k} = \frac{1,04 \cdot 10^{-27} \cdot 2\pi \cdot 0,875 \cdot 10^{14}}{1,37 \cdot 10^{-16}} = 4200^\circ \text{ К}$. Для H_2 $T_{vib} = 6100^\circ \text{ К}$; для O_2 $T_{vib} = 2240^\circ \text{ К}$. Величина $T_{vib} = \frac{h\omega}{k}$ может быть названа характеристической температурой для энергии колебаний. Если $T \gg T_{vib}$, можно пользоваться классической формулой; наоборот, при $T \ll T_{vib}$ теплоёмкость C_{vib} исчезающе мала. Приведённые числа показывают, что для этих газов T_{vib} порядка тысяч градусов, а значит, при комнатной температуре и ниже её энергия колебаний этих молекул и соответствующая ей теплоёмкость очень малы и могут вообще не учитываться, например, для O_2 при 300° К $C_{vib} \sim 0,05 \frac{\text{кал}}{\text{град}}$. Эта часть энергии становится заметной только при более высоких температурах, и ростом её объясняется увеличение теплоёмкости при высоких температурах.

Рассмотрим, наконец, энергию вращения молекулы. При этом мы, вычисляя энергию вращения, будем считать молекулу абсолютно жёсткой. Наша молекула представляет собой тогда симметричный ротор. Момент инерции её относительно оси, перпендикулярной к оси симметрии, в согласии с нашей моделью принимаем равным нулю. Как показывает квантовая механика, энергия вращения такой системы может иметь значения:

$$E_j^{\text{rot}} = \frac{h^2}{2A} j(j+1), \quad j=0, 1, 2, \dots \quad (38,7)$$

При этом состоянии, соответствующее определённому j , — кратное; кратность его равна $\Omega_j = 2j + 1$.

Заметим, что если бы мы не считали момент инерции вокруг оси симметрии равным нулю, а считали бы, что он отличен от нуля и равен B , то вместо (38,7) мы имели бы формулу

$$E_{jl}^{\text{rot}} = \frac{1}{2} h^2 \left\{ \frac{j(j+1)}{A} + \left(\frac{1}{B} - \frac{1}{A} \right) l^2 \right\},$$

где j и l — целые числа, причём

$$j = 0, 1, 2, \dots \text{ и } -j \leq l \leq j.$$

Эта формула показывает, что при очень малом моменте инерции B разность уровней между энергией, соответствующей $l=0$ и $l=1$, очень велика. Поэтому в согласии с сказанным выше вращение вокруг оси симметрии можно не учитывать, считая, что молекула всегда находится в состоянии $l=0$, то-есть пользоваться формулой (38,7), иначе говоря, этим оправдывается наше допущение, что $B=0$.

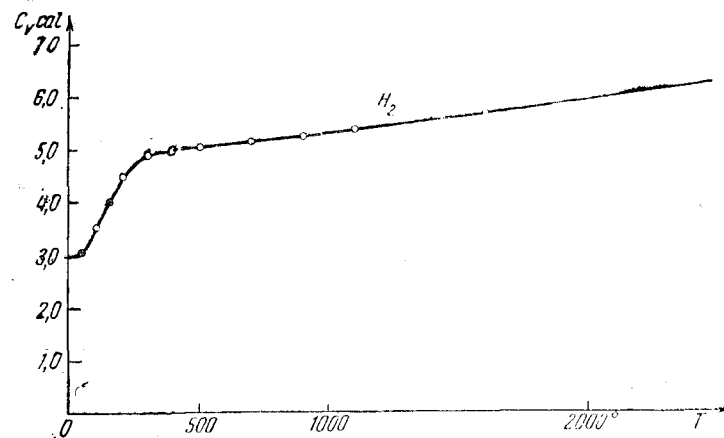
Из квантовой теории вытекает точно так же, что «вращательная теплоёмкость» при низких температурах должна быть очень мала. Действительно, разница первого и нулевого уровней энергии составляет $\frac{h^2}{2A}$. Соответствующая вращению харак-

теристическая температура равна поэтому $T_{\text{rot}} = \frac{h^2}{2A k}$. Момент инерции водорода равен $A = 0,47 \cdot 10^{-40} \text{ гсм}^2$. Отсюда для молекулы H_2 получаем $T_{\text{rot}} \approx 86^\circ \text{ К}$. Для других газов, даже состоящих из лёгких атомов азота, кислорода, фтора, момент инерции в десятки раз больше, а T_{rot} в десятки раз меньше, чем у водорода. Этим объясняется понижение теплоёмкости, наблюдаемое у водорода при более высоких температурах, чем у других газов, которое поэтому подробно изучено экспериментально. При высоких температурах $T \gg T_{\text{rot}}$, как легко убедиться путём приближённого вычисления статистической суммы, квантовая теория здесь приводит к результатам, совпадающим с результатами классической теории.

На черт. 14 изображён ход теплоёмкости водорода. Кружки — экспериментальные данные разных исследователей, сплошная линия — сглаженные результаты эксперимента.

Нужно отметить, что теория вращательной теплоёмкости в изложенном виде относится в сущности только к молекулам, состоящим из разных атомов. Для молекул, состоящих из одинаковых атомов, например, для водорода, для полного решения вопроса необходимо учесть принцип Паули (§ 45 — 46). Учёт

его для водорода приводит к выводу, что молекулярный водород представляет собой смесь молекул водорода двух сортов: «ортоводорода» и «параводорода», отличающихся один от другого взаимной ориентировкой спина ядер. Только после учёта этого обстоятельства удалось получить полное количественное согласие для теплоёмкости водорода при низких температурах с опытом. Удалось также обнаружить влияние на теплоёмкость катализаторов, ускоряющих переход водорода из орто- в пара-



Черт. 14. Теплоёмкость газообразного водорода в зависимости от температуры.

состояние (и обратно) и ускоряющих установление равновесия между ними, которое без наличия катализаторов происходит чрезвычайно медленно.

В связи с разделением теплоёмкости на «поступательную», «вращательную» и «колебательную» нужно иметь в виду, что экспериментально при всех измерениях, относящихся к равновесному состоянию (например, калориметрических), конечно, всегда измеряется их сумма. Разделить её на эти слагаемые возможно, только зная зависимость теплоёмкости от температуры, на основании теоретического анализа результатов, как это мы делали выше. Разделение теплоёмкости на эти слагаемые возможно только приближённо. Точная теория, количественно объясняющая все детали хода кривой, учитывает, например, изменения момента инерции, вызванного колебаниями.

При измерениях, относящихся не к равновесию, возможно, однако, отделить теплоёмкость, связанную с колебаниями,

от вращательной и поступательной. Это относится к определению теплоёмкости из скорости звука в газе. Как известно, скорость звука в газе равна

$$\sqrt{\frac{p}{\rho} \frac{C_p}{C_v}} = \sqrt{\frac{kT}{m} \left(1 + \frac{R}{C_v}\right)},$$

так что, зная скорость звука, можно найти C_v . Если измеряется скорость звука низкой частоты, например, слышимого звука, то в течение всего процесса распределение энергии в газе практически такое же, как при равновесии, и C_v является полной равновесной теплоёмкостью. Однако, для ультразвука очень высокой частоты, в случае углекислого газа, например, для частот $10^8 - 10^7$ герц, обмен энергии колебаний молекул и энергии поступательной и вращательной уже не успевает происходить, так как возбуждение колебаний молекул идёт сравнительно медленно только при небольшой доле соударений. В этом случае из скорости звука определяется не полная теплоёмкость, а величина $C_{tr} + C_{rot}$. Для углекислоты, например, получается величина примерно на 20% меньше, чем полная статическая теплоёмкость.

§ 39. Теория теплоёмкости твёрдых тел

Применение квантовой теории к вопросу о теплоёмкости твёрдых тел позволило Эйнштейну в 1906 г., уже рассматривая очень грубую модель твёрдого тела, объяснить падение теплоёмкости при низких температурах. Эйнштейн рассматривал твёрдое тело как совокупность N частиц, колеблющихся независимо друг от друга около своих положений равновесия. Колебания частиц можно тогда считать происходящими с одной и той же частотой ω . Средняя энергия, приходящаяся на одну степень свободы, равна в этом случае

$$\frac{h\omega}{e^{kT} - 1}$$

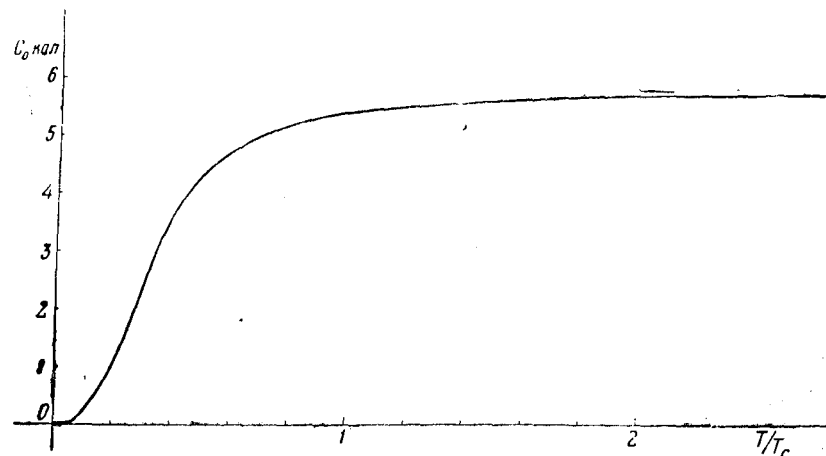
(мы отбрасываем не зависящий от температуры и потому не существенный для вопроса о теплоёмкости член $\frac{h\omega}{2}$). Средняя энергия тела (состоящего из N частиц и имеющего $3N$ степеней свободы) равна тогда

$$E = \frac{3N h\omega}{e^{kT} - 1}, \quad (39,1)$$

а теплоёмкость

$$C_v = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{3N (h\omega)^2 e^{\frac{h\omega}{kT}}}{(kT)^2 (e^{\frac{h\omega}{kT}} - 1)^2}. \quad (39,2)$$

Ход теплоёмкости по формуле (39,2) показан на черт. 15. Качественно он согласуется с опытом. При низких температурах C_v стремится к нулю в согласии с эмпирическим термодина-



Черт. 15. Теплоёмкость твёрдого тела в зависимости от температуры по теории Эйнштейна.

мическим правилом Нернста. При высоких температурах получается значение C_v , соответствующее закону Дюлонга и Пти, так как здесь, как мы видели, планковское выражение энергии осциллятора переходит в классическое.

Однако, согласие с опытом получается только качественное. Формула (39,2) даёт при $T = 0$ касание кривой теплоёмкости бесконечно высокого порядка. На опыте получается спадение теплоёмкости менее резкое. Кроме того, постоянная ω определяется чисто эмпирически, и по существу для твёрдого тела нет одной такой собственной частоты. Таким образом, этот результат заставил думать, что введение квантовых представлений может объяснить зависимость теплоёмкости от температуры, но было ясно, что нужно решить задачу для более совершенной модели тела. Это было сделано Дебаем и Борном совместно с Карманом в 1912 г.*).

*). Более подробное изложение см. М. Борн, Теория твёрдого тела, русск. пер., ОНТИ, 1938 г., а также см. К. Герцфельд, Теория твёрдого тела, ОНТИ, 1936 г.

Мы будем, так же как в § 18, рассматривать твёрдое тело как систему N частиц, связанных между собой квазиупругими силами и совершающих колебания около положений равновесия. Энергия представляет собой тогда квадратичную форму от слагающих смещений всех частиц, а сила, действующая на какую-нибудь частицу, — однородную линейную функцию смещений всех частиц. Вводя нормальные координаты, мы можем представить энергию системы E , как сумму энергий осцилляторов, соответствующих отдельным нормальным колебаниям. (Число их равно $3N$ — числу степеней свободы). Средняя энергия нормального колебания с частотой, равной ω_k , даётся поэтому формулой Планка

$$\bar{\epsilon}_k = \frac{h\omega_k}{2} + \frac{h\omega_k}{e^{\frac{h\omega_k}{\theta}} - 1}, \quad (39,3)$$

средняя энергия тела равна поэтому

$$\bar{E} = \sum_{k=1}^{3N} \bar{\epsilon}_k = E_0 + \sum_{k=1}^{3N} \frac{h\omega_k}{e^{\frac{h\omega_k}{\theta}} - 1}. \quad (39,4)$$

Здесь $E_0 = \sum \frac{h\omega_k}{2}$ — «нулевая энергия», энергия тела при температуре абсолютного нуля. Как уже было указано, в вопросах теплоёмкости она роли не играет, хотя в тех случаях, когда существенна амплитуда колебаний, например, в вопросе о зависимости рассеяния рентгеновых лучей твёрдым телом от температуры, эта энергия существенна.

Если обозначить число нормальных колебаний с частотой, меньшей ω , через $Z(\omega)$, то число нормальных колебаний с частотами в промежутке $\omega, \omega + d\omega$ равно $dZ(\omega)$, и тогда сумму, входящую в выражение (39,4), можно заменить интегралом *) и \bar{E} написать в виде

$$\bar{E} = E_0 + \int_0^{\omega_{\max}} \frac{h\omega}{e^{\frac{h\omega}{\theta}} - 1} dZ(\omega). \quad (39,5)$$

*) Функция $Z(\omega)$, дающая число нормальных колебаний с частотой меньше ω , представляет собой, очевидно, разрывную, ступенчатую функцию, увеличивающуюся на единицу, как только ω проходит через значение, равное частоте одного из нормальных колебаний, и не меняющуюся в промежутках между нормальными частотами. Мы можем, однако, эту функцию заменить сглаженной непрерывной функцией и тогда написать (39,4) в виде интеграла (39,5), понимая интеграл в обычном смысле.

Здесь ω_{\max} — наибольшая из частот нормальных колебаний. Она определяется из соотношения

$$Z(\omega_{\max}) = 3N, \quad (39,6)$$

так как общее число нормальных колебаний равно $3N$.

Выражения (39,4) и (39,5) показывают, что для решения задачи об энергии твёрдого тела с помощью квантовой статистики нужно знать собственные частоты нормальных колебаний, в то время как для решения той же задачи с помощью классической статистики знание частот нормальных колебаний было не нужно — средняя энергия зависит там только от их числа, т. е. числа степеней свободы системы.

Полное вычисление всех собственных частот для трёхмерного твёрдого тела очень трудно. Решение задачи о теплоёмкости при низких температурах, однако, упрощается благодаря следующему обстоятельству. При низких температурах, благодаря показанному в § 37 (черт. 13) ходу планковской функции от частоты, в выражении (39,4) для средней энергии существенны только члены, соответствующие низким частотам нормальных колебаний. Смещения частиц при определённом нормальном колебании можно рассматривать, как стоячую волну смещения в теле. Колебаниям с низкими частотами соответствуют длинные волны, длины волн которых велики по сравнению с постоянной кристаллической решётки тела. Это значит, что эти упругие колебания представляют собой звуковые (и ультразвуковые) колебания, и при их рассмотрении тело следует представлять себе непрерывным, а для вычисления их собственных частот можно пользоваться теорией упругости непрерывного твёрдого тела. Чтобы представить себе соотношение между колебаниями непрерывного твёрдого тела и дискретного кристалла, рассмотрим одномерную модель кристалла. В этом случае можно задачу решить точно.

Заметим ещё, что задачу о собственных колебаниях кристалла мы рассматриваем с точки зрения классической, а не квантовой механики. Может показаться непоследовательным, что, применяя квантовую статистику, другую часть задачи — нахождение собственных колебаний системы — мы решаем с помощью классической механики. Это, однако, вполне допустимо, так как классическое и квантовое решение этой части задачи — нахождение собственных частот системы — в точности совпадает. Именно, решение задачи сводится к преобразованию функции Гамильтона, представляющей собой квадратичную форму от координат и импульсов, к нормальному виду. В квантовой же теории задача сводится к преобразованию квадратичного оператора, получающегося из этой квадратичной формы, путём замены всех импульсов p_k на $\frac{h}{i} \frac{\partial}{\partial q_k}$, к нормальному виду

$\frac{1}{2} \sum \left(-h^2 \frac{\partial^2}{\partial q_k^2} + \omega^2 k^2 q_k^2 \right)$, а это достигается в точности теми же преобразованиями переменных, что и в классическом случае.

Прежде чем изложить решение задачи о теплоёмкости намеченным выше путём, при котором (при вычислении частот нормальных колебаний) дискретное твёрдое тело заменяется непрерывным, рассмотрим одномерную систему, до некоторой степени аналогичную твёрдому телу, — цепочку упруго связанных частиц. На этой модели можно более подробно проследить, при каких условиях указанная замена может считаться оправданной.

§ 40. Колебания одномерной цепочки упруго связанных частиц

Рассмотрим совокупность частиц, образующих цепочку, в одном измерении. Пусть частицы при равновесии находятся одна от другой на одинаковом расстоянии a («постоянная решётки»). Пусть сила действует на частицу только от двух соседних частиц и зависит от их относительного смещения в направлении цепочки. Пусть она пропорциональна разности их смещений (квазиупругая сила). Тогда сила $F_{n, n-1}$, действующая на n -ую частицу со стороны $(n-1)$ -ой, равна

$$F_{n, n-1} = \kappa (\xi_n - \xi_{n-1}), \quad (40,1)$$

где ξ_n — смещение n -ой частицы из положения равновесия, а κ — постоянная. Полная сила, действующая на n -ую частицу, равна, очевидно, $F_{n, n-1} + F_{n, n+1} = F_{n, n-1} - F_{n+1, n}$, и уравнения движения имеют вид

$$m \ddot{\xi}_n = F_{n, n-1} - F_{n+1, n} \quad (40,2)$$

или

$$\ddot{\xi}_n + \frac{\kappa}{m} (-\xi_{n-1} + 2\xi_n - \xi_{n+1}) = 0. \quad (40,3)$$

Рассмотрим сначала бесконечную (в обе стороны) цепочку. Тогда мы имеем бесконечную совокупность уравнений (40,3), в которых n пробегает все целые значения от $-\infty$ до $+\infty$. Будем искать нормальные колебания этой системы в виде монохроматической бегущей волны

$$\xi_n = A e^{i(\omega t - kna)} = A e^{i(\omega t - \varphi n)}; \quad (40,4)$$

φ , определяющее разность фаз в колебаниях соседних частиц,

пропорционально волновому числу $k = \frac{2\pi}{\Lambda}$, а именно:

$$\varphi = ka = \frac{2\pi a}{\Lambda}. \quad (40,5)$$

Заметим, что φ изменяется в интервале длиной 2π , так как прибавление к φ целого кратного 2π не меняет вида волны (40,4), поскольку φ входит туда ω в виде φn , где n — целое. Мы можем, таким образом, считать, что φ лежит в интервале $-\pi \leq \varphi \leq \pi$. Значениям φ в этом промежутке соответствуют волны обоих направлений распространения с длиной волны от $\Lambda = 2a$ до $\Lambda = \infty$. Таким образом, мы уже охватываем все возможные колебания частиц цепочки при распространении в ней волн.

Подставляя (40,4) в (40,3), убеждаемся, что эта система уравнений удовлетворяется, если частота и волновое число связаны соотношением

$$\omega^2 = 4 \frac{\kappa}{m} \sin^2 \frac{\varphi}{2} \quad (40,6)$$

или, извлекая корень и взяв его положительное значение (частоту мы можем считать положительной), имеем:

$$\omega = 2 \sqrt{\frac{\kappa}{m}} \left| \sin \frac{\varphi}{2} \right|. \quad (40,7)$$

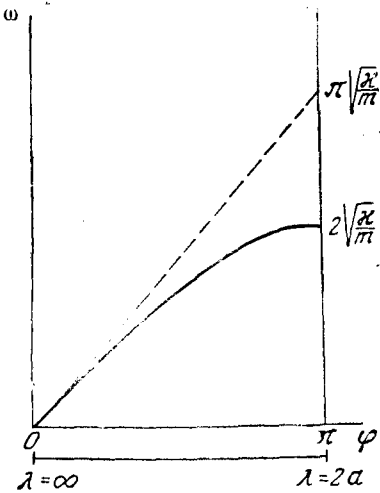
Скорость распространения волны равна

$$c = \frac{\omega}{|k|} = \frac{\omega a}{|\varphi|} = a \sqrt{\frac{\kappa}{m}} \left| \frac{\sin \frac{\varphi}{2}}{\frac{\varphi}{2}} \right|. \quad (40,8)$$

Она зависит от волнового числа $k = \frac{\varphi}{a}$, другими словами, имеет место дисперсия. Можно вычислить ещё групповую скорость

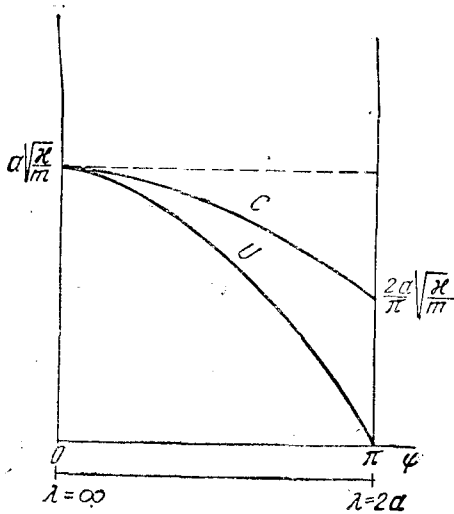
$$U = \frac{d\omega}{dk} = a \frac{d\omega}{d\varphi} = a \sqrt{\frac{\kappa}{m}} \cos \frac{\varphi}{2}. \quad (40,9)$$

На черт. 16 изображена зависимость ω от φ .



Черт. 16. Зависимость частоты волны от волнового числа для цепочки.

При малых φ (длинных волнах) ω пропорционально φ и скорость V постоянна. При больших φ , т. е. для волн длины порядка постоянной решётки a , дисперсия становится заметной, при $\varphi = \pi$, т. е. для волны длины $2a$, групповая скорость обращается в нуль. Это показывает, что для очень коротких волн отдельные частицы колеблются почти независимо друг от друга.



Черт. 17. Дисперсия скорости распространения волны для цепочки.

га, ρ — плотность. Модуль Юнга равен отношению силы к вызванной ею относительной деформации. Для нашей цепочки он выразится так:

$$E = \frac{F_{n, n-1}}{\left(\frac{\xi_n - \xi_{n-1}}{a}\right)} = a\kappa. \quad (40,10)$$

Принимая во внимание ещё, что $\rho = \frac{m}{a}$, получаем скорость по формуле для непрерывного стержня

$$\sqrt{\frac{E}{\rho}} = a \sqrt{\frac{\kappa}{m}}, \quad (40,11)$$

т. е. как раз значение c для нашей цепочки при $\varphi = 0$. Мы видим, таким образом, что частота, соответствующая определённой длине волны, в случае длинных (по сравнению с постоянной цепочкой a) волн может быть вычислена с помощью формул, относящихся к непрерывному телу. Даже для самых коротких

волн ($\varphi = \pi$, $\Lambda = 2a$) ошибка в частоте при применении непрерывной модели не так уж велика: ω получается равной $\pi \sqrt{\frac{\kappa}{m}}$ вместо $2 \sqrt{\frac{\kappa}{m}}$, т. е. примерно в полтора раза.

Нас интересует тело ограниченного объёма и соответственно этому нормальные колебания ограниченной цепочки. Пусть цепочка состоит из $N+2$ частиц, причём крайние: нулевая и $(N+1)$ -я — закреплены. Такой модели соответствует твёрдое тело, зажатое жёсткими стенками. Соответственно этому «граничные условия» таковы:

$$\xi_0 = 0, \quad \xi_{N+1} = 0. \quad (40,12)$$

Частное решение задачи [дифференциальных уравнений (40,3) при граничных условиях (40,12)] получим, если возьмём линейную комбинацию двух, бегущих в противоположных направлениях, волн, которые мы напомним в действительной форме:

$$\xi_n = A \cos(\omega t - \varphi_n + \gamma_1) + B \cos(\omega t + \varphi_n + \gamma_2), \quad (40,13)$$

где A , B , γ_1 , γ_2 — произвольные постоянные. Чтобы удовлетворить граничному условию $\xi_0 = 0$ (для любого t), мы должны положить

$$A = -B, \quad \gamma_1 = \gamma_2 = \gamma,$$

так что

$$\xi_n = A [\cos(\omega t - \varphi_n + \gamma) - \cos(\omega t + \varphi_n + \gamma)] = 2 \sin(\omega t + \gamma) \cdot \sin \varphi_n.$$

Из условия $\xi_{N+1} = 0$ вытекает:

$$\sin(N+1)\varphi = 0$$

и, значит,

$$\varphi = \varphi_k = \frac{\pi k}{N+1}, \quad k = 1, 2, \dots, N.$$

Таким образом, искомое решение задачи имеет вид

$$\xi_n = \text{const.} \sin(\omega t + \gamma) \sin \frac{\pi k n}{N+1}; \quad (40,14)$$

$$k = 1, 2, \dots, N.$$

Каждое из этих решений представляет собой нормальное колебание, при котором все частицы колеблются с одной и той же частотой

$$\omega = 2 \sqrt{\frac{\kappa}{m}} \sin \frac{\varphi_k}{2}.$$

Совокупность полученных N решений и даёт как раз N нормаль-

ных колебаний, возможных для нашей цепочки, имеющей N степеней свободы. Частоты ω_k этих нормальных колебаний изменяются в промежутке

$$0 < \omega_k \leq 2n \sqrt{\frac{x}{m}} \sin \frac{\pi N}{N+1} < 2\pi \sqrt{\frac{x}{m}}.$$

Каждое из них представляет собой стоячую волну с длиной $\Lambda = \frac{2\pi a}{\varphi_k} = \frac{2a(N+1)}{k}$, которая определяется из того же условия, что и для колебаний непрерывного стержня (или струны), именно, из условия, что на длине цепочки $(N+1) \cdot a$ должно укладываться целое число полуволн.

Как мы видели, для длинных волн скорость их распространения по цепочке очень близка к скоростям волн для непрерывного стержня с той же плотностью и модулем Юнга. Поэтому в данном случае и частоты нормальных колебаний практически совпадают.

Итак, для длинных волн мы, действительно, можем пользоваться моделью непрерывного тела, в частности, мы можем ею пользоваться для вычисления теплоёмкости при низких температурах, когда только длинные волны (низкой частоты) обладают заметной энергией. К этому же выводу можно прийти, рассматривая колебание трёхмерной кристаллической решётки, состоящей из одинаковых частиц (одноатомное твёрдое тело, например, твёрдые элементы), в наиболее общем случае.

§ 41. Теория теплоёмкости твёрдых тел (продолжение)

Как мы видели в § 39, для вычисления средней энергии твёрдого тела необходимо знать выражение $Z(\omega)$ — число собственных колебаний в определённом интервале частот. В силу сказанного выше для низких температур можно рассматривать колебания в непрерывном твёрдом теле, рассуждая следующим образом.

Мы должны решить задачу о возможных собственных колебаниях непрерывного твёрдого тела, ограниченного жёсткими стенками. Эта задача сводится к решению дифференциальных уравнений теории упругости при определённых граничных условиях; она аналогична задаче об электромагнитных колебаниях внутри зеркального ящика, рассмотренной нами в § 20. Результат решения получается следующий.

В твёрдом теле возможны как продольные, так и поперечные колебания. Каждое нормальное колебание представляет собой либо стоячую волну с продольными колебаниями, либо стоячую

волну с определённым образом направленными поперечными колебаниями. Частоты этих колебаний выражаются совершенно аналогично частотам электромагнитных колебаний (§ 20). Число поперечных колебаний с частотами в промежутке ω , $\omega + d\omega$ выражается формулой того же вида, что и (20,17); оно равно

$$2 \frac{V\omega^2 d\omega}{2\pi^2 c_t^3}.$$

Здесь c_t — скорость поперечных упругих волн в кристалле, а V — объём кристалла. Действительно, возможны два независимые нормальные колебания определённой частоты, отличающиеся одно от другого поляризацией, а число их различных собственных частот равно $\frac{V\omega^2 d\omega}{2\pi^2 c_t^3}$. Кроме того, возможны ещё

продольные колебания, направление которых однозначно, а их число равно $\frac{V\omega^2 d\omega}{2\pi^2 c_l^3}$, где c_l — скорость продольных волн. Таким образом, общее число нормальных колебаний с частотами между ω и $\omega + d\omega$ равно

$$dZ(\omega) = \frac{V\omega^2 d\omega}{2\pi^2} \left(\frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3} \right) = \frac{3\omega^2 d\omega}{2\pi^2 c^3}, \quad (41,1)$$

где c — «средняя скорость»; она определена соотношением

$$\frac{3}{c^3} = \frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3}. \quad (41,2)$$

При этом выводе мы пренебрегли анизотропией упругих свойств кристалла, проявляющейся даже для кристаллов кубической системы. Мы пользовались уравнениями для изотропного твёрдого тела, упругие свойства которого характеризуются двумя упругими постоянными (например, модулем Юнга и коэффициентом Пуассона или значениями скоростей c_t и c_l).

Средняя энергия кристалла согласно (39,5) равна

$$\bar{E} = E_0 + \int_0^{\omega_{\max}} \frac{h\omega dZ(\omega)}{e^{\Theta} - 1} = E_0 + \frac{3Vh}{2\pi^2 c^3} \int_0^{\omega_{\max}} \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\Theta} - 1}; \quad (41,3)$$

полагая $x = \frac{h\omega}{\Theta}$, получим:

$$\bar{E} = E_0 + \frac{3V\Theta^4}{2\pi^2 c^3 h^3} \int_0^{\frac{h\omega_{\max}}{\Theta}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}. \quad (41,4)$$

Для низких температур подинтегральное выражение при больших частотах очень мало, точное определение верхнего предела ω_{\max} несущественно, и интеграл можно распространить до бесконечности. Сделав такую замену, получим:

$$E = E_0 + \frac{3V\Theta^4}{2\pi^2 c^3 h^3} \int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}. \quad (41,5)$$

Интеграл в правой части, очевидно, равен константе, а именно *):

$$\int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}. \quad (41,6)$$

Таким образом, вводя ещё $\Theta = kT$, получаем:

$$E = E_0 + aT^4, \quad (41,7)$$

где

$$a = \frac{\pi^2 V k^4}{10 c^3 h^3}. \quad (41,8)$$

Отсюда теплоёмкость

$$C_v = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = 4aT^3. \quad (41,9)$$

Это — закон третьей степени, найденный Дебаем. При стремящейся к нулю температуре теплоёмкость тоже стремится к нулю.

*) Интеграл вычисляется так:

$$\frac{1}{e^x - 1} = \frac{e^{-x}}{1 - e^{-x}} = e^{-x} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-nx};$$

$$\int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \sum_{n=0}^{\infty} \int_0^{\infty} x^3 e^{-(n+1)x} dx = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(n+1)^4} \int_0^{\infty} y^3 e^{-y} dy.$$

Но

$$\int_0^{\infty} y^3 e^{-y} dy = 3! = 6, \text{ а } \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(n+1)^4} = \frac{1}{3!} \frac{\pi^4}{15}.$$

Поэтому

$$\int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = 6 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(n+1)^4} = \frac{\pi^4}{15}.$$

(См., например, Марков, Исчисление конечных разностей, Одесса, 1911, гл. III, § 41, стр. 157.)

Это обращение теплоёмкости в нуль при $T=0$ находится в полном согласии с опытом и (ещё до теории Дебая) нашло своё выражение в эмпирическом принципе Нернста. Закон кубов для теплоёмкости тоже хорошо оправдывается на опыте при низких температурах.

Для высоких температур остаётся классическое выражение средней энергии. Это видно уже из (41,3), где при больших Θ каждый член суммы равен Θ и, следовательно, $E = 3N\Theta = 3NkT$. В этой области применимости классической статистики формула (41,3), где $Z(\omega)$ определена попрежнему выражением (41,1), т. е. из непрерывной модели тела, тоже применима. Действительно, хотя здесь уже играют роль колебания высокой частоты, которые не могут быть вычислены из непрерывной модели, но ведь для классической статистики вообще существен только подсчёт числа нормальных колебаний, а это число правильно даётся соотношением $Z(\omega_{\max}) = 3N$, определяющим ω_{\max} . Поэтому, поскольку формула (41,3) оправдана для обоих крайних случаев, очень низких и очень высоких температур, её можно распространить и на промежуточную область, рассматривая это, как интерполяцию.

Принимая во внимание, что в силу (41,6)

$$Z(\omega_{\max}) = \int_0^{\omega_{\max}} dZ(\omega) = \frac{V\omega_{\max}^3}{2\pi^2 c^3} = 3N, \quad (41,10)$$

получим:

$$\omega_{\max} = c \left(6\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{1/3} = \frac{2\pi c}{a} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3}, \quad (41,11)$$

где a — постоянная решётки, так что $V = Na^3$. Длина упругой волны, соответствующей этой максимальной частоте, равна

$$\Lambda_{\max} = \frac{2\pi c}{\omega_{\max}} = a \left(\frac{4\pi}{3} \right)^{1/3} \approx 1,5a.$$

Нужно, конечно, помнить, что этот расчёт даёт только порядок величины ω_{\max} и Λ_{\max} , так как для этих коротких волн выражения $Z(\omega)$, полученное из рассмотрения непрерывного твёрдого тела, уже не может дать точного результата.

Введём обозначение:

$$T_c = \frac{h\omega_{\max}}{k} = \frac{2\pi ch}{ka} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3}; \quad (41,12)$$

T_c называется характеристической температурой. Тогда

(41,4) можно написать в виде

$$\begin{aligned} \bar{E} &= E_0 + 3NkT \left(\frac{T}{T_c}\right)^3 \int_0^{\frac{T_c}{T}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \\ &= E_0 + 3RT \cdot 3 \left(\frac{T}{T_c}\right)^3 \int_0^{\frac{T_c}{T}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}. \end{aligned} \quad (41,13)$$

Таким образом, средняя энергия зависит от отношения $\frac{T}{T_c}$. Если T велико по сравнению с характеристической температурой T_c , другими словами, если для всех собственных колебаний вплоть до колебания самой высокой частоты величина

$$\frac{h\omega}{kT} < \frac{h\omega_{\max}}{kT} = \frac{T_c}{T}$$

мала, то их средняя энергия равна классической величине kT .

В этом случае $3 \left(\frac{T}{T_c}\right)^3 \int_0^{\frac{T_c}{T}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}$ близко к единице, и теплоёмкость имеет классическое значение $3R$. В этой области выполняется закон Дюлонга и Пти.

Наоборот, если температура T гораздо меньше характеристической температуры T_c , то в интеграле (41,4) верхний предел можно заменить на бесконечный, и мы получаем выражение (41,5), годное для низких температур, и закон T^3 — для теплоёмкости.

Таким образом, чем меньше характеристическая температура T_c , тем больше область применимости закона Дюлонга и Пти. Наоборот, для тел с большой скоростью упругих волн и с малой постоянной решётки a значение ω_{\max} , а следовательно, и T_c велико, и уже при комнатной температуре закон Дюлонга и Пти не выполняется (алмаз).

Дебаевская формула для энергии хорошо подтверждается на опыте. Дифференцируя (41,13), получаем теплоёмкость

$$C_v = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = 3R \left\{ 12 \left(\frac{T}{T_c}\right)^3 \int_0^{\frac{T_c}{T}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} - \frac{3T_c}{T} \right\}. \quad (41,14)$$

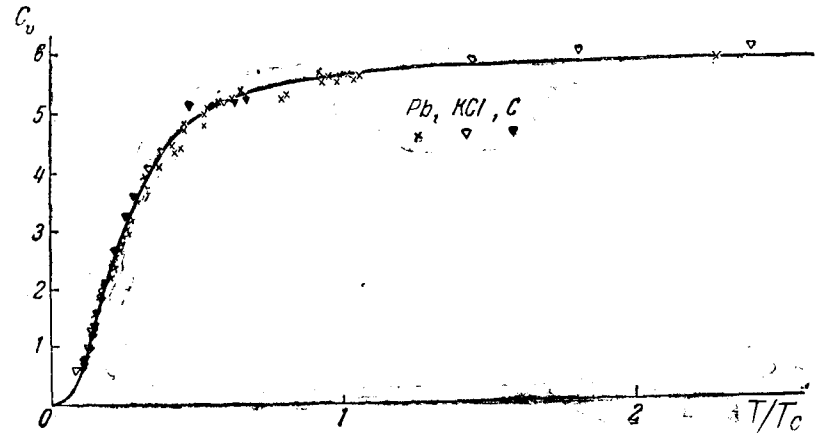
Входящий сюда интеграл вычисляется приближённо. В таб-

лице даны значения T_c , вычисленные по (41,12) и взятые из кривой теплоёмкости.

Таблица значений характеристических температур

Вещество	T_c из экспериментальной кривой теплоёмкости	T_c , вычисленное по (41,12)
Al	398	402
Cu	315	332
Ag	215	214
Pb	88	73
C	1860	—

На черт. 18 показаны значения C_v в зависимости от отношения $\frac{T}{T_c}$. Сплошная кривая вычислена по Дебаю [уравнение (41,14)]; точки — экспериментальные данные для Pb, KCl и C (алмаз).



Черт. 18. Значения теплоёмкости для свинца, хлористого калия и алмаза.

Представление о тепловом движении в твёрдых телах, как о совокупности упругих волн, позволяет не только решить вопрос о теплоёмкости твёрдых тел, но и разобраться в очень многих других вопросах теории твёрдого тела. Например; с этой точки зрения, может быть понят ряд оптических явлений в твёрдых телах.

Флюктуации плотности твёрдых тел можно рассматривать, как уплотнения, возникающие в результате интерференции упругих волн теплового движения. Исходя из этого представления, можно вычислить величину среднего квадрата

флюктуации и интенсивность рассеянного света. Этим путём получаются величины, согласные с результатами вычисления по методам § 32 и совпадающие с опытом. Можно также получить и величину деполаризации рассеянного света, которая также оказывается в согласии с результатами опыта.

Кроме того, этим путём можно сделать следующий вывод о спектральном составе рассеянного света при освещении кристалла монохроматическим светом.

Рассеяние можно рассматривать, как диффракцию света на «тепловых» неоднородностях, о которых только что говорилось. При этом решение этой оптической задачи приводит к выводу, что в данном направлении, образующем угол Θ с падающим лучом, диффракция вызывается упругими волнами, удовлетворяющими условию Брэгга. В данном направлении рассеивают те упругие волны теплового движения, для которых направление рассеяния является направлением правильного отражения от плоскости упругой волны, и притом длина упругой волны Λ удовлетворяет условию

$$2\Lambda \sin \frac{\Theta}{2} = \lambda, \quad (41,15)$$

где λ — длина волны падающего света.

Амплитуда этой рассеивающей упругой волны меняется со временем пропорционально $\cos(\omega t + \alpha)$, где $\omega = \frac{2\pi c_l}{\Lambda}$ (c_l — скорость упругой волны, т. е. скорость звука). Амплитуда рассеянной световой волны пропорциональна амплитуде рассеивающей упругой волны и, следовательно, пропорциональна $\cos(\omega t + \alpha)$. Если частота падающей световой волны $\nu = \frac{2\pi}{\lambda} V$ (V — скорость света в теле), то, следовательно, поле рассеянного света пропорционально

$$\cos(\omega t + \alpha) \cos \nu t = \frac{1}{2} \cos[(\nu + \omega)t + \alpha] + \frac{1}{2} \cos[(\nu - \omega)t + \alpha].$$

Таким образом, в рассеянном свете мы имеем частоты $\nu \pm \omega$. Принимая во внимание, что в силу (41,15)

$$\omega = \frac{2\pi c}{\Lambda} = \frac{2\pi c_l}{\lambda} 2 \sin \frac{\Theta}{2} = \nu \frac{c_l}{V} 2 \sin \frac{\Theta}{2},$$

приходим к выводу, что свет, рассеянный под углом Θ , содержит две частоты:

$$\nu \left(1 \pm 2 \frac{c_l}{V} \sin \frac{\Theta}{2} \right).$$

Получающееся, таким образом, изменение частоты при молекулярном рассеянии очень мало; например, для кварца частота изменяется примерно на одну двухсоттысячную своей величины. Тем не менее, это явление удалось обнаружить экспериментально и, таким образом, подтвердить этот вывод теории твёрдого тела.

§ 42. Кристаллы со сложной структурой элементарной ячейки

Сделанные выше выводы были основаны на том, что собственные колебания кристаллической решётки большой длины волны, обладающие малой частотой, достаточно точно могут быть получены, если представлять себе тело непрерывным и применять теорию упругости. Мы убедились, что для одномерной цепочки дело обстоит именно так. Однако, этот вывод справедлив только для одноатомных твёрдых тел, элементарная ячейка которых содержит только один атом (например таких кристаллов может служить решётка меди). Наша одномерная цепочка, состоящая из одинаковых частиц, тоже может служить моделью только одноатомного тела, в каждом её периоде находится одна частица.

В случае кристаллов с элементарной ячейкой, содержащей несколько частиц (например, NaCl , CaCO_3 и т. д.), как показал Борн*), колебания дискретной кристаллической решётки в некотором отношении существенно отличаются от колебаний непрерывного тела.

Для выяснения этого вопроса возьмём опять одномерную модель — цепочку упруго связанных частиц с чередующимися массами m и M ($M > m$).

Пусть ξ и η — продольные смещения частиц M и m .

Уравнения движения аналогичны (40,3) и имеют вид

$$\left. \begin{aligned} M \ddot{\xi}_n + \kappa (2\xi_n - \eta_n - \eta_{n-1}) &= 0, \\ m \ddot{\eta}_n - \kappa (2\eta_n - \xi_n - \xi_{n-1}) &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (42,1)$$

Ищем решения, представляющие собой бегущую монохроматическую волну

$$\left. \begin{aligned} \xi_n &= A e^{i(\omega t - \varphi n)}, \\ \eta_n &= B e^{i(\omega t - \varphi n)}, \end{aligned} \right\} \quad (42,2)$$

* См., например, М. Борн и Гёпперт-Мейер, Теория твёрдого тела, ОНТИ, 1938 г., стр. 211 и сл.

причём $\varphi = ka = \frac{2\pi a}{\Lambda}$ (где a — расстояние между двумя последовательными одинаковыми частицами), Λ — длина волны. Кроме того,

$$-\pi < \varphi \leq \pi. \quad (42,3)$$

Подставляя (42,2) в уравнения движения (42,1), получим:

$$\left. \begin{aligned} (2x - M\omega^2) A - x(1 + e^{i\varphi}) B &= 0, \\ -x(1 - e^{-i\varphi}) A + (2x - m\omega^2) B &= 0; \end{aligned} \right\} \quad (42,4)$$

исключая A и B , найдём

$$mM\omega^4 - 2x(m + M)\omega^2 + 2x^2(1 - \cos \varphi) = 0,$$

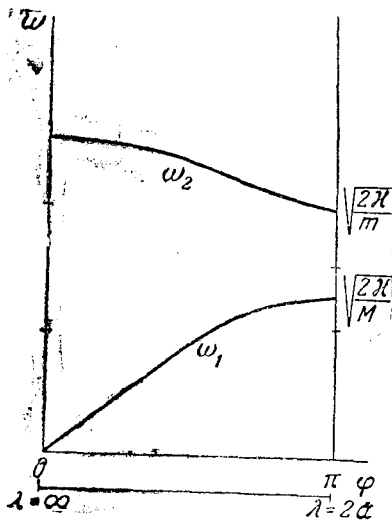
откуда

$$\omega^2 = \frac{x}{mM} \{ M + m \pm \sqrt{M^2 + m^2 + 2mM \cos \varphi} \}. \quad (42,5)$$

Каждому значению волнового числа соответствует не одна, а две частоты (см. черт. 19) ω_1 и ω_2 [два знака у корня в (42,5)].

Частота ω_1 , которая получается, если в (42,5) перед корнем взять знак минус, стремится к нулю с возрастанием длины волны. Этой частоте ω_1 соответствуют колебания, при которых для малых φ (больших Λ) массы M и m колеблются в фазе. Действительно, полагая в (42,4) $\varphi = 0$ и $\omega = 0$, получим $A = B$, $\xi_n = \eta_n$. Колебания, соответствующие этой ветви частот ω_1 , вполне аналогичны колебаниям цепочки с одинаковыми массами. Для больших Λ они могут быть заменены колебаниями непрерывного стержня. Это «дебаевская ветвь» частот.

Частота же ω_2 , которая получается, если перед корнем в (42,5) взять плюс, не обращается в нуль для очень длинных волн. Как вытекает из (42,4), для колебаний этого рода при $\varphi = 0$ ($\Lambda = \infty$) массы M и m колеблются в противоположной фазе, $MA = -mB$. Это — колебание частиц ячейки одной отно-



Черт. 19. Частоты цепочки с чередующимися массами.

сительно другой — «борновская ветвь» собственных частот решётки.

Подобное же исследование собственных колебаний было проведено Борном для пространственной кристаллической решётки.

Если в элементарной ячейке кристалла находится s частиц, то результат получается следующий. В общем случае мы получим $3s$ собственных колебаний, соответствующих определённой длине волны. Некоторые из них могут, благодаря симметрии структуры, совпадать друг с другом. Три из этих собственных колебаний дают «дебаевскую ветвь», для них собственная частота стремится к нулю пропорционально волновому числу при его стремлении к нулю. Это частоты продольного и двух поперечных акустических колебаний данной длины волны. Если не учитывать анизотропии кристалла, частоты обоих поперечных колебаний совпадают между собой. Остальные $3s - 3$ частот дают $3s - 3$ ветвей «борновских» собственных колебаний. Это — высокие частоты, они не обращаются в нуль при стремящейся к бесконечности длине волны. Этим частотам соответствуют колебания, при которых происходит сильное относительное смещение одних частиц элементарной ячейки относительно других.

Наличием «борновской» ветви частот объясняется ряд явлений в кристаллах. По порядку величин эти частоты — частоты инфракрасной области световых колебаний — $10^{12} - 10^{13}$ колебаний в секунду. Эти колебания могут быть связаны с изменением электрического момента ячейки, например, для кристаллов NaCl, когда имеет место относительное смещение разноимённых ионов Na и Cl. В этих случаях частотам этих колебаний в оптическом спектре кристалла соответствуют полосы аномальной дисперсии и абсорбции. Эти, лежащие в инфракрасной части, собственные частоты называются частотами остаточных лучей.

Борновские колебания теплового движения, так же как и дебаевские, вообще говоря, вызывают изменения оптических свойств кристалла и ведут к молекулярному рассеянию света. При этом совершенно так же, как и в рассмотренном выше случае, при рассеянии на дебаевских тепловых волнах происходит изменение частоты. В спектре рассеянного света появляются частоты $\nu \pm \omega$, где ν — частота падающего света, а ω — частота той волны борновских колебаний, на которой рассеивается свет в данном направлении. Длина этой упругой волны Λ по-прежнему даётся соотношением (41,15). Так как для борновских колебаний частота очень мало зависит от длины волны, то получается изменение частоты падающего света, одинаковое для

рассеянного света разных направлений. Кроме того, так как для борновских колебаний ω очень велико по сравнению с частотой дебаевских колебаний той же длины волны, то изменение частоты падающего света получится значительное; легко наблюдаемое с помощью обычных спектральных приборов. Это явление — явление комбинационного рассеяния, или эффект Рамана для кристаллов.

Некоторые изменения должны быть внесены и в теорию теплоёмкости. Именно, если мы имеем кристалл, состоящий из элементарных ячеек (каждая из s частиц), то он обладает $3sN$ степенями свободы и соответственно $3sN$ собственными колебаниями, $3N$ из которых относятся к дебаевской ветви, остальные к борновской. В выражении для энергии должны быть учтены все эти собственные колебания, что внесит некоторое изменение в выражения (41,5) и (41,14). Впрочем эти изменения играют роль только для промежуточной области температур. При низких температурах остаётся правильным дебаевский закон третьей степени (41,9), при высоких — классическое выражение для теплоёмкости.

Нужно иметь в виду, что в изложенной здесь теории теплоёмкости твёрдых тел всюду атомы (или ионы) решётки рассматриваются, как точки. Таким образом, энергия возбуждения атомов и соответствующая ей теплоёмкость не учитывались.

В некоторых случаях, когда для атомов возможны переходы с очень малым изменением энергии, теплоёмкость, соответствующая этим переходам, может играть очень большую роль. Это имеет место, например, для кристаллов сернистого гадолина при температурах около 2°K , где его теплоёмкость увеличивается в сотни раз.

Кроме того, в изложенной теории предполагалось, что атомы не меняются между собой местами и что структура кристалла при изменении температуры не изменяется. Во многих случаях, например, для твёрдых растворов (например, латунь) наблюдаются вблизи определённых температур резкие увеличения теплоёмкости на величины порядка 1 кал/град . Эти явления, связанные с «фазовыми переходами 2-го рода», объясняются в том случае, если мы учтём возможность перехода атомов разного сорта из одного узла решётки в другой, возможные при этом изменения симметрии решётки и связанное с ними изменение её энергии*).

*) Более подробно см. А. Б. Уббелоде, Современная термодинамика. Общая теория даётся у Л. Ландау и Е. Лившиц, Статистическая физика, гл. XI.

Применение квантовой теории к излучению, другими словами, к электромагнитному полю, основано на следующих представлениях. Излучение мы можем рассматривать, как и всякую другую физическую систему, подчиняющуюся законам механики. Характерная особенность излучения та, что это система с бесконечным числом степеней свободы. Однако, выше, в § 20 и 21, мы видели, что если ввести нормальные координаты, то к этой системе можно применять обычные методы механики и статистики в общем так же, как к системе с конечным числом степеней свободы. Применяя квантовую теорию, мы рассматриваем излучение как «квантованное поле». Другими словами, к излучению мы применяем законы квантовой механики. Каждое собственное колебание излучения внутри зеркального ящика можно рассматривать как осциллятор. По квантовой теории энергия осциллятора может иметь значения

$$\frac{h\omega}{2} + nh\omega, \quad (43,1)$$

где ω — собственная частота рассматриваемого нормального колебания. Для излучения нулевую энергию нужно отбросить или, другими словами, принять, что уровни энергии осциллятора равны $nh\omega$; а не $\frac{h\omega}{2} + nh\omega$ (при $n = 0, 1, 2, \dots$). Если не отбросить эту нулевую энергию собственного колебания, то полная нулевая энергия всего излучения, имеющего бесконечное число степеней свободы, получается бесконечной.

Такое изменённое выражение для уровней энергии собственных колебаний поля излучения показывает, что оператор Гамильтона для них иной, чем для обычного осциллятора. Действительно оказывается, что можно так видоизменить оператор Гамильтона, что это требование будет выполненным и в то же время полученный оператор при замене оператора импульса числом обращается в классическую функцию Гамильтона осциллятора $\frac{1}{2}(p^2 + \omega^2 q^2)$.

При отбрасывании $\frac{h\omega}{2}$ средняя энергия нормального колебания при температуре T равна

$$\bar{\varepsilon} = \frac{h\omega}{e^{hT} - 1}. \quad (43,2)$$

Средняя энергия излучения с частотами в интервале равна

$$E_\omega d\omega = \bar{\varepsilon} dZ(\omega), \quad (43,3)$$

где $dZ(\omega)$ — число нормальных колебаний с частотами в этом интервале. Подставляя в (43,3) значение $\bar{\epsilon}$ (43,2) и $dZ(\omega)$ (§ 20), получим:

$$E_{\omega} d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{h\omega^3 d\omega}{e^{\frac{h\omega}{kT}} - 1}. \quad (43,4)$$

Эта формула Планка прекрасно подтверждается на опыте. При малых частотах и высоких температурах $\bar{\epsilon}$ стремится к kT , и мы получаем, как предельный случай, формулу Рэлея-Джинса

$$E_{\omega} d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 kT d\omega. \quad (43,5)$$

Наоборот, при малых температурах в знаменателе в (43,4) можно отбросить единицу по сравнению с показательным членом. Тогда получается формула Вина, приближённо согласная с опытом при малых T :

$$E_{\omega} d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} h\omega^3 e^{-\frac{h\omega}{kT}} d\omega. \quad (43,6)$$

Интегрируя (43,4) по всем частотам [пользуясь при этом (43,6)], получим для полной энергии закон Стефана и Больцмана

$$\frac{E}{V} = \frac{\int_0^{\infty} E_{\omega} d\omega}{V} = \frac{h}{\pi^2 c^3} \int_0^{\infty} \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\frac{h\omega}{kT}} - 1} = aT^4,$$

где

$$a = \frac{k^4 \pi^5}{15 h^3 c^3}.$$

ГЛАВА V

ПРИМЕНЕНИЕ ОБЩИХ ПРИНЦИПОВ КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ МНОГИХ ЧАСТИЦ. СТАТИСТИКИ БОЗЕ-ЭЙНШТЕЙНА И ФЕРМИ

§ 44. Трудности, приведшие к статистикам Бозе и Ферми

Применение квантовой теории позволило разрешить трудности, возникшие в классической теории теплоёмкости кристаллов и многоатомных газов. Однако, для разрешения целого ряда вопросов и устранения встречающихся затруднений необходимо более полное применение принципов квантовой теории совокупности частиц, чем сделанное в применениях, изложен-

ных в главе III. Там из квантовой теории мы воспользовались в сущности только дискретностью возможных значений энергии системы.

Из затруднений теории мы укажем здесь два, возникших уже давно. Первое затруднение возникло в сущности вместе с появлением представления о световом кванте — фотоне. Дело в том, что если рассматривать излучение как газ, состоящий из фотонов, и применять к нему общие принципы статистики, то мы не получаем формулу Планка для спектральной плотности равновесного излучения. В общих чертах это можно показать так. Выражение Больцмана для среднего числа частиц с импульсами в интервале $(p, p + dp)$ можно написать в следующем виде:

$$d\bar{n} = \text{const.} \cdot e^{-\frac{\epsilon}{\Theta}} p^2 dp. \quad (44,1)$$

Для фотонов: энергия $\epsilon = h\omega$, импульс $p = \frac{h\omega}{c}$, так что

$$\epsilon = pc. \quad (44,2)$$

Подставляя эти значения в (44,1), получим среднее число фотонов с частотами $(\omega, \omega + d\omega)$.

$$d\bar{n} = \text{const.} \cdot e^{-\frac{h\omega}{\Theta}} \omega^2 d\omega.$$

Энергия равновесного излучения при температуре $T = \frac{\Theta}{k}$, соответствующая этому интервалу частот, будет, очевидно, равна

$$E_{\omega} d\omega = h\omega d\bar{n} = \text{const.} \cdot e^{-\frac{h\omega}{\Theta}} \omega^3 d\omega.$$

Таким образом, вместо формулы Планка мы получили формулу Вина, являющуюся её предельным случаем при $h\omega \gg \Theta$ и только в этой области частот и температур согласующуюся с опытом. До появления статистики Бозе эту трудность пытались разрешить различными искусственными гипотезами.

Другое затруднение возникло в связи с теорией электропроводности металлов и касается их теплоёмкости*). Мы знаем, что электропроводность металлов объясняется наличием в металлах электронов, которые в первом приближении можно рассматривать как свободные, взаимодействие которых с решёткой кристалла ограничивается соударениями с ней. Исходя из этого

*) О теории электропроводности металлов см. Лорентц, Теория электронов, гл. I, § 47; Тамм, Теория электромагнитного поля, гл. 3, § 43; Зоммерфельд, Волновая механика, дополнение 1.

представления, удалось дать теорию проводимости металлов, в частности, вывести закон Видемана-Франца о пропорциональности коэффициентов электро- и теплопроводности металлов. Однако, в рамках представлений классической статистики эта теория приводит к неправильной величине теплоёмкости. Действительно, по закону равномерного распределения нужно

приписать среднюю энергию $\frac{3}{2} kT$ на каждый электрон. Значит, к средней энергии ионной решётки $3NkT$ надо добавить энергию свободных электронов. Следовательно, внутренняя энергия и теплоёмкость должны быть (для одновалентного металла, где на каждый ион приходится один свободный электрон) в полтора раза больше, чем для одной решётки. Это приводит к тому, что закон Дюлонга и Пти, который, как мы видели (§ 18), объясняется учётом одной только энергии решётки, без учёта энергии электронов, не должен был бы выполняться даже при высоких температурах, а мы знаем, что он выполняется.

Это затруднение было разрешено только применением статистики Ферми.

§ 45. Принципы симметрии и антисимметрии (принцип Паули) и их формулировка в волновой механике для простейшего случая двух частиц

Мы видели выше, что и после введения основных положений квантовой теории остаётся ряд противоречий и трудностей принципиального характера. Эти трудности были устранены, после того как в статистическую теорию были введены изменения в согласии с представлениями, связанными с «принципом Паули» в одних случаях и «принципом симметрии» — в других. Изменения эти привели к необходимости изменения в основных положениях квантовой статистики. В первом случае, который имеет место, например, для электронов, этим путём мы приходим к так называемой статистике Ферми, в других случаях, например, для фотонов, — к статистике Бозе-Эйнштейна.

Первоначально Паули был вынужден ввести свой принцип в связи с задачей о построении периодической системы элементов, и первоначальная его формулировка относилась к электронам в атоме. Если состояние электрона характеризовать квантовыми числами, определяющими его орбиту и спин электрона, то принцип Паули состоит в том, что в атоме в каждом состоянии (заданном четырьмя квантовыми числами) не может быть больше одного электрона.

Выводы из принципа Паули, касающиеся спектров сложных атомов молекул, оказались в хорошем согласии с опытом. В

дальнейшем принцип Паули был обобщён и распространён на любые системы электронов или протонов. Для других частиц, например, для фотонов, вместо этого требования пришлось ввести другое — требование симметрии волновых функций, заменяющее принцип Паули и играющее вполне аналогичную ему роль в теории совокупности таких частиц.

Мы должны прежде всего формулировать эти принципы и рассмотреть их содержание в рамках понятий квантовой механики. Нужно подчеркнуть, что принцип Паули и принцип симметрии волновых функций не являются следствием основных положений квантовой механики — уравнения Шредингера и вероятностного истолкования волновых функций, а должны быть введены в квантовую механику многих одинаковых частиц, как новые дополнительные принципы.

Рассмотрим сначала простейший случай — систему из двух одинаковых частиц, не взаимодействующих между собой. Состояние такой системы описывается волновой функцией

$$\Psi(x_1, y_1, z_1; x_2, y_2, z_2),$$

зависящей от координат x_1, y_1, z_1 первой и x_2, y_2, z_2 второй частицы (для простоты мы при дальнейших рассуждениях отвлекаемся от спина частицы). Оператор Гамильтона системы равен $H = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2$. Уравнение Шредингера для стационарных состояний системы имеет вид

$$(\mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2)\Psi = E\Psi, \quad (45,1)$$

где E — энергия нашей системы двух частиц. При этом оператор

$$\mathcal{H}_1 = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} \right) + U(x_1, y_1, z_1) \quad (45,2)$$

зависит только от координат первой частицы, оператор \mathcal{H}_2 — только от координат второй частицы. Вид операторов \mathcal{H}_1 и \mathcal{H}_2 одинаков (одинаковые частицы). Для решения этого уравнения можно воспользоваться методом разделения переменных. Будем искать решение уравнения (45,1) в виде произведения функций $\varphi(x_1, y_1, z_1) = \varphi(1)$ от координат одной только первой частицы и функции $\chi(x_2, y_2, z_2) = \chi(2)$ координат второй частицы (1 стоит вместо x_1, y_1, z_1 , 2 — вместо x_2, y_2, z_2)

$$\Psi = \varphi(1)\chi(2). \quad (45,3)$$

Подставляя это выражение в (45,1), убедимся, что оно даёт

решение этого уравнения, если φ и χ удовлетворяют уравнениям

$$\left. \begin{aligned} \mathcal{H}_1 \varphi(1) &= \varepsilon \varphi(1) \\ \mathcal{H}_2 \chi(2) &= (E - \varepsilon) \chi(2) \end{aligned} \right\} \quad (45,4)$$

Так как наши частицы одинаковы, то \mathcal{H}_1 зависит от координат первой частицы, так же как \mathcal{H}_2 зависит от координат второй. ε — собственное значение для первого уравнения, $E - \varepsilon$ — для второго. Поэтому функции $\varphi(1)$ и $\chi(2)$ представляют собой решения одного и того же уравнения Шредингера для одной частицы, но соответствующие разным собственным значениям, разным уровням энергии. Пусть ε_α и ε_β — два собственных значения этого уравнения

$$\mathcal{H}\psi(x, y, z) = \varepsilon\psi(x, y, z), \quad (45,5)$$

а $\psi_\alpha(x, y, z)$ и $\psi_\beta(x, y, z)$ — соответствующие им собственные функции этого уравнения. Тогда мы найдём два (и только два) решения уравнения Шредингера (45,1), соответствующие энергии системы, равной $E = \varepsilon_\alpha + \varepsilon_\beta$. Первое решение Ψ' получим, если положим в (45,3)

$$\begin{aligned} \varphi(1) &= \psi_\alpha(x_1, y_1, z_1), & \chi(2) &= \psi_\beta(x_2, y_2, z_2); \\ \varepsilon &= \varepsilon_\alpha, & E - \varepsilon &= \varepsilon_\beta; \end{aligned}$$

оно равно

$$\Psi' = \psi_\alpha(x_1, y_1, z_1) \psi_\beta(x_2, y_2, z_2). \quad (45,6)$$

Второе решение Ψ'' получим, если в (45,3) положим

$$\begin{aligned} \varphi(1) &= \psi_\beta(x_1, y_1, z_1), & \chi(2) &= \psi_\alpha(x_2, y_2, z_2); \\ \varepsilon &= \varepsilon_\beta & \text{и} & E - \varepsilon = \varepsilon_\alpha; \\ \Psi'' &= \psi_\beta(x_1, y_1, z_1) \psi_\alpha(x_2, y_2, z_2). \end{aligned} \quad (45,7)$$

Первое из этих решений соответствует состоянию системы, при котором первая частица находится в состоянии ψ_α с энергией ε_α , вторая частица — в состоянии ψ_β с энергией ε_β . Второе решение изображает состояние системы, при котором первая частица — в состоянии ψ_β , а вторая — в состоянии ψ_α . Величина $|\Psi|^2 dV_1 dV_2$ даёт в том и другом случае в согласии с общими положениями волновой механики вероятность того, что первая частица находится в объёме $dV_1 = dx_1 dy_1 dz_1$, вторая — в объёме $dV_2 = dx_2 dy_2 dz_2$.

Таким образом, для нашей системы, состоящей из двух частиц, мы имеем случай «кратных» собственных значений энергии. Одному и тому же собственному значению энергии $E = \varepsilon_\alpha + \varepsilon_\beta$

соответствуют два различных состояния системы — две различные волновые функции, Ψ' и Ψ'' . Такая кратность собственных значений («вырождение») всегда связана с некоторой симметрией системы. В нашем случае она связана с симметрией (одинаковостью) частиц, выражающейся в том, что функция Гамильтона системы (даже в случае наличия взаимодействия между частицами) — симметричная функция частиц, не изменяющаяся при перестановке их координат.

Поскольку уравнение Шредингера (45,1) линейно и однородно, решением его, соответствующим той же энергии системы E , будет и любая линейная комбинация Ψ решений Ψ' и Ψ'' :

$$\Psi = c' \Psi' + c'' \Psi'' = c' \psi_\alpha(1) \psi_\beta(2) + c'' \psi_\beta(1) \psi_\alpha(2). \quad (45,8)$$

Каждой такой функции должно соответствовать определённое состояние системы.

Дело будет, однако, обстоять иначе, если мы введём принцип Паули. Если наши частицы — электроны (или протоны, но не фотоны), то, как сказано выше, в силу этого принципа возможны только такие состояния системы, при которых нет двух частиц, находящихся в одном и том же состоянии. Это значит, что возможны состояния системы, соответствующие не всем решениям уравнения Шредингера, а из этих решений нужно выбрать некоторые так, чтобы соблюсти принцип Паули.

Для нашей системы из двух частиц такой выбор сделать очень просто. Среди волновых функций нашей системы (45,8) есть функция

$$\Psi_A = \psi_\alpha(1) \psi_\beta(2) - \psi_\alpha(2) \psi_\beta(1), \quad (45,9)$$

это — «антисимметричная» функция. При перестановке координат двух частиц она меняет знак. Она равна нулю, если обе частицы находятся в одинаковых состояниях. Поэтому принцип Паули в волновой механике выражают так, что принимают, что из всех допустимых с точки зрения уравнения Шредингера состояний возможны только состояния, изображаемые антисимметричными волновыми функциями. Отсюда принцип Паули в первоначальной формулировке получается сразу; невозможность для двух электронов находиться в одном и том же состоянии выражается в том, что тогда волновая функция системы — нуль.

«Антисимметричное» состояние системы из двух электронов с волновой функцией Ψ_A (45,9), допускаемое принципом Паули, уже не может быть истолковано так, что при нём первый электрон находится в состоянии ψ_α , а второй — в состоянии ψ_β (или

наоборот). Можно только сказать, что при этом какой-то один электрон находится в состоянии α , а какой-то другой — в состоянии β .

Заметим в связи с этим, что вероятность определённого положения электронов в объёмах dV_1 и dV_2 даётся выражением

$$|\Psi_A|^2 dV_1 dV_2. \quad (45,10)$$

Данную величину можно было бы понимать так: это вероятность того, что один электрон (а не какой-то определённый, например, первый) находится в объёме dV_1 , другой — в dV_2 . Тогда вероятность нужно, очевидно, нормировать так:

$$\int_V dV_2 \int_V |\Psi_A|^2 dV_1 = 1. \quad (45,11)$$

При этом внутренний интеграл нужно брать при условии $x_1 < x_2, y_1 < y_2, z_1 < z_2$, а внешний — по всем возможным значениям x_2, y_2, z_2 , так как при этом учтены все возможные состояния системы. Однако, удобнее (45,10) понимать, как вероятность первой частицы (электрону) быть в dV_1 , второй — в dV_2 . При этом нужно только взять такое нормирование

$$\int_V dV_2 \int_V |\Psi_A|^2 dV_1 = 1 \quad (45,12)$$

— по координатам обеих частиц интегрирование по всем возможным значениям. Легко видеть, что, поскольку $|\Psi_A|^2$ — симметричная величина, математические ожидания любых симметричных в координатах частиц (а только такие величины и имеют смысл) будут при обоих способах определения вероятности одинаковы.

Таким образом, принцип Паули в его квантово-механической формулировке требует отказа от индивидуализации частиц. Мы исходили из того, что две одинаковые частицы (например, два электрона) абсолютно не отличимы друг от друга. Это нашло себе выражение в том, что мы считали оператор Гамильтона системы H симметричной функцией координат (и спинов) частиц. Если две частицы поменять местами, то результат такого обмена никак нельзя обнаружить. С этой точки зрения отказ от индивидуализации частиц естественен. Можно думать, что к этому выводу должна прийти всякая удовлетворительная теория, от которой мы вправе требовать, чтобы два неразличимых никакими опытами состояния она рассматривала, как одно и то же состояние.

Кроме антисимметричной функции (45,9) среди функций (45,8) есть ещё функция симметричная

$$\Psi_S = \psi_\alpha(1) \psi_\beta(2) + \psi_\beta(1) \psi_\alpha(2), \quad (45,13)$$

не изменяющаяся при перестановке координат частиц. Допущение, что для системы возможны только состояния, описываемые симметричными функциями, также ведёт к отказу от индивидуализации частиц и приводит к статистике Бозе-Эйнштейна, имеющей место, в частности, для фотонов.

§ 46. Принцип Паули и принцип симметрии в волновой механике системы, состоящей из многих одинаковых частиц

Изложенные соображения нетрудно обобщить на случай системы, состоящей из N частиц. Предположим сначала, что взаимодействие между частицами можно не рассматривать и опять отвлечёмся от спина частиц. Гамильтон оператор системы равен

$$H = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 + \dots + \mathcal{H}_N, \quad (46,1)$$

причём оператор \mathcal{H}_i действует на координаты i -ой частицы. Все операторы \mathcal{H}_i одинаковы, только действуют на функции координат разных частиц. Состояние системы описывается волновой функцией

$$\Psi(x_1, y_1, z_1, \dots, z_N) = \Psi(1, 2, \dots, N), \quad (46,2)$$

удовлетворяющей для стационарного состояния системы уравнению

$$H\Psi = E\Psi, \quad (46,3)$$

причём E — энергия системы в этом состоянии. Воспользовавшись, как и раньше, методом разделения переменных, получим одно из решений задачи в виде

$$\Psi = \psi_\alpha(1) \psi_\beta(2) \dots \psi_\omega(N), \quad (46,4)$$

где $\psi_\alpha, \psi_\beta, \psi_\omega$ — собственные функции уравнения Шредингера для одной частицы, удовлетворяющие уравнению

$$\mathcal{H}\psi = \varepsilon\psi, \quad (46,5)$$

соответствующие собственным значениям $\varepsilon_\alpha, \varepsilon_\beta, \dots, \varepsilon_\omega$, причём $\varepsilon_\alpha + \varepsilon_\beta + \dots + \varepsilon_\omega = E$. Другие решения уравнения (46,3), соответствующие тому же значению E , получаются путём всех возмож-

ных перестановок координат частиц в выражении (46,4); таким путём получим решения:

$$\begin{aligned}\Psi' &= \psi_\alpha(2) \psi_\beta(1) \dots \psi_\omega(N), \\ \Psi'' &= \psi_\alpha(3) \psi_\beta(1) \dots \psi_\omega(N). \\ &\dots \dots \dots\end{aligned}$$

Если все состояния $\psi_\alpha, \psi_\beta, \dots, \psi_\omega$ различны, мы получим таким путём всего $N!$ различных функций, т. е. собственное значение E , в этом случае $N!$ -кратное. Наиболее общее решение получим, если составим линейную однородную (с произвольными коэффициентами) функцию от всех этих собственных функций, т. е. выражение

$$\sum c_k \Psi^{(k)}. \quad (46,6)$$

Если через $P\Psi$ обозначить функцию, получающуюся из функции (46,4) с помощью некоторой перестановки координат частиц, то общее решение (46,6) можно написать в виде

$$\sum_P c_P P\Psi, \quad (46,7)$$

где сумма распространяется на все возможные перестановки. Сама функция Ψ также входит в эту сумму, она получается в результате «тождественной перестановки» $P=1$ (т. е. отсутствия всяких изменений в функции Ψ). Эту тождественную перестановку тоже нужно включить в число возможных перестановок.

Среди функций (46,7) есть две функции, обладающие особыми свойствами. Это, во-первых, симметричная функция, соответствующая случаю, когда все $c_P=1$,

$$\Psi_S = \sum_P P\Psi, \quad (46,8)$$

не меняющаяся при любой перестановке координат частиц. При перестановках в этой функции только меняются местами члены суммы.

Во-вторых, антисимметричная функция Ψ_A , соответствующая выбору $c_P=1$, если перестановка P состоит из чётного числа транспозиций (перестановок двух частиц), и $c_P=-1$, если P состоит из нечётного числа транспозиций. Эта функция имеет вид

$$\Psi_A = \sum_P \pm P\Psi, \quad (46,9)$$

где в сумме все члены, соответствующие чётным P , нужно брать со знаком $+$, соответствующие нечётным P , со знаком $-$. Эта функция Ψ_A только меняет знак при перестановке координат любой пары частиц, так как при этом все члены суммы меняют знак, поскольку ко всем перестановкам прибавляется одна транспозиция. В случае отсутствия взаимодействия, когда Ψ имеет вид (46,4), по определению детерминанта Ψ_A , очевидно, можно написать в виде:

$$\Psi_A = \begin{vmatrix} \psi_\alpha(1) \psi_\beta(1) \dots \psi_\omega(1) \\ \psi_\alpha(2) \psi_\beta(2) \dots \psi_\omega(2) \\ \dots \dots \dots \\ \psi_\alpha(N) \psi_\beta(N) \dots \psi_\omega(N) \end{vmatrix}. \quad (46,10)$$

Если среди состояний $\alpha, \beta, \dots, \omega$ есть хотя бы два одинаковых, то $\Psi_A=0$, так как в этом случае в (46,9) попарно равны члены, отличающиеся знаком. Это же видно сразу из (46,10), так как в этом случае в детерминанте получаются два одинаковых столбца. Таким образом, если мы потребуем, чтобы состояние системы электронов описывалось всегда антисимметричными волновыми функциями, то тем самым мы потребуем выполнения принципа Паули в виде запрета нескольким электронам находиться в одном и том же квантовом состоянии. Таким образом, принцип («запрет») Паули выражается в квантовой механике в том, что допускаются только антисимметричные волновые функции.

Как уже указывалось, совокупность электронов описывается антисимметричными функциями; для них имеет место принцип Паули. Из элементарных частиц также совокупности протонов подчиняются принципу Паули, ему подчиняются также нейтроны и «нейтрино».

Состояние совокупности фотонов описывается симметричными волновыми функциями.

Исходя из требований инвариантности, по отношению к преобразованиям Лоренца уравнений квантовой механики для элементарных частиц, Паули показал, что симметрия или антисимметрия волновых функций совокупностей элементарных частиц связана с тем, какой спин имеют элементарные частицы. При этом под величиной спина для частиц, имеющих отличную от нуля массу покоя, понимается величина момента количества движения, которой обладает покоящаяся частица. Если же масса покоя равна нулю (фотоны), то величиной спина частицы называется наименьший момент количества движения, который может иметь частица. Спин частицы может равняться либо

полуцелому кратному h (электроны, позитроны, протоны, нейтроны — спин равен $\frac{1}{2}h$), либо — целому (фотоны — h , та же величина спина принимается предположительно для мезотронов).

Паули показал, что для элементарных частиц с полуцелым спином волновые функции — антисимметричные, для элементарных частиц с целым спином — симметричные.

Пусть теперь мы имеем совокупность частиц, каждая из которых состоит из нескольких элементарных частиц (например, атомарный водород или газ, состоящий из молекул), и будем в нашем рассмотрении трактовать каждую из таких частиц, как неделимую. Тогда в случае, когда каждая такая частица состоит из чётного числа элементарных частиц, подчиняющихся запрету Паули, состояние системы должно описываться волновой функцией, симметричной относительно координат таких сложных частиц и антисимметричной, если каждая частица состоит из нечётного числа таких элементарных частиц. Действительно, в первом случае, переставляя две частицы, мы тем самым совершаем перестановку чётного числа элементарных частиц, и потому антисимметричная (по отношению к их координатам) волновая функция не должна меняться при перестановках сложных частиц — она должна быть симметричной относительно координат этих сложных частиц. Во втором случае перестановка сложных частиц состоит в перестановке нечётного числа элементарных и потому должна менять знак волновой функции. Другими словами, волновая функция должна быть антисимметричной функцией координат сложных частиц. Являются ли частицы элементарными или совокупностью определённого числа элементарных — имеет существенное значение для «статистики» этих частиц (т. е. выбора симметричных или антисимметричных состояний). Если в состав системы входят частицы первого и второго рода, то волновая функция системы должна быть симметричной по отношению к перестановке координат частиц первого рода и антисимметричной по отношению к координатам частиц второго рода.

Допущение только симметричных или только антисимметричных волновых функций может быть истолковано, как отказ от индивидуализации частиц. Это отсутствие индивидуализации и отличает статистику Ферми антисимметричных волновых функций, получающуюся в случае наличия запрета Паули, и статистику Бозе-Эйнштейна, соответствующую симметричным волновым функциям, от классической. В классической статистике состояния, получающиеся одно из другого путём обмена частиц, рассматривались как различные. Именно, если n_x частиц находится в состоянии ψ_x , n_y — в состоянии ψ_y и т. д., n_w — в состоянии ψ_w , так что $n_x + n_y + \dots + n_w = N$,

то таким значениям соответствует $\frac{N!}{n_x! n_y! \dots n_w!}$ различных состояний, отличающихся одно от другого только перестановкой частиц. В случае же симметричных волновых функций совокупности чисел n_x, n_y, \dots, n_w соответствует только одно состояние, описываемое симметричной волновой функцией. В случае антисимметричных волновых функций, когда кроме отказа от индивидуализации принимается ещё запрет Паули, совокупности чисел n_x, n_y, \dots, n_w соответствует одно состояние (когда все числа n_x, n_y, \dots, n_w равны либо нулю, либо единице) и ни одного состояния, когда хотя бы одно из чисел n_x, n_y, \dots, n_w больше единицы (т. е. когда две и больше частиц находится в одном и том же состоянии).

Перенумеруем состояния отдельных частиц и будем через n_1, n_2, \dots, n_k попрежнему обозначать числа частиц в этих состояниях. Совокупность чисел $n_1, n_2, \dots, n_k \dots$ определяет некоторое состояние всей системы, содержащей N частиц. Ясно, что

$$\sum_{k=1}^{\infty} n_k = N.$$

Обозначим через $\Omega(n_1, n_2, n_3, \dots)$ число возможных состояний системы, соответствующих заданным числам n_1, n_2, n_3, \dots . Величину $\Omega(n_1, n_2, n_3, \dots)$ можно назвать кратностью этого состояния системы, понимая при этом кратность (в противоположность прежнему), как число состояний системы, совместимых с принципом симметрии или антисимметрией и соответствующих данным n_1, n_2, n_3, \dots . В случае отсутствия требований симметрий (или антисимметрий) — в случае «классической» (в этом смысле) статистики Ω даёт общее число таких состояний, она равна

$$\Omega(n_1, n_2, n_3, \dots) = \frac{N!}{n_1! n_2! n_3! \dots} \quad (46,11)$$

В случае статистики Бозе-Эйнштейна

$$\Omega(n_1, n_2, n_3, \dots) = 1 \quad (46,12)$$

для всех значений n_1, n_2, n_3, \dots

В случае статистики Ферми

$$\left. \begin{aligned} \Omega(n_1, n_2, n_3, \dots) &= 1, \\ \Omega(n_1, n_2, n_3, \dots) &= 0, \end{aligned} \right\} \quad (46,13)$$

если все $n_k \leq 1$, и
если хотя бы одно $n_k > 1$.

Изложенные формулировки остаются без изменения и в том случае, когда учитывается взаимодействие между частицами. В этом случае функция Гамильтона хотя уже не может быть представлена в виде (46,4), но попрежнему симметрична относительно координат частиц. Поэтому из любого решения Ψ путём перестановки координат частиц мы снова получаем решение задачи, так что формулы (46,7), (46,8), (46,9) сохраняют силу и здесь. Только в этом случае частные решения уже не могут быть найдены методом разделения переменных, так что формулы (46,4) и (46,10) не имеют места.

До сих пор мы отвлекались от спина (магнитного момента) электрона. Если его учесть, то формулировка принципа Паули для электронов (или вообще частиц со спином) остаётся прежней. Волновая функция системы должна менять знак при перестановке всех величин, определяющих два электрона, т. е. при перестановке их координат и переменных, определяющих их спин. Мы должны, таким образом, только определять состояние частиц волновой функцией, зависящей кроме координат ещё от «спиновой переменной», могущей принимать два значения. Если же мы будем определять состояние электрона исполно, волновыми функциями, зависящими только от координат, то в каждом так определённом состоянии могут быть два электрона с двумя разными направлениями спина.

Как уже указывалось, ограничение симметричными и антисимметричными функциями не вытекает из уравнений квантовой механики. Необходимо поэтому показать, что оно им не противоречит. Именно нужно показать, что если система в определённый момент находится в состоянии, описываемом симметричной (или антисимметричной) функцией, то при дальнейшем изменении состояния системы, происходящем по законам квантовой механики, состояние её будет для любого момента времени описываться опять симметричной (или антисимметричной) функцией. Доказательство этого положения следующее. Волновая функция системы подчиняется уравнению Шредингера

$$H\Psi = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t}, \quad (46,14)$$

причём оператор H — симметричный по отношению к координатам частиц; он может (для неизолированной системы) зависеть и от времени. Пусть $\Psi(t)$ — решение этого уравнения и пусть значение этого решения, при $t=0$ равно $\Psi(0)$, — антисимметричная функция, так что если T обозначает операцию перестановки координат двух каких-либо частиц (транспозицию), то

$$T\Psi(0) = -\Psi(0). \quad (46,15)$$

Рассмотрим функцию

$$\Phi(t) = T\Psi(t) + \Psi(t). \quad (46,16)$$

В силу (46,15) $\Phi(0) = 0$; кроме того, так как сумма двух решений $\Psi(t)$ и $T\Psi(t)$ уравнения Шредингера (46,14), равная $\Phi(t)$, есть также его решение, то из этого вытекает, что $\Phi(t) = 0$. Действительно, умножая уравнение

$$H\Phi = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Phi}{\partial t}$$

на сопряжённую функцию Φ^* , а сопряжённое ему уравнение — на Φ , складывая и интегрируя по всем значениям координат, получим:

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} \int \Phi^* \Phi d\tau = \int \{\Phi H \Phi^* - \Phi^* H \Phi\} d\tau,$$

где $d\tau = dx_1 dy_1 \dots dz_N$. В силу самосопряжённости оператора H правая часть равна нулю, так что

$$\frac{\partial}{\partial t} \int \Phi^* \Phi d\tau = 0$$

и, значит,

$$\int \Phi^* \Phi d\tau = \text{const.},$$

а так как при $t=0$ и $\Phi=0$, то

$$\int \Phi^* \Phi d\tau = \int |\Phi|^2 d\tau = 0,$$

т. е. $\Phi=0$ для любого t , или

$$T\Psi(t) = -\Psi(t).$$

А это значит, что функция Ψ остаётся антисимметричной для любого t . Доказательство для случая симметрии такое же.

§ 47. Возможные квантовые состояния частицы в сосуде

В дальнейшем мы будем прилагать квантовые статистики к газу, т. е. к совокупности невзаимодействующих частиц. Поэтому мы рассмотрим, какие состояния может иметь согласно квантовой теории частица, находящаяся внутри сосуда (который для простоты будем считать кубом со сторонами, равными L) с непроницаемыми стенками. Такие стенки осуществляются при помощи «потенциального барьера», т. е., другими словами, потенциальная энергия частицы внутри сосуда — нуль, при

приближении же к стенкам быстро растёт до бесконечности. При этом, чтобы обеспечить полную невозможность прохождения частицы через барьер, в квантовой теории необходимо принять, что этот барьер именно бесконечно высокий. (В классическом случае он должен быть для этого только достаточно высоким.)

Состояние частицы описывается волновой функцией ψ , удовлетворяющей уравнению Шредингера для стационарных состояний. Внутри сосуда, где потенциальная энергия — нуль, это уравнение имеет вид

$$\nabla^2 \psi + k^2 \psi = 0. \quad (47,1)$$

Волновое число k связано с импульсом частицы p и её энергией ϵ в этом стационарном состоянии соотношениями Бройля:

$$\left. \begin{aligned} k &= \frac{p}{\hbar}, \\ k^2 &= \frac{2m\epsilon}{\hbar^2}. \end{aligned} \right\} \quad (47,2)$$

На стенках сосуда должны быть выполнены граничные условия

$$\psi = 0, \quad (47,3)$$

выражающие невозможность проникновения частицы через стенки.

Как мы видели (см. § 19), уравнение (47,1) при граничных условиях (47,3) имеет следующее решение:

$$\psi = \sin k_x x \sin k_y y \sin k_z z, \quad (47,4)$$

удовлетворяющее граничным условиям на стенках при

$$x=0, \quad y=0, \quad z=0 \quad \text{и} \quad x=L, \quad y=L, \quad z=L,$$

если

$$k_x = \frac{\pi\rho}{L}, \quad k_y = \frac{\pi\sigma}{L}, \quad k_z = \frac{\pi\tau}{L}; \quad \rho, \sigma, \tau = 1, 2, 3, \dots \quad (47,5)$$

Подставляя (47,4) в (47,1), убеждаемся, что (47,4) удовлетворяет этому уравнению, если

$$k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = \left(\frac{\pi}{L}\right)^2 (\rho^2 + \sigma^2 + \tau^2). \quad (47,6)$$

Можно показать, что, таким образом, мы получаем полную систему решений уравнения (47,1). Каждому из них соответствует возможное состояние частицы с импульсом p , причём

$$p^2 = (\hbar k)^2 = \left(\frac{\hbar\pi}{L}\right)^2 (\rho^2 + \sigma^2 + \tau^2), \quad (47,7)$$

и энергией

$$\epsilon = \frac{p^2}{2m}.$$

Число $dZ(p)$ стационарных состояний с импульсом в промежутке $p, p+dp$ можно найти совершенно так же, как число нормальных колебаний в § 19. Оно равно числу точек пространственной кубической решётки (с ячейкой, сторона которой равна $\frac{\hbar\pi}{L}$), расположенных в промежутке между двумя шарами радиусов p и $p+dp$, которые лежат в положительном октанте. Поэтому это число равно отношению объёма шарового слоя к объёму ячейки $\left(\frac{\hbar\pi}{L}\right)^3 = \frac{(\hbar\pi)^3}{V}$, т. е.

$$dZ(p) = \frac{1}{8} \frac{4\pi p^2 dp}{\left(\frac{\hbar\pi}{L}\right)^3} = \frac{V p^2 dp}{2\pi^2 \hbar^3}, \quad (47,8)$$

где $V = L^3$ — объём сосуда.

Выражая это число через энергию частицы ϵ , получим:

$$dZ(\epsilon) = \frac{Vm^{3/2}}{2^{1/2}\pi^2 \hbar^3} \epsilon^{1/2} d\epsilon.$$

Заметим, что ввиду того, что мы пользовались скалярным волновым уравнением (47,1), в котором спин электрона не учтён, для электронов нужно ещё отдельно учесть, что состояния электронов могут отличаться в смысле направления спина. Учёт этого обстоятельства ведёт к необходимости удвоить число возможных состояний (47,9) соответственно двум возможным независимым направлениям спина и даёт:

$$dZ(\epsilon) = VB\epsilon^{1/2} d\epsilon; \quad B = \frac{2^{1/2} m^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3}. \quad (47,9)$$

Применяя эти выводы к фотонам, нужно иметь в виду, что выражение (47,8) сохраняется и здесь. Его нужно только удвоить, чтобы учесть возможность поляризации фотона (см. § 19). Однако, для фотона импульс и энергия уже связаны не соотношением (47,7), вытекающим из механики Ньютона, а соотношением

$$p = \frac{\epsilon}{c} \quad (47,10)$$

(где c — скорость света), вытекающим из релятивистской механики для частицы с массой покоя, равной нулю. Поэтому уравнение (47,9) в этом случае не имеет места, а должно быть заменено уравнением

$$dZ(\epsilon) = \frac{V}{\pi^2} \frac{\epsilon^2 d\epsilon}{c^3 \hbar^3}. \quad (47,11)$$

§ 48. Применение статистики Бозе к фотонному газу

Переходя к приложениям изложенных общих положений, рассмотрим прежде всего излучение. Будем рассматривать его с точки зрения представления о фотонах, как своеобразный «фотонный» газ, и поставим себе задачу найти плотность излучения $\epsilon_\omega d\omega$, соответствующую участку частот $\omega, \omega + d\omega$, при термодинамическом равновесии.

Мы видели (§ 43), что, рассматривая излучение, как электромагнитные волны, и применяя к ним квантовую теорию, мы получаем формулу Планка для спектральной плотности равновесного излучения, вполне согласную с опытом.

Исходя же из представления о фотонах и пользуясь классическим выражением Максвелла-Больцмана для среднего числа частиц с определённой энергией, мы пришли к неправильной формуле Вина для плотности равновесного излучения. Как уже указано, разрешение этой трудности дало только введение статистики Бозе-Эйнштейна, применение которой к фотонам даёт правильное планковское выражение для плотности равновесного излучения.

Таким образом, оказывается, что представление об излучении как о квантовых волнах и представление о нём как о фотонном газе, подчиняющемся принципу симметрии, то-есть статистике Бозе-Эйнштейна, в рассматриваемом вопросе о равновесии совершенно эквивалентны. Заметим, что эквивалентность этих двух представлений не ограничивается рассматриваемым здесь частным вопросом, а представляет собой общее положение квантовой теории света.

Исторически статистика Бозе возникла именно в связи с решением задачи о равновесном излучении с точки зрения представления о фотонах ещё до ясной формулировки общих принципов квантовой механики многих тел и принципа Паули.

Пусть в замкнутой, идеально отражающей оболочке находится излучение — совокупность фотонов. Рассматриваем фотоны (как в § 44) как частицы с энергией $\epsilon = h\omega$ и импульсом $p = \frac{h\omega}{c}$. Тогда число возможных квантовых состояний фотона с энергией в интервале $\epsilon, \epsilon + d\epsilon$ или; что то же, с частотой в интервале $\omega, \omega + d\omega$ согласно (47,11) равно

$$dZ = \frac{V \epsilon^2 d\epsilon}{\pi^2 c^3 h^3} = \frac{V \omega^2 d\omega}{\pi^2 c^3}. \quad (48,1)$$

Если среднее число фотонов в определённом состоянии с энергией ϵ равно $\bar{n} = n(\epsilon)$, то энергия этих фотонов равна

$$\epsilon \bar{n} = h\omega \bar{n}. \quad (48,2)$$

Следовательно, интересующая нас энергия в интервале частот $\omega, \omega + d\omega$ равна $\epsilon \bar{n} dZ$, а плотность её равна

$$\epsilon_\omega d\omega = \frac{\epsilon \bar{n} dZ}{V} = \frac{h\omega^3 d\omega \bar{n}}{\pi^2 c^3}. \quad (48,3)$$

Задача заключается, таким образом, в отыскании среднего числа частиц $\bar{n}(\epsilon)$ или, поскольку уровни энергии частицы (фотона) в нашем случае дискретны, в отыскании среднего числа частиц $\bar{n}_k = n(\epsilon_k)$ в состоянии с энергией ϵ_k . Для решения этой задачи мы предполагаем, что наш ящик с излучением помещён в термостате. Тогда вероятность состояния излучения, которое определено заданием чисел частиц n_1, n_2, n_3, \dots в различных возможных состояниях, даётся каноническим выражением

$$W(n_1, n_2, n_3, \dots) = e^{-\frac{E-E}{\theta}}, \quad (48,4)$$

причём энергия системы E равна

$$E = \sum n_k \epsilon_k.$$

Поскольку мы принимаем здесь статистику Бозе, каждой совокупности чисел n_1, n_2, n_3, \dots соответствует только одно возможное состояние системы

$$\Omega(n_1, n_2, n_3, \dots) = 1.$$

Поэтому вероятность состояния можно написать в виде

$$W(n_1, n_2, n_3, \dots) = e^{-\frac{V - n_1 \epsilon_1 - n_2 \epsilon_2 - n_3 \epsilon_3 - \dots}{\theta}}. \quad (48,5)$$

В рассматриваемом нами случае фотонов условие постоянства числа частиц $\sum_k n_k = N$ не имеет места, потому что фотоны могут исчезать и появляться (при испускании и поглощении света), и общее число их ничем не фиксировано. Таким образом, в этом случае числа n_1, n_2, n_3, \dots представляют собой независимые переменные, определяющие состояние системы. Кроме того, выражение (48,5) показывает, что вероятность состояния имеет вид произведения множителей типа $\text{const.} e^{-\frac{\epsilon_k n_k}{\theta}}$. Это значит, что переменные n_k представляют собой статистически независимые величины. Вероятность определённого значения каждого n_k ($n_k = 0, 1, 2, \dots$) даётся выражением

$$C_k e^{-\frac{n_k \epsilon_k}{\theta}}, \quad (48,6)$$

где C_k — нормирующий множитель, определяемый из уравнения

$$C_k \sum_{n_k=0}^{\infty} e^{-\frac{n_k \varepsilon_k}{\Theta}} = 1. \quad (48,7)$$

Поэтому средние числа частиц в разных состояниях системы могут быть найдены независимо друг от друга. Среднее число частиц в k -ом состоянии равно

$$\bar{n}_k = C_k \sum_{n_k=0}^{\infty} n_k e^{-\frac{n_k \varepsilon_k}{\Theta}} = \frac{\sum_{n_k=0}^{\infty} n_k e^{-\frac{n_k \varepsilon_k}{\Theta}}}{\sum_{n_k=0}^{\infty} e^{-\frac{n_k \varepsilon_k}{\Theta}}}.$$

Обозначая $e^{-\frac{\varepsilon_k}{\Theta}}$ через q_k ($q_k \leq 1$), получим

$$\bar{n}_k = \frac{\sum_{n_k=0}^{\infty} n_k q_k^{n_k}}{\sum_{n_k=0}^{\infty} q_k^{n_k}}. \quad (48,8)$$

Это выражение — того же типа, что и в § 37. Обозначив, так же как там, $\sum_{n_k=0}^{\infty} q_k^{n_k}$ через z , получим, как легко видеть из (48,8):

$$\bar{n}_k = q_k \frac{\partial \ln z}{\partial q_k}.$$

Но величина z равна

$$z = \sum_{n_k=0}^{\infty} q_k^{n_k} = \frac{1}{1 - q_k};$$

поэтому, логарифмируя и дифференцируя, получим

$$\bar{n}_k = \frac{q_k}{1 - q_k} = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_k}{\Theta}} - 1} \quad (48,9)$$

или, в наших первоначальных обозначениях,

$$\bar{n} = \bar{n}(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon}{\Theta}} - 1} = \frac{1}{e^{\frac{h\omega}{\Theta}} - 1}. \quad (48,10)$$

Подставляя в (48,3), получаем формулу Планка:

$$e_{\omega} d\omega = \frac{h\omega^3 d\omega}{\pi^2 c^3 (e^{\frac{h\omega}{\Theta}} - 1)}.$$

§ 49. Статистика Ферми для случая «вырождения» газа

Пусть мы имеем совокупность N электронов, заключённых в сосуде. Стенки сосуда мы рассматриваем как бесконечно высокий потенциальный барьер (§ 47), обеспечивающий невозможность выхода электронов из сосуда. Взаимодействием электронов между собой будем пренебрегать. Так в первом приближении можно рассматривать электроны в металле. В этом параграфе мы рассмотрим случай очень низких температур, когда все существенные величины могут быть получены весьма просто.

Состояние нашей системы мы определяем заданием чисел частиц n_1, n_2, n_3, \dots в состояниях с энергиями $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \dots$. Каждой совокупности чисел n_1, n_2, n_3, \dots , в которой все n_k либо нули, либо единицы, соответствует одно (антисимметричное) состояние системы. Состояния же системы, при которых хотя бы одно из чисел n_k больше единицы, невозможны в силу принципа Паули.

Вероятность состояния нашей системы, соответствующего определённым значениям n_1, n_2, n_3, \dots , если система помещена в термостат, даётся каноническим выражением

$$W(n_1, n_2, n_3, \dots) = e^{-\frac{E}{\Theta}} \Omega(n_1, n_2, n_3, \dots), \quad (49,1)$$

где $\Omega(n_1, n_2, n_3, \dots)$ — кратность состояния. В нашем случае в согласии со сказанным выше (см. стр. 185, § 46) $\Omega = 1$, если все $n_k \leq 1$, и $\Omega = 0$, если хотя бы одно $n_k > 1$. Так как мы отвлекаемся от взаимодействия частиц, то энергия системы E равна сумме энергий всех частиц

$$E = \sum n_k \varepsilon_k;$$

кроме того, очевидно,

$$\sum n_k = N.$$

Из (49,1) вытекает, что для очень низкой температуры Θ сколько-нибудь заметной вероятностью (близкой к единице) обладает состояние с наименьшей возможной энергией; вероятность других состояний очень мала. Область температур, когда это имеет место, называется областью «вырождения газа». Ввиду наличия запрета Паули наименьшая возможная энергия

E_0 в отличие от классического случая положительна, а не равна нулю. Состояние, совместимое с запретом Паули и обладающее наименьшей энергией, получится, очевидно, когда $n_k = 1$ для N наименьших уровней энергии частицы, другими словами, если электронами «занято» N низших уровней. Эту наименьшую энергию E_0 (её называют нулевой энергией) легко найти. Число состояний электрона (число уровней) с энергией его между ε и $\varepsilon + d\varepsilon$ согласно (47,9) равно

$$dZ(\varepsilon) = VB \varepsilon^{1/2} d\varepsilon$$

где $B = \frac{2^{1/2} m^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3}$.

В каждом из N низших состояний находится один электрон; поэтому

$$E_0 = \sum_{k=1}^N \varepsilon_k = \int_0^{\zeta_0} \varepsilon dZ(\varepsilon) = \frac{2}{5} VB \zeta_0^{5/2}, \quad (49,2)$$

где ζ_0 — энергия наивысшего занятого уровня. Кроме того, число занятых уровней равно общему числу электронов, так что

$$N = \int_0^{\zeta_0} dZ(\varepsilon) = \frac{2}{3} BV \zeta_0^{3/2}. \quad (49,3)$$

Подставив значение B , получаем отсюда:

$$\zeta_0 = \left(\frac{3N}{2V}\right)^{2/3} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{2/3}. \quad (49,4)$$

Таким образом, ζ_0 определяется массой частицы (электрона) m и плотностью газа $\frac{N}{V}$. Разделив (49,2) на (49,3), находим (при учёте спина):

$$E_0 = \frac{3N\zeta_0}{5} = \frac{3\hbar^2 N}{10m} \left(3\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{2/3}. \quad (49,5)$$

В отличие от классического случая, когда $\bar{E} = \frac{3}{2} N\theta$, мы видим, что в статистике Ферми при понижении температуры средняя энергия \bar{E} стремится к значению E_0 , зависящему только от плотности газа. Это стремление энергии к предельному значению, как можно показать (§ 51), происходит достаточно быстро, так что при переходе к области вырождения теплоёмкость $C_v = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T}$ стремится к нулю. (Конечно, это ещё не вытекает из стремления энергии к постоянному значению, так

как если бы, например, \bar{E} равнялось бы $E_0 + \text{const.} T$, то C_v была бы отлична от нуля.)

Постараемся дать грубую оценку верхнего предела области температур, при которых имеет место вырождение газа. Чтобы вырождение имело место, вероятность любого состояния с энергией E_1 , отличного от состояния с минимальной энергией, должна быть исчезающе мала по сравнению с вероятностью этого последнего, т. е.

$$\frac{e^{-\frac{E_1 - E_0}{\theta}}}{e^{-\frac{E_0 - E_0}{\theta}}} \gg e^{-\frac{E_1 - E_0}{\theta}},$$

или

$$\frac{E_1 - E_0}{\theta} \gg 1. \quad (49,6)$$

За состояние с энергией E_1 мы можем взять уже состояние, при котором один из занятых уровней освобождён, и бывший на нём электрон получает энергию, большую, чем энергия ζ_0 последнего занятого уровня. В этом случае энергия E_1 , очевидно, порядка $E_0 + \zeta_0$. Так что в случае вырождения должно быть выполнено условие $\frac{\zeta_0}{\theta} \gg 1$ или, пользуясь (49,5),

$$\frac{\hbar^2}{2m\theta} \left(3\pi^2 \frac{N}{V}\right)^{2/3} \approx \frac{\hbar^2}{m\theta} \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3} \gg 1. \quad (49,7)$$

Таким образом, область вырождения простирается до более высоких температур при малой массе частиц (электроны) и при большой плотности $\frac{N}{V}$. Для электронного газа в металле, где

плотность $\frac{N}{V}$ очень велика (примерно, один электрон на ион решётки); вырождение имеет место вплоть до десятков тысяч градусов, т. е. во всяком случае для всех температур, когда металл является твёрдым телом. Этим разрешается в теории металлов основное затруднение, состоящее в том, что теплоёмкость металла равна 6 калориям, т. е. теплоёмкости кристаллической решётки, а электроны не вносят ничего в величину теплоёмкости. Действительно, электронный газ в металле вырожден, а, как указано выше; теплоёмкость его в этом случае очень мала (по сравнению с теплоёмкостью; определяемой решёткой). Это заключение без существенных изменений сохраняется и в более совершенной теории, учитывающей взаимодействие электронов с ионами кристаллической решётки металла.

В случае обычных газов (состоящих из таких атомов или молекул, которые подчиняются статистике Ферми), ввиду малой плотности газов и большой массы молекул; условие выро-

ждения далеко не выполнено, вплоть до температуры их сжижения. Наоборот, в этих случаях мы имеем дело с областью таких плотностей и таких высоких температур, когда статистика Ферми приводит к результатам, совпадающим с классической (см. § 51). Поэтому для обычных газов, поскольку речь идёт об энергии поступательного движения их частиц, можно пользоваться классической статистикой.

Найдём ещё давление вырожденного электронного газа. Для этого надо знать его свободную энергию Ψ . При вырождении $\frac{\Psi - E_0}{e} \approx 1$ и, следовательно; в этом случае можно положить

$$\Psi = E_0, \quad (49,8)$$

но в силу (49,5) E_0 пропорционально $V^{-2/3}$ и, следовательно,

$$\Psi = E_0 = \text{const. } V^{-2/3}. \quad (49,9)$$

Отсюда, пользуясь общим выражением для давления,

$$p = -\frac{\partial \Psi}{\partial V} = \frac{2}{3} \text{const. } V^{-5/3}$$

или, разделив на E_0 , получим:

$$pV = \frac{2}{3} E_0. \quad (49,10)$$

Таким образом, связь давления с энергией в точности та же, что и в классической теории обыкновенного газа (хотя E_0 , конечно, зависит от температуры и плотности совсем иначе). Это и не удивительно, потому что это соотношение для состояния идеального газа получается на основании самых общих положений (теорема импульсов, равновероятность всех направлений скоростей частиц), так что его вид, конечно, должен быть тем же и в случае применения принципа Паули.

§ 50. Парамагнетизм электронного газа и парамагнитные свойства щелочных металлов

Классическая теория парамагнетизма Ланжевена*) даёт магнитную восприимчивость, обратно пропорциональную абсолютной температуре. Однако, для ряда металлов, например, для щелочных, экспериментально обнаружены парамагнитные свойства, причём для этих металлов магнитная воспри-

*) См., например, И. Е. Тамм, Теория электричества, ч. II. Абрагам — Беккер, II, § 30.

имчивость в широких пределах оказывается не зависящей от температуры.

Объяснение этого факта было дано Паули в 1927 г. Он предположил, что парамагнетизм в этих случаях вызывается не магнитными моментами ионов решёток, а магнитными моментами; связанными со спином электронов проводимости, другими словами, объясняется магнетизмом электронного газа. При этом для объяснения независимости парамагнетизма от температуры существенно, что электронный газ можно рассматривать, как вырожденный газ Ферми.

Найдём магнитную восприимчивость вырожденного электронного газа. Энергия электрона, находящегося в магнитном поле, складывается из его кинетической энергии и магнитной энергии; зависящей от ориентировки спина электрона по отношению к магнитному полю. Спин электрона может быть направлен или по полю, или против поля. Магнитный момент электрона равен «магнетону Бора», т. е. равен

$$\mu = \frac{he}{2mc}; \quad (50,1)$$

здесь e — заряд электрона, c — скорость света. Энергия, которой обладает в магнитном поле H магнитный момент μ , равна $-(\mu H)$, т. е. в нашем случае равна $\pm \mu H$. Полная энергия электрона равна

$$\epsilon = \epsilon \mp \mu H, \quad (50,2)$$

где ϵ — его кинетическая энергия. Число состояний электрона с кинетической энергией ϵ , $\epsilon + d\epsilon$ и спином определённого направления $dZ_1(\epsilon)$ равно половине выражения $dZ(\epsilon)$:

$$dZ_1(\epsilon) = \frac{1}{2} BV \epsilon^{1/2} d\epsilon, \text{ откуда } Z_1(\epsilon) = \frac{1}{3} BV \epsilon^{3/2}, \quad (50,3)$$

где в согласии с (47,9)

$$B = \frac{2^{1/2} m^{3/2}}{\pi^2 h^3}.$$

При вырождении энергия системы имеет наименьшее возможное значение. Если заняты все уровни энергии, при которых спин направлен по полю и кинетическая энергия электрона меньше ζ_+ и все уровни, соответствующие обратному направлению спина с энергией, меньше ζ_- , то энергия системы равна

$$E = \int_0^{\zeta_+} (\epsilon - \mu H) dZ_1(\epsilon) + \int_0^{\zeta_-} (\epsilon + \mu H) dZ_1(\epsilon). \quad (50,4)$$

Общее число занятых уровней равно числу электронов

$$Z_1(\zeta_+) + Z_1(\zeta_-) = N. \quad (50,5)$$

Нужно найти значения ζ_+ и ζ_- , дающие минимум E при заданном N . Дифференцируя (50,4) и (50,5) по ζ_+ и ζ_- , складываем производную от (50,4) с производной от (50,5), умноженной на неопределённый множитель Лагранжа $-\zeta$. Приравняв нулю, получаем:

$$\frac{\partial E}{\partial \zeta_+} - \zeta \frac{\partial N}{\partial \zeta_+} = 0; \quad \frac{\partial E}{\partial \zeta_-} - \zeta \frac{\partial N}{\partial \zeta_-} = 0 \quad (50,6)$$

или

$$\left. \begin{aligned} (\zeta_+ - \mu H) Z_1'(\zeta_+) - \zeta Z_1'(\zeta_+) &= 0 \\ (\zeta_- + \mu H) Z_1'(\zeta_-) - \zeta Z_1'(\zeta_-) &= 0 \end{aligned} \right\},$$

откуда

$$\zeta_+ = \zeta + \mu H; \quad \zeta_- = \zeta - \mu H, \quad (50,7)$$

причём ζ находится из условия (50,5), а именно:

$$Z_1(\zeta + \mu H) + Z_1(\zeta - \mu H) = N. \quad (50,8)$$

Проекция магнитного момента электронного газа на направление поля равна

$$M = \mu \{Z_1(\zeta_+) - Z_1(\zeta_-)\}. \quad (50,9)$$

Действительно, первый член в скобках даёт число электронов со спином, направленным по полю; а второй — число электронов со спином — против поля. Принимая во внимание (50,7), находим:

$$M = \mu \{Z_1(\zeta + \mu H) - Z_1(\zeta - \mu H)\}. \quad (50,10)$$

Если магнитное поле слабое, то μH мало по сравнению с ζ , и можно ограничиться членами первого порядка относительно H . Это значит, что мы находимся в области, где проницаемость постоянна, а для парамагнитных тел это имеет место вплоть до самых больших, достижимых на опыте; полей. Разлагая поэтому $Z_1(\zeta \pm \mu H)$ в (50,8) и (50,10) в ряд по степеням H и ограничиваясь членами первого порядка, получим:

$$2Z_1(\zeta) = N, \quad (50,11)$$

$$M = 2\mu^2 H Z_1'(\zeta). \quad (50,12)$$

Так как $Z_1(\zeta) = \text{const.} \zeta^{3/2}$, то $Z_1'(\zeta) = \frac{3}{2} \frac{Z_1(\zeta)}{\zeta}$. Принимая это

во внимание и исключая из (50,12) $Z_1(\zeta)$, получим:

$$M = \frac{3\mu^2 H N}{2\zeta}.$$

Магнитная восприимчивость равна

$$\chi_{\text{парам}} = \frac{M}{H V} = \frac{3\mu^2 N}{2\zeta V}. \quad (50,13)$$

Как видно из (50,11), величина ζ совпадает (в нашем приближении) с энергией последнего заполненного уровня, которую мы обозначали в § 49 через ζ_0 . Поэтому

$$\zeta = \zeta_0 = \frac{h^2}{2m} \left(3\pi^2 N_1 \right)^{2/3}, \quad (50,14)$$

где $N_1 = \frac{N}{V}$, так что

$$\chi_{\text{парам}} = \frac{3^{1/2} \mu^2 m N_1^{1/3}}{\pi^4 / 8 h^2}. \quad (50,15)$$

Таким образом, получается восприимчивость, не зависящая от температуры во всём (доступном для наблюдения) промежутке температур.

В этом расчёте принят во внимание только спин электрона, воздействие же магнитного поля на траекторию электрона никак не учитывалось. Учёт этого обстоятельства; сделанный Л. Д. Ландау, в рамках квантовой теории *) приводит к выводу, что движение электронов так возмущается магнитным полем, что получается диамагнитный момент; пропорциональный полю. Этот момент, а следовательно, и соответствующая ему восприимчивость $\chi_{\text{диама}}$, имеет знак, обратный знаку момента, полученного Паули, составляя по абсолютной величине $1/3$ его, т. е.

$$\chi_{\text{диама}} = -\frac{1}{3} \chi_{\text{парам}}. \quad (50,16)$$

Поэтому полная восприимчивость электронного газа равна

$$\chi = \chi_{\text{парам}} + \chi_{\text{диама}} = \frac{2\mu^2 m N_1^{1/3}}{3^2 / 8 \pi^4 / 8 h^2}. \quad (50,17)$$

*) Для объяснения диамагнетизма существенно применение квантовой теории. Классическая теория вообще не может дать последовательного объяснения магнитных явлений, как результата движения электрических зарядов. В общем виде это было доказано Г. Лоренцом и Ван-Лёвен (см., например, Блох, Молекулярная теория магнетизма, гл. II, § 4 русск. пер., 1934 г.). Классическая теория Ланжевена, дающая в общих чертах правильное объяснение парамагнетизма, исходит из существования готовых магнитных диполей в молекулах. Объяснить же возникновение этих магнитных моментов, исходя из движения зарядов, удалось только с квантовой точки зрения.

Сравним полученное значение восприимчивости с опытом для щелочных металлов. В этом случае число свободных электронов N можно считать равным числу ионов (одновалентный металл).

	$\chi \cdot 10^{-7}$, выч. по (17)	$\chi \cdot 10^{-7}$ набл.
Na	4,38	5,8
K	3,4	5,1
Rb	3,26	0,6
Cs	3,02	-0,5

ионов тяжёлых металлов может играть уже существенную роль.

§ 51. Статистика Ферми. Общий случай

Перейдём теперь к рассмотрению газа, подчиняющегося статистике Ферми в общем случае, не ограничиваясь низкими температурами, для которых имеет место его «вырождение». Модель газа мы берём прежнюю, в частности, не будем учитывать взаимодействия между частицами и для неё выведем соотношения, годные для любых температур.

Состояние нашей системы полностью определяется заданием чисел частиц n_1, n_2, n_3, \dots в состояниях с энергиями $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3, \dots$. Вероятность этого состояния согласно (49,4) равна

$$W(n_1, n_2, n_3, \dots) = e^{\frac{\Psi - E}{\Theta}} \Omega(n_1, n_2, n_3, \dots),$$

где $\Omega = 1$, если все $n_k \leq 1$, и $\Omega = 0$, если хотя бы одно n_k больше единицы; $E = \sum_{k=1}^{\infty} n_k \epsilon_k$ — энергия системы.

Свободная энергия Ψ , как всегда, определяется из условия нормирования вероятности и может быть выражена через «сумму состояний» Z

$$e^{-\frac{\Psi}{\Theta}} = Z = \sum_{n_1, n_2, \dots} e^{-\frac{E}{\Theta}} = \sum_{n_1, n_2, \dots} e^{-\frac{n_1 \epsilon_1 + n_2 \epsilon_2 + \dots}{\Theta}}. \quad (51,1)$$

Среднее число частиц в каком-нибудь состоянии, например в первом \bar{n}_1 , равно

$$\bar{n}_1 = \sum_{n_1, n_2, \dots} n_1 e^{-\frac{\Psi - n_1 \epsilon_1 - n_2 \epsilon_2 - \dots}{\Theta}}. \quad (51,2)$$

Результаты приведены в таблице.

Согласие теории с опытом для Na и K — удовлетворительное. Отклонения для Rb и Cs объясняются тем, что при расчёте совершенно не учитывался диамагнитный момент ионов; который для больших

При этом суммировать здесь, а также в выражении (51,1) нужно по всем возможным состояниям системы, т. е. по всем состояниям, для которых все n_k имеют значение 0 и 1. Ясно, что поэтому $0 \leq \bar{n}_k \leq 1$. Кроме того, так как общее число частиц постоянно, т. е.

$$\sum_k n_k = N, \quad (51,3)$$

то при суммировании нужно брать только совокупности чисел n_1, n_2, n_3, \dots , удовлетворяющие этому условию.

Заметим, что вычисление среднего числа частиц \bar{n}_k сводится к вычислению суммы состояний Z . Действительно, полагая

$q_k = e^{-\frac{\epsilon_k}{\Theta}}$, получаем:

$$Z = \sum_{n_1, n_2, \dots} q_1^{n_1} q_2^{n_2} \dots,$$

$$\bar{n}_1 = \frac{1}{Z} \sum_{n_1, n_2, \dots} n_1 q_1^{n_1} q_2^{n_2} \dots,$$

но

$$\frac{\partial Z}{\partial q_1} = \sum_{n_1, n_2, \dots} n_1 q_1^{n_1-1} q_2^{n_2}$$

и поэтому

$$\bar{n}_1 = \frac{q_1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial q_1} = q_1 \frac{\partial \ln Z}{\partial q_1}. \quad (51,4)$$

Таким образом, достаточно вычислить сумму состояний. Зная её, мы, как всегда, кроме того можем определить свободную энергию $\Psi = -\Theta \ln Z$, а значит, все термодинамические величины. При вычислении Z возникает математическое затруднение, связанное с необходимостью учитывать при суммировании условие постоянства числа частиц (51,3). Чтобы обойти это затруднение, поступим так. Если, как обычно, обозначить через δ_{0m} величину, равную единице при $m=0$ и нулю при $m \neq 0$ (m — целое), то, очевидно, Z можно написать так:

$$Z = \sum_{n_1, n_2, \dots} \delta_{0, \Sigma n_k - N} q_1^{n_1} q_2^{n_2} \dots$$

Теперь суммирование уже распространено по всем возможным $n_k = 0, 1$, без учёта условия (51,3), ввиду того, что члены, для которых это условие не выполнено, обращаются в нуль, так как для них $\delta_{0, \Sigma n_k - N} = 0$. Величину δ_{0m} можно написать

в виде определённого аналитического выражения. Именно, легко убедиться простым интегрированием, что

$$\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{im\varphi} d\varphi = \delta_{0m} = \begin{cases} 1; & m = 0 \\ 0; & m \neq 0 \end{cases}$$

тогда

$$\delta_{0, \sum n_k - N} = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{i(\sum n_k - N)\varphi} d\varphi;$$

подставляя это выражение в выражение для Z , получим:

$$Z = \sum_{n_1, n_2, \dots} \delta_{0, \sum n_k - N} q_1^{n_1} q_2^{n_2} = \\ = \frac{1}{2\pi} \sum_{n_1, n_2, \dots} q_1^{n_1} q_2^{n_2} \dots \int_0^{2\pi} e^{in_1\varphi} e^{in_2\varphi} \dots e^{-iN\varphi} d\varphi.$$

Изменяя порядок интегрирования и суммирования, выполняя суммирование по всем значениям $n_k = 0, 1$ (причём теперь уже суммирование по разным n_k в силу сказанного нужно выполнять независимо одно от другого), получим:

$$Z = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{-iN\varphi} \sum_{n_1, n_2, \dots} q_1^{n_1} e^{in_1\varphi} q_2^{n_2} e^{in_2\varphi} \dots d\varphi = \\ = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{-iN\varphi} \prod_k \sum_{n_k=0, 1} q_k^{n_k} e^{in_k\varphi} d\varphi = \\ = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{-iN\varphi} \prod_k (1 + q_k e^{i\varphi}) d\varphi.$$

Но

$$\prod_k (1 + q_k e^{i\varphi}) = e^{\sum_k \ln(1 + q_k e^{i\varphi})},$$

и поэтому Z можно написать в виде

$$Z = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{-iN\varphi + \sum_k \ln(1 + q_k e^{i\varphi})} d\varphi. \quad (51,5)$$

Нас интересует значение Z в случае, когда общее число частиц нашей системы N очень велико, но плотность $\frac{N}{V}$ сохраняет

конечное значение. Таким образом, достаточно найти не точное значение интеграла (51,5), а приближённое, асимптотическое при больших N , что мы и сделаем. Заметим, что при фиксировании плотности $\frac{N}{V}$ сумма $\sum_k \ln(1 + q_k e^{i\varphi})$ растёт пропорционально N . Это связано с тем, что величины уровней энергии ϵ_k , входящие в выражение $q_k = e^{-\frac{\epsilon_k}{\theta}}$, зависят от размеров сосуда $V = L^3$ [сравни формулу (47,7)], а поэтому при заданной плотности $\frac{N}{V}$ сумма $\sum_k \ln(1 + q_k e^{i\varphi})$ будет зависеть от N . Чтобы установить вид этой зависимости, напомним данную сумму в виде интеграла

$$\sum_k \ln(1 + e^{-\frac{\epsilon_k}{\theta} + i\varphi}) = \int_0^{\infty} \ln(1 + e^{-\frac{\epsilon}{\theta} + i\varphi}) dz(\epsilon),$$

где $dz(\epsilon)$ — число квантовых состояний частицы с энергией ϵ , $\epsilon + d\epsilon$. Если внешнее поле отсутствует, то согласно (47,9) $dz = BV\epsilon^{1/2} d\epsilon$, так что эта сумма равна

$$BV \int_0^{\infty} \ln(1 + e^{-\frac{\epsilon}{\theta} + i\varphi}) \epsilon^{1/2} d\epsilon = NB \frac{V}{N} \int_0^{\infty} \ln(1 + e^{-\frac{\epsilon}{\theta} + i\varphi}) \epsilon^{1/2} d\epsilon$$

и при фиксировании плотности N действительно пропорциональна N . Легко убедиться, что эта пропорциональность будет иметь место и в присутствии внешнего поля. Таким образом, Z имеет вид

$$Z = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{Nw(\varphi)} d\varphi, \quad (51,6)$$

где

$$w(\varphi) = -i\varphi + \frac{1}{N} \sum_k \ln(1 + q_k e^{i\varphi});$$

при заданной плотности это — не зависящая от N функция. К интегралу (51,6) мы можем применить теорему об асимптотических значениях интеграла, доказанную в дополнении к этому параграфу, согласно которой асимптотически при $N \rightarrow \infty$ $\ln Z = Nw(\varphi_0)$ с точностью до членов, отношение которых к написанному стремится к нулю при возрастании N . При

этом φ_0 корень уравнения $w'(\varphi_0) = 0$, т. е. уравнения

$$w'(\varphi_0) = -i \left\{ 1 - \frac{1}{N} \sum_k \frac{q_k e^{i\varphi_0}}{1 + q_k e^{i\varphi_0}} \right\} = 0 \quad (51,6a)$$

или, полагая $i\varphi_0 = \frac{\zeta}{\Theta}$, уравнения

$$\sum_k \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_k - \zeta}{\Theta}} + 1} - N = 0. \quad (51,7)$$

Это уравнение имеет одно действительное решение ζ . В самом деле, поскольку $\epsilon_k \geq 0$, при $\zeta \rightarrow -\infty$

$$\sum_k \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_k - \zeta}{\Theta}} + 1} - N \rightarrow -N,$$

а при $\zeta \rightarrow +\infty$

$$\sum_k \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_k - \zeta}{\Theta}} + 1} - N \rightarrow +\infty,$$

производная же его левой части по ζ , равная

$$\frac{1}{\Theta} \sum_k \frac{e^{\frac{\epsilon_k - \zeta}{\Theta}}}{(e^{\frac{\epsilon_k - \zeta}{\Theta}} + 1)^2},$$

всегда положительна.

Таким образом, получаем:

$$\ln Z = Nw(\varphi_0) = Nw\left(\frac{\zeta}{i\Theta}\right) = -\frac{N\zeta}{\Theta} + \sum_k \ln\left(1 + e^{\frac{\zeta - \epsilon_k}{\Theta}}\right), \quad (51,8)$$

причём ζ нужно найти из условия (51,7).

Среднее число частиц в k -ом состоянии найдём, пользуясь формулой (51,4) $\bar{n}_k = q_k \frac{\partial \ln Z}{\partial q_k}$. При этом нужно дифференцировать по q_k , учитывая, что ζ также зависит от q_k . Поэтому

$$\bar{n}_k = q_k \frac{\partial \ln Z}{\partial q_k} = Nq_k \left\{ \left(\frac{\partial w}{\partial q_k} \right)_{\zeta = \text{const.}} + \frac{\partial w}{\partial \zeta} \frac{\partial \zeta}{\partial q_k} \right\}.$$

Принимая, однако, во внимание, что в силу (51,6a)

$$\frac{\partial w}{\partial \zeta} = \frac{\partial w}{\partial \varphi_0} \frac{1}{i\Theta} = 0,$$

получаем:

$$\bar{n}_k = q_k \frac{\partial \ln Z}{\partial q_k} = Nq_k \left(\frac{\partial w}{\partial q_k} \right)_{\zeta = \text{const.}} = \frac{q_k e^{-\frac{\zeta}{\Theta}}}{q_k e^{-\frac{\zeta}{\Theta}} + 1} = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_k - \zeta}{\Theta}} + 1}. \quad (51,9)$$

Это — выражение для «распределения Ферми», заменяющее распределение Максвелла-Больцмана при учёте принципа Паули. При этом (51,7), очевидно, просто выражает условие

$$\sum_k \bar{n}_k = N.$$

Свободная энергия нашего газа равна

$$\Psi = -\Theta \ln Z = N \left\{ \zeta - \frac{\Theta}{N} \sum_k \ln\left(1 + e^{\frac{\zeta - \epsilon_k}{\Theta}}\right) \right\}. \quad (51,10)$$

Она при заданной плотности оказывается пропорциональной числу частиц N . При этом здесь это получается без добавления к $-\Theta \ln Z$ членов, зависящих от N , как это приходится делать в классической теории (см. § 33), чтобы получить пропорциональность N .

Пользуясь (51,10), легко раскрыть термодинамический смысл величины ζ , являющейся корнем уравнения (51,7) и поэтому зависящей от температуры и электронной плотности $\frac{N}{V}$. Дифференцируя Ψ по N при постоянном объёме V и Θ (следовательно, при переменной плотности), получим:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial N} = \zeta + N \frac{\partial \zeta}{\partial N} - \frac{\partial \zeta}{\partial N} \sum_k \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_k - \zeta}{\Theta}} + 1}.$$

В силу (51,7) два последних члена сокращаются и

$$\left(\frac{\partial \Psi}{\partial N} \right)_{v, \Theta} = \zeta, \quad (51,11)$$

то-есть ζ — химический потенциал электронов.

Как вытекает из сделанных при выводе распределения Ферми, то-есть выражения (51,9), предположений, это выражение справедливо всегда, если энергия системы аддитивно складывается из энергий отдельных частиц, т. е. когда взаимодействие частиц не учитывается. Внешнее же поле сил может присутствовать. Значит, это выражение справедливо при тех же предположениях, что и выражение Максвелла-Больцмана.

Согласно (51,9) среднее число частиц в определённом состоянии с энергией ϵ равно

$$\bar{n} = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon - \zeta}{\Theta}} + 1}, \quad (51,9)$$

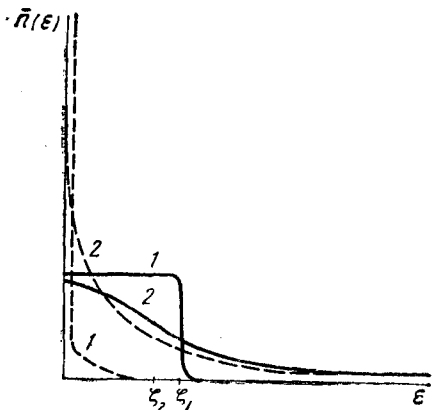
а классическое (т. е. не учитывающее принципа Паули) выра-

жение для n при дискретных уровнях энергии можно написать так:

$$\bar{n} = \text{const.} \cdot e^{-\frac{\epsilon}{\Theta}} = e^{\frac{\zeta - \epsilon}{\Theta}}, \quad (51,12)$$

если постоянную обозначить через $e^{\frac{\zeta}{\Theta}}$.

Для больших значений энергии $\epsilon \gg \zeta$, когда в (51,9) в знаменателе можно пренебречь единицей по сравнению с показательной функцией; ход обеих выражений примерно одинаков. Для малых же значений законы распределения (51,9) и (51,12) совершенно различны, причём различие тем больше, чем меньше температура. При вырождении, т. е. при достаточно малых Θ , как мы знаем, статисти-



Черт. 20. Среднее число частиц в квантовом состоянии с энергией ϵ . Сплошная линия — по Ферми, пунктирная — по Больцману-Максвеллу. Кривые: 1 — для низких температур (для Ферми в области вырождения), 2 — для более высоких температур.

стика Ферми даёт прямоугольный график:

$$n = 1 \text{ при } \epsilon < \zeta_0 \text{ и } \bar{n} = 0 \text{ при } \epsilon > \zeta_0.$$

При более высоких температурах получается зависимость, изображённая на чертеже (черт. 20). При этом переход от участка кривой, примерно параллельного оси абсцисс, к экспоненциальному убыванию происходит при значении $\epsilon = \zeta$, так как при $\epsilon < \zeta$ показательное выражение в знаменателе меньше единицы и при убывании ϵ приближается к нулю. Когда же ϵ становится больше ζ и растёт дальше, показательная функция скоро делается значительно больше единицы, и знаменатель

можно заменить на $e^{\frac{\epsilon - \zeta}{\Theta}}$. При низких температурах этот переход очень резкий, и при $\Theta \rightarrow 0$ кривая стремится к прямоугольному графику (область вырождения). Отсюда видно, что наивысшая энергия заполненных при вырождении уров-

ней ζ_0 , введённая нами в § 49, равна значению ζ при $\Theta = 0$, $\zeta_0 = \zeta(0)$.

Можно показать, что при очень высоких температурах ζ становится отрицательным и растёт неограниченно по абсолютной величине. При этом функция распределения Ферми, т. е. выражение (51,9), для среднего числа частиц \bar{n} обращается в классическое выражение Максвелла (51,12). Вместе с этим и все свойства газа Ферми при высокой температуре совпадают со свойствами газа по классической статистике.

Разберём теперь частный случай, когда внешние силы (за исключением взаимодействия со стенками) отсутствуют.

В этом случае согласно (47,9) $dz(\epsilon) = BV\epsilon^{1/2}d\epsilon$, $B = \frac{2^{1/2}m^{3/2}}{\pi^2 h^3}$. Поэтому свободную энергию можно написать в виде

$$\begin{aligned} \Psi &= N \left\{ \zeta - \frac{\Theta}{N} \sum_k \ln \left(1 + e^{\frac{\zeta - \epsilon_k}{\Theta}} \right) \right\} = \\ &= N \left\{ \zeta - \frac{BV}{N} \int_0^\infty \ln \left(1 + e^{\frac{\zeta - \epsilon}{\Theta}} \right) \epsilon^{1/2} d\epsilon \right\}, \end{aligned} \quad (51,13)$$

а условие (51,7), определяющее ζ , в виде

$$B \int_0^\infty \frac{\epsilon^{1/2} d\epsilon}{e^{\frac{\epsilon - \zeta}{\Theta}} + 1} = \frac{N}{V}. \quad (51,14)$$

Среднее число частиц с энергией между ϵ и $\epsilon + d\epsilon$ равно

$$\bar{n}(\epsilon) dz(\epsilon) = \frac{BV\epsilon^{1/2}d\epsilon}{e^{\frac{\epsilon - \zeta}{\Theta}} + 1}. \quad (51,15)$$

Найдём уравнение состояния газа. Для этого дифференцируем Ψ по объёму

$$\bar{p} = - \left(\frac{\partial \Psi}{\partial V} \right)_{N, \Theta}. \quad (51,16)$$

Принимая во внимание, что Ψ — однородная функция первой степени от числа частиц N и объёма V [см. (51, 10)], и пользуясь теоремой Эйлера об однородных функциях и формулами (51,14), (51,16), мы можем написать:

$$\Psi = N\zeta - V\bar{p},$$

так что

$$\bar{p}V = -\Psi + N\zeta$$

или, подставляя Ψ по формуле (51,10),

$$\bar{p}V = B\Theta V \int_0^{\infty} \ln \left(1 + e^{\frac{\zeta - \epsilon}{\Theta}} \right) \epsilon^{1/2} d\epsilon.$$

С помощью интегрирования по частям находим:

$$\begin{aligned} & \Theta \int_0^{\infty} \ln \left(1 + e^{\frac{\zeta - \epsilon}{\Theta}} \right) \epsilon^{1/2} d\epsilon = \\ & = \left[\frac{2}{3} \epsilon^{3/2} \ln \left(1 + e^{\frac{\zeta - \epsilon}{\Theta}} \right) \right]_0^{\infty} + \frac{2}{3} \int_0^{\infty} \frac{\epsilon^{3/2} d\epsilon}{e^{\frac{\zeta - \epsilon}{\Theta}} + 1} = \\ & = \frac{2}{3} \int_0^{\infty} \frac{\epsilon^{3/2} d\epsilon}{e^{\frac{\epsilon - \zeta}{\Theta}} + 1}. \end{aligned} \quad (51,17)$$

Здесь принято во внимание, что выражение в квадратных скобках при данных пределах интегрирования обращается в нуль. Таким образом,

$$\bar{p}V = \frac{2BV}{3} \int_0^{\infty} \frac{\epsilon^{3/2} d\epsilon}{e^{\frac{\epsilon - \zeta}{\Theta}} + 1}.$$

Средняя энергия газа равна

$$E = \sum_k \bar{n}_k \epsilon_k = \sum_k \frac{\epsilon_k}{e^{\frac{\epsilon_k - \zeta}{\Theta}} + 1} = BV \int_0^{\infty} \frac{\epsilon^{3/2} d\epsilon}{e^{\frac{\epsilon - \zeta}{\Theta}} + 1}. \quad (51,18)$$

Следовательно,

$$\bar{p}V = \frac{2}{3} E.$$

Таким образом, эта связь давления и средней энергии получается и в общем случае. Средняя энергия зависит от температуры и плотности согласно (51,13), при этом ζ — функция $\frac{N}{V}$ и Θ , определяемая посредством уравнения (51,7).

Найдём приближённое выражение термодинамических величин при низких температурах в области вырождения. Для этого преобразуем формулы (51,14) и (51,18) путём интегрирования по частям:

$$\begin{aligned} N &= \int_0^{\infty} \bar{n}(\epsilon) dz(\epsilon) = \left[\bar{n}(\epsilon) z(\epsilon) \right]_{\epsilon=0}^{\infty} - \int_0^{\infty} z(\epsilon) \bar{n}'(\epsilon) d\epsilon = \\ &= -\frac{2}{3} BV \int_0^{\infty} \epsilon^{3/2} \bar{n}'(\epsilon) d\epsilon. \end{aligned} \quad (51,19)$$

$$\begin{aligned} \bar{E} &= BV \int_0^{\infty} \bar{n}(\epsilon) \epsilon^{3/2} d\epsilon = BV \left[\frac{2\bar{n}(\epsilon) \epsilon^{5/2}}{5} \right]_0^{\infty} - \frac{2}{5} BV \int_0^{\infty} \epsilon^{5/2} \bar{n}'(\epsilon) d\epsilon = \\ &= -\frac{2}{5} BV \int_0^{\infty} \epsilon^{5/2} \bar{n}'(\epsilon) d\epsilon. \end{aligned} \quad (51,20)$$

Величина $\bar{n}'(\epsilon)$ для низких температур существенно отлична от нуля только вблизи значения $\epsilon = \zeta(\Theta)$, вблизи которого $\bar{n}(\epsilon)$ при малом Θ падает от значения 1 до нуля. Поэтому положим $\epsilon = \zeta + u\Theta$ и разложим $\epsilon^{3/2}$ в (51,19) и $\epsilon^{5/2}$ в (51,20) в ряд по степеням u . Этим путём найдём:

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} \epsilon^{\rho} \bar{n}'(\epsilon) d\epsilon &= \int_{-\frac{\zeta}{\Theta}}^{\infty} (\zeta + u\Theta)^{\rho} \frac{\partial \bar{n}}{\partial u} du = \\ &= \zeta^{\rho} \int_{-\frac{\zeta}{\Theta}}^{\infty} \left(1 + \rho \frac{\Theta}{\zeta} u + \frac{\rho(\rho-1)}{2} \frac{\Theta^2}{\zeta^2} u^2 + \dots \right) \frac{\partial \bar{n}}{\partial u} du, \end{aligned}$$

где ρ равно $3/2$ или $5/2$.

Примем во внимание, что

$$\frac{\partial \bar{n}}{\partial u} = -\frac{e^u}{(e^u + 1)^2}$$

— чётная функция u . Тогда получим:

$$\int_0^{\infty} \epsilon^{\rho} \bar{n}'(\epsilon) d\epsilon = -\zeta^{\rho} \left\{ 1 + \frac{\rho(\rho-1)}{2} \left(\frac{\Theta}{\zeta} \right)^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{u^2 e^u du}{(e^u + 1)^2} + \dots \right\}.$$

При этом учитываем, что

$$\int_{-\frac{\zeta}{\Theta}}^{\infty} \frac{\partial \bar{n}}{\partial u} du = - \left[\frac{1}{e^u + 1} \right]_0^{\infty} = -1,$$

и что в интегралах

$$\int_{-\frac{\zeta}{\Theta}}^{\infty} \frac{ue^u du}{(e^u + 1)^2} \quad \text{и} \quad \int_{-\frac{\zeta}{\Theta}}^{\infty} \frac{u^2 e^u du}{(e^u + 1)^2}$$

нижний предел $-\frac{\zeta}{\Theta}$ можно заменить на $-\infty$ (при этом мы делаем ошибку порядка $e^{-\frac{\zeta}{\Theta}} \cdot \frac{\zeta}{\Theta}$).

Учитывая, далее, что

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{u^2 e^{-u} du}{(e^u + 1)^2} = 2 \int_0^{\infty} u^2 (e^{-u} + 3e^{-3u} + \dots) du = \frac{\pi^2}{3},$$

получаем:

$$\int_0^{\infty} \epsilon^p \bar{n}'(\epsilon) d\epsilon = -\zeta^p \left\{ 1 + \frac{p(p-1)\pi^2}{6} \left(\frac{\Theta}{\zeta} \right)^2 \right\}. \quad (51,21)$$

Отсюда и в силу (51,19) и (51,20) находим:

$$N = \frac{2}{3} BV \zeta^{3/2} \left\{ 1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{\Theta}{\zeta} \right)^2 \right\}; \quad (51,22)$$

$$\bar{E} = \frac{2}{5} BV \zeta^{5/2} \left\{ 1 + \frac{5\pi^2}{8} \left(\frac{\Theta}{\zeta} \right)^2 \right\}; \quad (51,23)$$

при $\Theta = 0$ первое уравнение даёт $\zeta = \zeta_0 = \left(\frac{2BV}{3N} \right)^{2/3}$. Разрешая же уравнение (51,22) относительно ζ , находим с точностью до членов порядка $\left(\frac{\Theta}{\zeta} \right)^2$:

$$\zeta = \zeta_0 \left\{ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{\Theta}{\zeta_0} \right)^2 \right\}, \quad (51,24)$$

где $\zeta_0 = \left(\frac{3N}{2BV} \right)^{2/3}$.

Разделив (51,23) на (51,22) и подставив в полученное выражение ζ (51,24), получим с той же степенью точности:

$$\bar{E} = \frac{3}{5} N \zeta_0 \left\{ 1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{\Theta}{\zeta_0} \right)^2 \right\} = E_0 + \frac{\pi^2}{4} \frac{\Lambda \Theta^3}{\zeta_0}. \quad (51,25)$$

Отсюда находим теплоёмкость

$$C_v = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{\pi^2 N k}{2} \left(\frac{kT}{\zeta_0} \right) = \pi^2 R \left(\frac{kT}{\zeta_0} \right). \quad (51,26)$$

Теплоёмкость очень мала, если температура очень мала по сравнению с температурой вырождения; она, примерно, в $\frac{kT}{\zeta_0}$ раз меньше, чем классическое значение теплоёмкости. Это и объясняет то, что электроны при обычных температурах ничего не добавляют к теплоёмкости металлов.

Заметим ещё, что, пользуясь (51,13) и (51,24), можно найти и свободную энергию. Она равна

$$\Psi = N \zeta - \frac{2}{3} \bar{E} = \frac{3}{5} N \zeta_0 \left\{ 1 - \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{\Theta}{\zeta_0} \right)^2 \right\}. \quad (51,27)$$

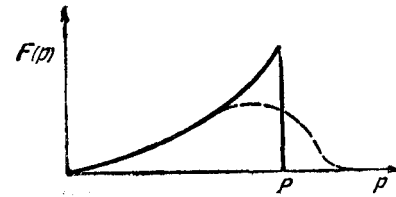
В рассматриваемом случае отсутствия внешних сил энергия ϵ связана с импульсом p соотношением $\epsilon = \frac{p^2}{2m}$. Поэтому в данном случае, подобно тому, как это часто делается в классической статистике, можно дать выражение для распределения частиц по абсолютным величинам импульсов для статистики Ферми. Пользуясь (51,15), найдём для среднего числа частиц с импульсами в промежутке p , $p + dp$ выражение

$$\overline{dn_p(p)} = \bar{n} dZ(p) = \frac{V p^2 dp}{\pi^2 h^3 \left(e^{\frac{p^2}{2m\Theta} - \frac{\zeta}{\Theta}} + 1 \right)}, \quad (51,28)$$

которому в классической статистике соответствует выражение по Максвеллу

$$\overline{dn_p(p)} = \frac{4\pi N}{(2\pi m \Theta)^{3/2}} e^{-\frac{p^2}{2m\Theta}} p^2 dp. \quad (51,29)$$

График функций $\frac{d\bar{n}_p}{dp}$ (51,28) и (51,29) дан на черт. 21, энергии $\epsilon = \zeta$ здесь соответствует импульс $P = \sqrt{2m\zeta}$, при котором примерно и происходит переход от параболического (пропорционального p^2) возрастания кривой к экспоненциальному убыванию. При вырождении (черт. 21) здесь при $p = P_0 = \sqrt{2m\zeta_0}$ происходит разрыв кривой и падение её до нуля.



Черт. 21. Среднее число частиц $F(p) = \frac{d\bar{n}_p}{dp}$ в зависимости от абсолютной величины импульса p при низкой температуре, близкой к вырождению (по Ферми — сплошная кривая, по Больцману-Максвеллу — пунктирная кривая).

Вычисление асимптотического (при $N \rightarrow \infty$) выражения для интеграла*)

$$J = \int_a^b F(z) e^{Nw(z)} dz.$$

Для нахождения асимптотического выражения этого интеграла, который должен быть взят по некоторому пути на плоскости комплексного переменного $z = x + iy$ (в нашем случае по действительным значениям z), мы воспользуемся «методом перевала». Функции $F(z)$ и $w(z) = u(x, y) + iv(x, y)$ мы предполагаем аналитическими в интересующей нас области z -плоскости. Для решения задачи мы должны подходящим образом деформировать путь интегрирования (что, как известно из теоремы Коши, не меняет величины интеграла). Пусть z_0 — корень производной $w'(z)$, так что

$$w'(z_0) = 0.$$

Первые производные от u и v по x и y связаны между собой соотношениями Коши-Римана, которым удовлетворяют действительные и мнимые части всякой аналитической функции и которые выражают независимость производной от направления дифференцирования:

$$u_x = v_y; \tag{a}$$

$$u_y = -v_x. \tag{b}$$

В точке z_0 все эти первые производные равны нулю:

$$u_x^0 = u_y^0 = v_x^0 = v_y^0 = 0. \tag{c}$$

По свойству аналитических функций точка z_0 не может быть ни максимумом, ни минимумом функций u, v , а в ней эти функции имеют седловину (если u и v откладывать перпендикулярно плоскости xy). Вторые производные u_{xx}, u_{xy}, v_{xx} и т. д. удовлетворяют соотношениям

$$u_{xx} = -u_{yy}, \quad v_{xx} = -v_{yy}, \tag{d}$$

получающимся из (b) путём дифференцирования. Разлагая u в ряд вблизи $z = z_0$ и учитывая (c) и (d), получим:

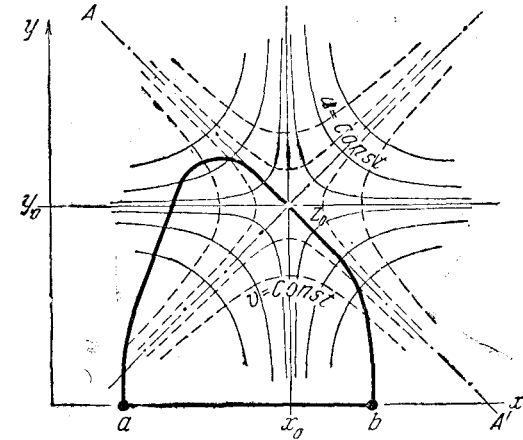
*) См. Р. Курант и Д. Гильберт, Методы математической физики, русск. пер., стр. 501. Применение к интеграции, встречающейся в статистической теории, дано Фаулером и Дарвином; см. книгу: Fowler, Statistical Mechanics.

$$u(x, y) = u_0 + \frac{1}{2} \{u_{xx}^0 [(x-x_0)^2 - (y-y_0)^2] + 2u_{xy}^0 (x-x_0)(y-y_0)\}, \tag{e}$$

$$v(x, y) = v_0 + \frac{1}{2} \{v_{xx}^0 [(x-x_0)^2 - (y-y_0)^2] + 2v_{xy}^0 (x-x_0)(y-y_0)\}. \tag{f}$$

Квадратичные формы здесь неопределённые (могут менять знак), откуда и вытекает, что точка z есть точка седловины на поверхностях $u(x, y), v(x, y)$.

Поверхность, изображающая u , как функцию x и y , можно представить себе в виде гористой местности. Сечения поверхности плоскостями $u = \text{const.}$ дают горизонтали на ней; а линии $v = \text{const.}$ в силу (b) нормальны к этим горизонталям и дают поэтому линии самого крутого наклона (см. черт. 22).



Проведём путь интегрирования так, чтобы он проходил через точку седла z_0 в направлении перевала через седло, т. е. в направлении линии крутейшего спуска с него Az_0A' . Это направление даётся одной из асимптот семейства гипербол $v = \text{const.}$ Для определения асимптот имеем поэтому уравнение

$$v_{xx}^0 [(x-x_0)^2 - (y-y_0)^2] + 2v_{xy}^0 (x-x_0)(y-y_0) = 0. \tag{g}$$

При движении по одной из этих асимптот u имеет максимум в точке z_0 . Пусть параметрическое уравнение этой асимптоты имеет вид

$$z = z_0 + (\alpha + i\beta) s$$

или

$$x = x_0 + \alpha s, \quad y = y_0 + \beta s, \tag{h}$$

где s — действительный параметр; подставляя (h) в (g), находим:

$$v_{xx}^0 (\alpha^2 - \beta^2) + 2v_{xy}^0 \alpha\beta = 0,$$

$$\frac{\alpha}{\beta} = \frac{-v_{xy}^0 \pm \sqrt{v_{xy}^0{}^2 - v_{xx}^0{}^2}}{v_{xx}^0}. \tag{i}$$

Подставляя (h) в (e), получим:

$$u(x, y) = u_0 + s^2 \beta \alpha \left(u_{xy}^0 - u_{xx}^0 \frac{v_{xy}^0}{v_{xx}^0} \right) = u_0 - s^2 x^2. \quad (j)$$

При этом нужно взять тот из двух корней в (j), для которого

$$\beta \alpha \left(u_{xy}^0 - u_{xx}^0 \frac{v_{xy}^0}{v_{xx}^0} \right) = -x^2 < 0,$$

чтобы u имела максимум при $s=0$.

В силу (j) и (e) на отрезке AA' вблизи z_0 будет

$$w = u_0 + i v_0 - x^2 s^2 = w_0 - x^2 s^2.$$

Множитель $e^{Nw} = e^{Nw_0 - Nx^2 s^2}$ вблизи z_0 на прямой AA' ведёт себя в зависимости от s , как кривая Гаусса, тем более острая, чем больше N . Поэтому при достаточно большом N при интегрировании можно ограничиться как угодно малым отрезком вокруг z_0 . Можно показать, что остальные части интеграла дают добавки, экспоненциально убывающие вместе с возрастанием N . Поэтому при $N \rightarrow \infty$

$$J = \int F(z) e^{Nw_0 - Nx^2 s^2} (\alpha + i\beta) ds.$$

$F(z)$ можно вынести из-под знака интеграла, взяв его для значения

$$z = z_0, \text{ т. е. } s = 0;$$

тогда

$$J = F(z_0) e^{Nw_0} (\alpha + i\beta) \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-Nx^2 s^2} ds.$$

Полагая $\sqrt{Nx^2} s = \xi$, имеем:

$$J = \frac{F(z_0) e^{Nw_0}}{\sqrt{N}} \frac{(\alpha + i\beta)}{x} \int_{-\sqrt{Nx^2}}^{+\sqrt{Nx^2}} e^{-\xi^2} d\xi.$$

При возрастании N пределы стремятся к $\pm \infty$, и мы получаем асимптотическое выражение

$$J = \frac{\alpha + i\beta}{x} \sqrt{\frac{\pi}{N}} F(z_0) e^{Nw(z_0)}.$$

Для логарифма J имеем:

$$\ln J = Nw(z_0) + O(\ln N).$$

§ 52. Идеальный газ, подчиняющийся статистике Бозе-Эйнштейна

Рассмотрим идеальный газ, подчиняющийся статистике Бозе, частицы которого в противоположность фотонам, рассмотренным в § 48, обладают массой покоя, не равной нулю. Для такого газа число частиц постоянно. Эта задача может быть решена тем же путём, что и задача о газе Ферми (§ 51).

Состояние газа задаётся числами частиц n_1, n_2, n_3, \dots в состояниях с энергиями $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3, \dots$

Вероятность этого состояния равна

$$W(n_1, n_2, n_3, \dots) = e^{\frac{w-E}{\theta}} \Omega(n_1, n_2, \dots), \quad (52,1)$$

$$E = \sum_{k=1}^{\infty} n_k \epsilon_k,$$

причём теперь (§ 46) $\Omega=1$ для всех значений n_1, n_2, \dots , удовлетворяющих условию

$$\sum_k n_k = N. \quad (52,2)$$

Так же, как в случае газа Ферми, достаточно найти сумму состояний

$$Z = \sum_{n_1, n_2, \dots} e^{-\frac{E}{\theta}} = \sum_{n_1, n_2, \dots} q_1^{n_1} q_2^{n_2} \dots, \quad (52,3)$$

где $q_k = e^{-\frac{\epsilon_k}{\theta}}$. Среднее число частиц в состоянии ϵ_k выражается через неё согласно (51,4) так:

$$\bar{n}_k = q_k \frac{\partial \ln Z}{\partial q_k}. \quad (52,4)$$

Вводя множитель

$$\delta_{0, \sum n_k - N} = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{i(\sum n_k - N)\varphi} d\varphi,$$

равный единице для совокупностей чисел n_k , удовлетворяющих (52,2), и равный нулю для совокупностей n_k , не удовлетворяющих этому условию, можем написать сумму состояний в виде

$$Z = \frac{1}{2\pi} \sum_{n_1, n_2, \dots=0}^{\infty} q_1^{n_1} q_2^{n_2} \dots \int_0^{2\pi} e^{i\varphi(\sum n_k - N)} d\varphi. \quad (52,5)$$

При этом теперь суммировать нужно по каждому n_k от 0 до ∞ (в этом отличие от случая Ферми, где суммирование было по $n_k = 0, 1$). Условие (52,2) при суммировании теперь учитывать не нужно — оно выполнено автоматически, благодаря множителю $\delta_0, \sum n_k = N$.

Выполняя в (52,5) суммирование под знаком интеграла, получаем:

$$Z = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{-tN\varphi} \prod_k \frac{1}{1 - q_k e^{i\varphi}} d\varphi = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{tNw} d\varphi,$$

где

$$w = -i\varphi - \frac{1}{N} \sum_k \ln(1 - q_k e^{i\varphi}).$$

Так же, как в § 51, применяем теорему об асимптотическом значении и получаем:

$$\ln Z = Nw(\varphi_0), \quad (52,6)$$

причём φ_0 находится из условия

$$w'(\varphi_0) = i \left\{ -1 + \frac{1}{N} \sum_k \frac{q_k e^{i\varphi_0}}{1 - e^{i\varphi_0} q_k} \right\} = 0. \quad (52,7)$$

Полагая $i\varphi_0 = \frac{\zeta}{\theta}$, получаем:

$$\ln Z = Nw\left(\frac{\zeta}{i\theta}\right) = -\frac{N\zeta}{\theta} - \sum_k \ln(1 - e^{\frac{\zeta}{\theta} q_k}), \quad (52,8)$$

а уравнение (52,2) принимает вид

$$\sum \frac{1}{q_k e^{\frac{\zeta}{\theta}} - 1} = N \quad (52,9)$$

или

$$\sum \frac{1}{e^{\frac{\zeta - \varepsilon_k}{\theta}} - 1} = N.$$

Пользуясь (52,4), находим среднее число частиц в k -ом состоянии

$$\bar{n}_k = q_k \frac{\partial \ln Z}{\partial q_k} = N \left\{ \left(\frac{\partial w}{\partial q_k} \right)_{\zeta = \text{const.}} + \frac{\partial w}{\partial \zeta} \frac{\partial \zeta}{\partial q_k} \right\} = N \left(\frac{\partial w}{\partial q_k} \right)_{\zeta = \text{const.}} = \frac{q_k e^{-\frac{\zeta}{\theta}}}{1 - q_k e^{-\frac{\zeta}{\theta}}} = \frac{1}{e^{\frac{\zeta - \varepsilon_k}{\theta}} - 1}.$$

Это — распределение Бозе-Эйнштейна. Свободная энергия равна

$$\Psi = -\Theta \ln Z = N \left\{ \zeta + \frac{\Theta}{N} \sum_k \ln(1 - e^{\frac{\zeta - \varepsilon_k}{\Theta}}) \right\}.$$

Легко убедиться, кроме того, что давление связано с энергией тем же соотношением

$$\bar{p}V = \frac{2}{3} \bar{E}.$$

При высоких температурах распределение Бозе совпадает с классическим. Отклонение от классического распределения для газа из молекул мало и практически всегда перекрывается наличием взаимодействия.

В связи с применением статистик Ферми и Бозе нужно заметить ещё следующее. Как мы видели в § 46, квантовая механика многих частиц строится, исходя из требования симметрии и антисимметрии волновой функции системы, ведущей к статистикам Бозе-Эйнштейна или Ферми. В главе III, применяя квантовую статистику к модели кристалла, мы в явном виде не применяли принципа Паули или допущения только симметричных состояний и, тем не менее, получили правильные результаты. Это объясняется тем, что при той модели твёрдого тела и том способе рассмотрения, которым мы пользовались, эти требования неявно, в сущности, уже выполнены.

Дело в том, что мы рассматривали там малые колебания частиц кристаллической решётки около их положения равновесия и учитывали только одно состояние, когда каждая частица локализована около определённого узла решётки, совершая около него колебания. При индивидуализации частиц мы можем, однако, путём перестановки частиц получить всего $N!$ таких совершенно равноправных и обладающих одинаковой энергией состояний.

Если бы мы стояли на точке зрения индивидуализации частиц, то каждое состояние нужно было бы рассматривать $N!$ -кратным, что не изменило бы результат, так как это привело бы только к общему множителю у всех членов суммы состояний. В случае же, когда для частиц, из которых состоит кристалл, имеет место статистика Бозе-Эйнштейна или Ферми, нужно вместо всех этих $N!$ состояний учитывать только одно, описываемое волновой функцией; являющейся симметричной [Бозе-Эйнштейн, формула (46,8)] или антисимметричной комбинацией [Ферми, формула (46,9)], легко убедиться, что она в этом случае не равна нулю] волновых функций всех этих состояний. Таким образом, хотя нужно учитывать, в сущности, другое

состояние системы (симметричное или антисимметричное), а не то, о котором мы говорили, первоначально соответствовавшее определённой расстановке частиц по узлам, но кратность, с которой нужно учитывать состояние каждой энергии, остаётся та же (единица). А только это и существенно для значения суммы состояний и всех наших выводов.

ГЛАВА VI

БРОУНОВСКОЕ ДВИЖЕНИЕ. НЕКОТОРЫЕ ОБЩИЕ ВОПРОСЫ СТАТИСТИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

§ 53. Броуновское движение

Р. Броун обнаружил в 1827 г., что мелкие микроскопические и ультрамикроскопические (коллоидные) частицы, взвешенные в жидкости, находятся в постоянном и беспорядочном непрерывающемся движении. Многочисленные экспериментальные исследования *) показали, что это движение не связано с какими-либо внешними влияниями и что оживлённость его повышается при увеличении температуры и зависит от размера частиц и вязкости жидкости. Чем меньше размеры частиц и чем меньше вязкость жидкости, в которой они находятся, тем оживлённее движение частиц. Это же явление наблюдается и у частиц, взвешенных в газе, например, у частиц, из которых состоит табачный дым.

В этом явлении мы наблюдаем тепловое движение взвешенных частиц.

Развита с этой точки зрения количественная теория явления была дана А. Эйнштейном и М. Смолуховским*) и в дальнейшем была в существенных своих чертах блестяще подтверждена на опыте. Позднее были обнаружены различные другие явления, аналогичные броуновскому движению: флуктуации тока в проводниках, дрожание зеркала гальванометра, подвешенного на упругой нити в газе, и т. д., о которых уже было упомянуто в главе III. По существу во всех этих явлениях мы имеем дело с флуктуациями, вызванными тепловым движением. При изучении их нас интересует характер изменения их во времени.

*) Обзор результатов экспериментальных работ см. в основной статье М. Смолуховского (в сборнике А. Эйнштейн—М. Смолуховский, Броуновское движение) и в книге Ж. Перрен, Броуновское движение.

В теории явлений этого рода процессы в системе рассматриваются, как «случайные» процессы, они исследуются статистическими методами. Статистические методы, применяемые в теории этих явлений, представляют собой развитие методов, данных в работах Эйнштейна и Смолуховского. В основе теории броуновского движения (как и более сложных явлений этого рода) лежит представление, что частица находится под действием беспорядочных толчков со стороны молекул окружающей среды. Действие этих толчков вместе с систематическим воздействием среды на движущуюся частицу (трением) ведёт к тому, что среднее (статистическое) значение кинетической энергии её поступательного движения равно $3/2 kT$ (т. е. значению, вытекающему из закона равномерного распределения по степеням свободы для кинетической энергии, соответствующей координатам центра тяжести частицы).

Установим прежде всего, как зависит величина смещения броуновских частиц от времени. Мы будем рассматривать смещение частиц в течение промежутков времени, достаточно длинных, так что за это время сила, действующая на броуновскую частицу со стороны окружающих молекул, много раз меняет своё направление. Значит, для случая частицы в газе это время должно быть гораздо больше, чем промежуток между двумя ударами частицы молекулами газа.

Будем рассматривать броуновское движение в одном измерении и найдём среднюю величину смещения частицы и его квадрата за заданное время. При этом нужно иметь в виду, что здесь «среднее» (и «вероятность») понимается (как и во всём дальнейшем), конечно, не как среднее по времени, а как среднее по совокупности частиц.

Для таких достаточно больших промежутков времени мы можем считать, что смещения частицы за два непрерывающихся промежутка времени статистически независимы между собой. Это основное допущение и позволяет установить зависимость среднего квадрата смещения от времени. Мы рассмотрим сначала случай, когда внешние силы (например, сила тяжести) отсутствуют, и поэтому смещения частиц в разные стороны равновероятны.

Пусть $s = x$ — путь, пройденный в течение промежутка времени $(0; t)$; $s_1 = x_1$ — путь, пройденный в течение промежутка $(0, t_1)$ (причём $t_1 < t$) и $s_2 = x - x_1$ — путь, пройденный в течение промежутка $(t - t_1)$.

В силу статистической независимости s_1 и s_2 и того, что одинаково вероятны положительные и отрицательные смещения $\overline{s} = \overline{s_1} = \overline{s_2} = 0$, мы имеем $\overline{s_1 s_2} = \overline{s_1} \overline{s_2} = 0$ и, следова-

тельно,

$$\bar{s}^2 = (\bar{s}_1 + \bar{s}_2)^2 = \bar{s}_1^2 + 2\bar{s}_1\bar{s}_2 + \bar{s}_2^2 = \bar{s}_1^2 + \bar{s}_2^2.$$

Обозначая $\bar{s}^2 = \varphi(t)$ и, соответственно, $\bar{s}_1^2 = \varphi(t_1)$, $\bar{s}_2^2 = \varphi(t-t_1)$, получим функциональное уравнение

$$\varphi(t) = \varphi(t_1) + \varphi(t-t_1).$$

Решение его:

$$\varphi(t) = \bar{x}^2 = \bar{s}^2 = 2Dt, \quad (53,1)$$

где D — постоянная.

Характерной чертой соотношения (53,1) является пропорциональность среднего квадрата смещения первой степени времени.

Заметим, что случайные функции, обладающие, подобно только что рассмотренной $x(t)$, тем свойством, что их изменения за разные промежутки времени статистически независимы между собой, играют очень важную роль в теории случайных процессов. Мы будем называть их случайными функциями с статистическими независимыми изменениями.

Очевидно, что такое представление о характере броуновского движения справедливо только для не слишком малых промежутков времени. Действительно, если считать, что t может быть как угодно мало, то мы пришли бы к выводу о наличии бесконечно больших скоростей. В самом деле, средний квадрат скорости получается равным

$$\lim_{t \rightarrow 0} \frac{\bar{s}^2}{t^2} = \lim_{t \rightarrow 0} \frac{2D}{t} = \infty.$$

Разберём теперь вопрос о броуновском движении более детально, чтобы установить зависимость смещений частицы от свойств окружающей среды и самой частицы. Для этого напишем уравнение движения частицы. На частицу действуют, во-первых, силы со стороны окружающей её среды и, во-вторых, на неё могут действовать внешние силы, например; сила тяжести. Силы, действующие на частицу со стороны среды, можно разделить на систематическую часть — это сила трения и случайную часть — флуктуацию этой силы взаимодействия среды с частицей, среднее значение которой равно нулю. Мы будем попрежнему рассматривать смещение частицы за достаточно длинные промежутки времени и будем отвлекаться от очень мелких дрожаний частицы. Поэтому мы можем взять выражение для силы трения, справедливое при движении с постоянной скоростью, именно считать, что сила трения пропор-

циональна скорости, её x -компонента равна $-h\dot{x}$, где h — коэффициент трения*).

Кроме того, решая задачу о таком усреднённом движении, мы можем не учитывать сил инерции $-m\ddot{x}$. Тогда уравнение движения частицы примет вид

$$-h\dot{x} + f + X = 0. \quad (53,2)$$

Здесь X обозначает компоненту внешней силы, зависящую от положения частицы, f — случайная часть воздействия на частицы окружающих молекул. Среднее значение f для любого момента времени равно нулю,

$$\bar{f} = 0. \quad (53,3)$$

Величина f быстро меняет своё направление.

Рассмотрим случай броуновского движения частицы, на которую действует внешняя квазиупругая сила $X = -\alpha x$. Случай свободного броуновского движения получится отсюда как частный, при $\alpha = 0$. Уравнение движения имеет теперь вид

$$\dot{x} + \alpha x = \frac{f}{h},$$

* Мы считаем, таким образом, что имеет место закон сопротивления, характерный для ламинарного движения жидкости. Нетрудно убедиться, что при броуновском движении условие наличия ламинарного потока в жидкости — малое значение числа Рейнольдса — можно считать выполненным. Действительно, число Рейнольдса равно

$$Re = \frac{\rho av}{\eta}.$$

Если мы для скорости v возьмём значение средней квадратичной тепловой скорости (и, следовательно, будем учитывать все самые мелкие тепловые дрожания частицы), то $v \sim \sqrt{\frac{kT}{a^3\rho_1}}$, где ρ_1 — плотность вещества частицы.

Поэтому

$$Re = \frac{\rho}{\eta} \frac{V \sqrt{kT}}{\sqrt{\rho_1} \sqrt{a}}.$$

Здесь $\eta/\rho \sim 10^{-2}$, $\rho \sim \rho_1 \sim 1$, $kT \sim 10^{-13}$, получим:

$$Re \sim \frac{3 \cdot 10 \cdot 10^{-17}}{\sqrt{a}} \sim \frac{3 \cdot 10^{-5}}{\sqrt{a}}.$$

Значит, даже при $a \sim 10^{-8}$ (молекулярные размеры) получаем:

$$Re \sim 3 \cdot 10^{-1},$$

и условие ламинарности выполнено.

где

$$\sigma = \frac{\alpha}{h}.$$

Решение этого уравнения:

$$x = x_0 e^{-\sigma t} + \frac{e^{-\sigma t}}{h} \int_0^t f(\vartheta) e^{\sigma \vartheta} d\vartheta, \quad (53,4)$$

где x_0 — значение координаты при $t = 0$.

Обозначая через $\bar{F}(t)$ импульс силы $f(t)$, т. е.

$$F(t) = \int_0^t f(\vartheta) d\vartheta,$$

можем переписать уравнение (53,4) в виде

$$x - x_0 e^{-\sigma t} = \frac{e^{-\sigma t}}{h} \int_0^t e^{\sigma \vartheta} dF(\vartheta). \quad (53,5)$$

Здесь $dF(\vartheta) = f \vartheta d(\vartheta)$ — импульс силы f за время $d\vartheta$. Мы предположим, что импульсы эти за разные промежутки времени статистически независимы между собой. Таким образом, мы принимаем, что импульс силы $f(\vartheta)$, подобно тому, как в вышеизложенной упрощенной модели смещение частицы, — случайная функция с статистически независимым изменением. Средний импульс за любой промежуток времени равен нулю, $\overline{\Delta F} = 0$; кроме того, равно нулю среднее произведение импульсов для двух неперекрывающихся промежутков времени

$$\overline{\Delta F_1 \Delta F_2} = 0. \quad (53,6)$$

Отсюда совершенно так же, как выше, на стр. 220, для смещения x вытекает, что тогда средний квадрат импульса ΔF за время Δt равен

$$\overline{\Delta F^2} = 2B \Delta t, \quad (53,7)$$

где B — некоторая постоянная.

Легко видеть, что если внешних сил нет, т. е. $\sigma = 0$, то смещение $x - x_0$ просто равно $\frac{F(t)}{h}$, а

$$\overline{(x - x_0)^2} = \frac{F(t)^2}{h^2} = \frac{2Bt}{h^2}. \quad (53,8)$$

Заметим ещё, что на основании сказанного выше функция $F(t)$ не имеет производной, так что функция $f(t)$ в уравне-

нии по существу не имеет смысла, и это уравнение имеет только символическое значение. Уравнение же (53,5), эквивалентное (53,2), продолжает сохранять смысл и в нашем случае. (Строго говоря, интегралы в них нужно понимать как интегралы Стильтьеса.)

Взяв от (53,5) среднее и принимая во внимание, что $\overline{dF} = 0$, получим:

$$x = x_0 e^{-\sigma t}.$$

Мы видим, что в среднем смещение частицы экспоненциально стремится к нулю. Это вызвано действием квазиупругой силы и силы трения (инерция не учитывается, и поэтому колебаний около положения равновесия не получается). Так и должно быть, поскольку систематическое воздействие, вызванное толчками окружающих броуновскую частицу молекул жидкости, учтено членом с трением, а беспорядочная часть в среднем пропадает. Перенеся в (53,5) член $x_0 e^{-\sigma t}$ в левую часть, возведя в квадрат и взяв среднее, получим:

$$\overline{(x - x_0 e^{-\sigma t})^2} = \frac{e^{-2\sigma t}}{h^2} \int_0^t \int_0^t e^{\sigma(\vartheta + \vartheta')} \overline{dF(\vartheta) dF(\vartheta')}.$$

Здесь квадрат интеграла написан в виде двукратного интеграла и среднее взято под знаком интеграла. В силу (53,6) под интегралом остаются только элементы, относящиеся к совпадающим интервалам $d\vartheta$ и $d\vartheta'$, и, пользуясь (53,7), результат можно представить в виде

$$\overline{(x - x_0 e^{-\sigma t})^2} = \frac{2Be^{-2\sigma t}}{h^2} \int_0^t e^{\sigma \vartheta} d\vartheta = \frac{B(1 - e^{-2\sigma t})}{\alpha h}. \quad (53,9)$$

При $t \rightarrow \infty$ значение среднего квадрата отклонения x из положения равновесия, как вытекает из этого уравнения, стремится к

$$\overline{x^2} = \frac{B}{\alpha h}. \quad (53,10)$$

Это предельное значение естественно отождествить с средним значением x^2 , которое имеет место при термодинамическом равновесии*). Пользуясь теоремой о равномерном распреде-

*) Этот важный пункт рассуждения будет более детально обоснован и разобран в § 54 и 60.

лении, для этого последнего среднего получаем:

$$\frac{1}{2} \overline{\alpha x^2} = \frac{1}{2} kT, \quad \overline{x^2} = \frac{kT}{\alpha}. \quad (53,11)$$

Приравнивая (53,10) и (53,11), находим:

$$B = h \cdot kT. \quad (53,12)$$

Как и должно быть по смыслу величины B , определяющей интенсивность толчков со стороны окружающих частицу молекул, она не зависит от величины α , характеризующей внешней силы. В присутствии внешних сил и без них B — одно и то же.

Подставляя (53,12) в (53,9), найдём:

$$\overline{(x - x_0 e^{-\sigma t})^2} = \frac{kT}{\alpha} (1 - e^{-2\sigma t}). \quad (53,13)$$

Перейдём теперь к случаю, когда внешние силы отсутствуют. Мы должны тогда перейти к пределу при $\alpha = 0$. При этом $\sigma = 0$ и

$$\lim \frac{1 - e^{-2\sigma t}}{\alpha} = \frac{1}{h} \lim \frac{1 - e^{-2\sigma t}}{\sigma} = \frac{2}{h} t.$$

Поэтому для свободного броуновского движения

$$\overline{x^2} = \frac{2kT}{h} t, \quad (53,14)$$

так что коэффициент диффузии D равен

$$D = \frac{kT}{h}. \quad (53,15)$$

Это — формула Эйнштейна, связывающая коэффициент диффузии D и коэффициент трения h . Для случая броуновского движения сферических частиц в жидкости для коэффициента трения можно принять выражение Стокса (полученное из гидродинамики вязкой жидкости *)

$$h = 6\pi a \eta, \quad (53,16)$$

где a — радиус шарика, η — вязкость жидкости. Тогда получается соотношение

$$D = \frac{kT}{6\pi a \eta}. \quad (53,17)$$

*) См., например, М. Планк, *Механика деформируемых тел*, Н. Кочин, Розе, Кибель, *Теоретическая гидромеханика*, II, § 21.

Из этой формулы вытекает возрастание оживлённости броуновского движения с увеличением температуры и уменьшением размера частиц и независимость от их массы. Для броуновского движения в газе, когда размер частицы мал по сравнению с длиной свободного пробега молекул газа, формула Стокса неприменима, и в этом случае коэффициент трения может быть получен из кинетической теории газов *).

Из (53, 14) легко получить выражение для среднего квадрата того расстояния r^2 в пространстве, на которое частица смещается за время t . В силу симметрии и (53,14) очевидно, что

$$\overline{x^2} = \overline{y^2} = \overline{z^2} = 2Dt,$$

откуда

$$\overline{r^2} = \overline{x^2} + \overline{y^2} + \overline{z^2} = 6Dt$$

— формула, подвергавшаяся многократной экспериментальной проверке.

Необходимо отметить, что соотношение, аналогичное (53,12), появляется в теории всех явлений, подобных броуновскому движению. Заметим, что для газов оно может быть получено путём непосредственного вычисления трения, как действия разницы в ударах окружающих частицу молекул спереди и сзади, и вычисления флюктуации импульса толчков, учитывая флюктуации числа ударов. Поскольку это соотношение необходимо для того, чтобы имел место закон равномерного распределения, оно должно выполняться всегда при условии, что броуновское движение происходит в системе, находящейся в термодинамическом равновесии. Так, например, если броуновская частица заряжена, то на неё кроме ударов молекул среды будут действовать электромагнитные силы со стороны неизбежно присутствующего равновесного излучения. Импульс ΔF , получаемый ею за время Δt , будет складываться из импульса, вызванного ударами, ΔF_s и импульса со стороны излучения ΔF_e , так что $\Delta F = \Delta F_s + \Delta F_e$.

В силу независимости этих двух воздействий средний квадрат ΔF равен $\overline{\Delta F^2} = \overline{\Delta F_s^2} + \overline{\Delta F_e^2}$.

Полагая попрежнему $\overline{\Delta F_s^2} = 2B_s \Delta t$, $\overline{\Delta F_e^2} = 2B_e \Delta t$, получим: $B = B_s + B_e$. Если частица не заряжена, то действием окружающего излучения можно пренебречь, тогда присутствует только член B_s , коэффициент трения h_s связан с ним согласно (53,12)

*) См., например, К. Герцфельд, *Кинетическая теория тепла*, гл. I, § 24, и Г. А. Лоренц, *Статистические теории термодинамики*, 14-я лекция, § 35.

$$B_s = h_s k T.$$

Если частица движется в пустоте под влиянием одного излучения, то входит только B_e . В этом случае тоже неизбежно действует сила, аналогичная трению, коэффициент которого h_e , причём

$$B_e = h_e k T.$$

Когда действуют оба фактора, коэффициент трения $h = h_s + h_e$. Соотношение $B = h k T$ соблюдено в силу (53,12) и равенства $B = B_s + B_e$, хотя, конечно, характер течения процесса во времени, вообще говоря, иной, чем при наличии только какого-нибудь из двух воздействий.

§ 54. Общие методы статистической теории протекания процессов во времени. Цепи Маркова. Уравнение Эйнштейна-Фоккера

В вопросах статистической кинетики, так же как в частном случае теории броуновского движения, основную роль играет понятие цепи Маркова. Под именем цепи Маркова*) (дискретной) в теории вероятности понимают следующее. Пусть какая-либо система может находиться в одном из n состояний, которые обозначим номерами 1, 2, 3, ..., n . Предположим, что состояние её можно наблюдать через определённые промежутки времени, например, каждую секунду, в моменты $t = 0, 1, 2, \dots$. С течением времени могут происходить переходы из одного состояния в другое. Ряд состояний, принимаемых системой с течением времени, представляет собой цепь Маркова, если вероятность того, что при t -ом наблюдении система находится в k -ом состоянии, полностью определена заданием состояния (например, l) системы для одного из предшествующих наблюдений в момент $t_0 < t$. Эта вероятность может быть написана в виде $w(t_0, l; t, k)$; её можно назвать вероятностью перехода из состояния l в состояние k за время между t_0 и t . Из сказанного вытекает, что эта вероятность перехода не зависит от того, в каких состояниях система была до момента t_0 .

Понятие о цепи Маркова можно распространить на случай, когда состояние системы может быть определено через сколько угодно малые промежутки (t — непрерывный параметр) и когда

*) А. Марков, Исчисление вероятностей. Добавление («Замечательный случай испытаний, связанных в цепь»). Изложение дискретных цепей в связи с физическими задачами, см. R. Mises, Wahrscheinlichkeitsrechnung, § 16.

состояние системы определяется заданием непрерывно изменяющихся параметров x_1, x_2, \dots, x_n . В наших задачах часть этих параметров может определять положение, часть — скорости системы. В дальнейшем мы часто будем для краткости писать один параметр — x . Ряд таким образом определённых, следующих непрерывно друг за другом, состояний образуют цепь Маркова, если можно ввести вероятность перехода $w(t_0, x_0; t, x) dx$ из состояния x_0 , которое система имела в момент t_0 , в состояния, для которых x лежит между x и $x + dx$ к моменту t , которая полностью определена заданием x_0 в любой момент t_0 .

Если последовательность состояний системы во времени рассматривать как цепь Маркова, то точное задание начального состояния определяет для последующих моментов времени вероятность состояния системы (а не само состояние, как это имеет место в механике).

При этом мы, конечно, понимаем слово «вероятность» в смысле его «физического» определения (§ 3). Мы считаем, что возможные значения состояния системы в момент t образуют «коллектив» и вероятность $w dx$ даёт относительное число появлений в этом коллективе состояний $(x, x + dx)$. Вопрос о связи вводимой таким образом вероятности состояний со средними по времени будет рассмотрен ниже, в § 60.

К понятию непрерывной цепи Маркова для случайной величины x можно притти ещё следующим образом. Пусть величина $x(t)$ для любого $t > t_0$ может быть представлена как функция от x_0 и $\alpha = \alpha(t_0, t)$, т. е.

$$x = \varphi(x_0, \alpha), \quad (54,1)$$

где α — случайная величина [закон распределения для неё, $w(t_0, t; \alpha) dx$, предполагается заданным], зависящая от промежутка (t_0, t) , причём значения α для разных (неперекрывающихся) промежутков времени (t_0, t) статистически независимы между собой. Поскольку задано распределение вероятности для α , то этим определено распределение вероятности для x , при заданном x_0 , т. е. вероятность перехода (зависящая от t_0, x_0, t). Заметим, что если значения α для разных промежутков времени статистически независимы, то величины $x(t)$ уже не будут представлять собой цепь Маркова, так как тогда, задавая значение $x = x_1$, для момента $t_1 < t_0$, мы тем самым фиксируем $\alpha_1 = \alpha(t_1, t_0)$ и благодаря связи α с α_1 меняем вероятность $w_{\alpha_1}(t_0, t, \alpha) dx$, зависящую в этом случае от α_1 . Таким образом, в этом случае задание x_0 не определяет полностью вероятность перехода, она зависит от предшествующих состояний.

$$B_s = h_s k T.$$

Если частица движется в пустоте под влиянием одного излучения, то входит только B_e . В этом случае тоже неизбежно действует сила, аналогичная трению, коэффициент которого h_e , причём

$$B_e = h_e k T.$$

Когда действуют оба фактора, коэффициент трения $h = h_s + h_e$. Соотношение $B = h k T$ соблюдено в силу (53,12) и равенства $B = B_s + B_e$, хотя, конечно, характер течения процесса во времени, вообще говоря, иной, чем при наличии только какого-нибудь из двух воздействий.

§ 54. Общие методы статистической теории протекания процессов во времени. Цепи Маркова. Уравнение Эйнштейна-Фоккера

В вопросах статистической кинетики, так же как в частном случае теории броуновского движения, основную роль играет понятие цепи Маркова. Под именем цепи Маркова*) (дискретной) в теории вероятности понимают следующее. Пусть какая-либо система может находиться в одном из n состояний, которые обозначим номерами 1, 2, 3, ..., n . Предположим, что состояние её можно наблюдать через определённые промежутки времени, например, каждую секунду, в моменты $t = 0, 1, 2, \dots$. С течением времени могут происходить переходы из одного состояния в другое. Ряд состояний, принимаемых системой с течением времени, представляет собой цепь Маркова, если вероятность того, что при t -ом наблюдении система находится в k -ом состоянии, полностью определена заданием состояния (например, l) системы для одного из предшествующих наблюдений в момент $t_0 < t$. Эта вероятность может быть написана в виде $w(t_0, l; t, k)$; её можно назвать вероятностью перехода из состояния l в состояние k за время между t_0 и t . Из сказанного вытекает, что эта вероятность перехода не зависит от того, в каких состояниях система была до момента t_0 .

Понятие о цепи Маркова можно распространить на случай, когда состояние системы может быть определено через сколь угодно малые промежутки (t — непрерывный параметр) и когда

*) А. Марков, Исчисление вероятностей, Добавление («Замечательный случай испытаний, связанных в цепи»). Изложение дискретных цепей в связи с физическими задачами, см. R. Mises, Wahrscheinlichkeitsrechnung, § 16.

состояние системы определяется заданием непрерывно изменяющихся параметров x_1, x_2, \dots, x_n . В наших задачах часть этих параметров может определять положение, часть — скорости системы. В дальнейшем мы часто будем для краткости писать один параметр — x . Ряд таким образом определённых, следующих непрерывно друг за другом, состояний образуют цепь Маркова, если можно ввести вероятность перехода $w(t_0, x_0; t, x) dx$ из состояния x_0 , которое система имела в момент t_0 , в состояния, для которых x лежит между x и $x + dx$ к моменту t , которая полностью определена заданием x_0 в любой момент t_0 .

Если последовательность состояний системы во времени рассматривать как цепь Маркова, то точное задание начального состояния определяет для последующих моментов времени вероятность состояния системы (а не само состояние, как это имеет место в механике).

При этом мы, конечно, понимаем слово «вероятность» в смысле его «физического» определения (§ 3). Мы считаем, что возможные значения состояния системы в момент t образуют «коллектив» и вероятность $w dx$ даёт относительное число появлений в этом коллективе состояний $(x, x + dx)$. Вопрос о связи вводимой таким образом вероятности состояний со средними по времени будет рассмотрен ниже, в § 60.

К понятию непрерывной цепи Маркова для случайной величины x можно прийти ещё следующим образом. Пусть величина $x(t)$ для любого $t > t_0$ может быть представлена как функция от x_0 и $\alpha = \alpha(t_0, t)$, т. е.

$$x = \varphi(x_0, \alpha), \quad (54,4)$$

где α — случайная величина [закон распределения для неё, $w(t_0, \alpha; \alpha) dx$, предполагается заданным], зависящая от промежутка (t_0, t) , причём значения α для разных (неперекрывающихся) промежутков времени (t_0, t) статистически независимы между собой. Поскольку задано распределение вероятности для α , то этим определено распределение вероятности для x , при заданном x_0 , т. е. вероятность перехода (зависящая от t_0, x_0, t). Заметим, что если значения α для разных промежутков времени статистически независимы, то величины $x(t)$ уже не будут представлять собой цепь Маркова, так как тогда, задавая значение $x = x_1$, для момента $t_1 < t_0$, мы тем самым фиксируем $\alpha_1 = \alpha(t_1, t_0)$ и благодаря связи α с α_1 меняем вероятность $w_{\alpha_1}(t_0, t, \alpha) dx$, зависящую в этом случае от α_1 . Таким образом, в этом случае задание x_0 не определяет полностью вероятность перехода, она зависит от предшествующих состояний.

Последовательность значений, принимаемых координатой броуновской частицы в рамках представлений, изложенных выше, представляет собой цепь Маркова. В самом деле, согласно (53,5) x может быть представлено в виде, аналогичном (54,1), а именно:

$$x = x_0 e^{-\alpha t} + \alpha(0, t), \quad (54,2)$$

где $\alpha(0, t) = \frac{e^{-\alpha t}}{h} \int_0^t e^{\alpha \theta} dF(\theta)$ — случайная величина.

В силу статистической независимости $dF(t)$ для неперекрывающихся промежутков времени величины α — также статистически независимы для неперекрывающихся промежутков (например, для $0, t$ и t', t'' при $0 < t \leq t' < t''$), откуда в силу сказанного выше и следует наличие цепи Маркова для x .

Таким образом, рассматривая в теории броуновского движения последовательный ряд состояний частицы как цепь Маркова, мы тем самым делаем определённое предположение о независимости толчков для разных промежутков времени.

Цепи Маркова, конечно, вовсе не являются наиболее общей мыслимой схемой случайного процесса. Но в статистической физике обычно рассматривают процессы, как образующие цепи Маркова. Во многих случаях процесс можно представить, как цепь Маркова, путём введения дополнительных параметров, характеризующих состояние системы в данный момент, например, путём описания состояния системы заданием не только её координат, но и скоростей.

Плотность вероятности перехода $w(t_0, x_0; t, x)$ для цепи Маркова удовлетворяет следующему «интегральному уравнению Смолуховского» *):

$$w(t_0, x_0; t + \tau, x) = \int w(t_0, x_0; t, z) w(t, z; t + \tau, x) dz, \quad (54,3)$$

где интегрирование распространено на всю область изменения величины x (или, в случае многих параметров, всех величин x_1, x_2, \dots, x_n). В самом деле, вероятность перехода за промежуток времени $(t_0, t + \tau)$ из состояния x_0 в состояние $(x, x + dx)$ равна сумме произведений вероятностей перехода за промежуток времени (t_0, t) из x_0 в любое состояние $(z, z + dz)$ и из него за промежуток времени $(t, t + \tau)$ в состояние $(x, x + dx)$.

*) См. сборник Смолуховский—Эйнштейн, Броуновское движение. Математическая теория относящихся сюда вопросов развития А. Н. Колмогорова в работе «Аналитические методы теории вероятности», русск. перев., Усп. мат. наук, вып. V, стр. 5, 1938.

Кроме того, очевидно,

$$\int w(t_0, x_0; t, x) dx = 1. \quad (54,4)$$

В тех случаях, когда вероятность переходов зависит только от разности $t - t_0$, т. е.

$$w(t_0, x_0; t, x) = w(x_0, t - t_0, x),$$

случайный процесс можно называть однородным по времени. В задачах о флуктуациях в системе при стационарных внешних условиях, в частности, при тепловом равновесии, это имеет место всегда. Если при $t \rightarrow \infty$ вероятность перехода стремится к некоторому пределу

$$\lim_{t \rightarrow \infty} w(x_0, t, x) = w(x),$$

не зависящему от начального состояния системы, то мы говорим, что существует предельная или стационарная вероятность.

Предельная вероятность удовлетворяет следующему уравнению, получающемуся из (54,3) при переходе в нём к пределу $t \rightarrow \infty$:

$$w(x) = \int w(z) w(z, \tau, x) dz. \quad (54,5)$$

Можно также найти вероятность какого-либо состояния в момент t , если в момент t_0 задано не начальное состояние, а вероятность его

$$w_0(x_0) dx_0,$$

т. е. вероятность определённых значений x_0 . Искомая вероятность $w(t, x)$ равна, очевидно,

$$w(t, x) = \int w_0(x_0) w(t_0, x_0; t, x) dx_0 \quad (54,6)$$

и, как легко убедиться, умножив (54,4) на $w_0(x_0) dx_0$ и интегрируя, удовлетворяет уравнению

$$w(t + \tau, x) = \int w(t, z) w(t, z, t + \tau, x) dz, \quad (54,7)$$

причём при $t = 0$

$$w(0, x) = w_0(x), \quad (54,8)$$

а при $t \rightarrow \infty$ $w(t, x)$ стремится к стационарной вероятности $w(x)$ (если она существует). Если распределение $w_0(x_0)$ в на-

чальный момент стационарное, $w_0(x_0) = w(x_0)$, оно в силу (54,4) будет таким же для любого следующего момента времени.

Если сделать ряд предположений о вероятностях перехода, то решение интегрального уравнения Смолуховского (54,3) может быть сведено к решению уравнения в частных производных, так называемого уравнения Эйнштейна-Фоккера. Мы рассмотрим одномерный случай, когда состояние системы определено одним параметром x , и сделаем следующие допущения*). Мы предположим, во-первых, что процесс происходит так, что существуют конечные пределы:

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{z-x}{\tau} = \lim_{\tau} \frac{1}{\tau} \int (z-x) w(t, x; t+\tau, z) dz = A(t, x); \quad (54,9)$$

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{(z-x)^2}{\tau} = \lim_{\tau} \frac{1}{\tau} \int (z-x)^2 w(t, x; t+\tau, z) dz = 2B(t, x). \quad (54,10)$$

Величина $A(t, x)$ даёт среднюю скорость систематического изменения x , величина $B(t, x)$ — меру интенсивности толчков**. Они являются характеристиками данного процесса. Мы предположили, таким образом (подобно тому, как это имело место в рассмотренных выше случаях), что $(z-x)^2 = \Delta x^2$ пропорционально τ для малых τ . Второе предположение должно выражать то, что для малых τ вероятности сколь угодно значительных изменений величины x очень малы и достаточно быстро стремятся к нулю. Это требование можно выразить в виде

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{|z-x|^3}{\tau} = \lim_{\tau} \frac{1}{\tau} \int |z-x|^3 w(t, x; t+\tau, z) dz. \quad (54,11)$$

Условие это легко понять, если принять во внимание, что для малых $z-x$ величина $|z-x|^3$ очень мала, для больших же $z-x$, $w(t, x, t+\tau, z)$ должна так быстро стремиться к нулю, что соответствующие члены стремятся к нулю вместе с τ (но всё же так, что величина $B(t, x)$ не равна нулю ***) .

* Вывод (в упрощённом виде) заимствован из работы А. Н. Колмогорова, Аналитические методы, Усп. мат. наук., вып. V (1938), стр. 5, § 13 и 14. А. Н. Колмогоров показывает, что наше первое предположение (54,10) является, вообще говоря, следствием второго (54,11).

** О разделении на систематическое и беспорядочное изменения см. примечание на стр. 237.

*** Это требование характеризует задачу в том смысле, что позволяет рассматривать x , как непрерывно изменяющуюся величину. Выводы, полученные с помощью этого условия, неприменимы поэтому для случая броуновского движения (например, в газе) для очень малых промежутков времени, если под x подразумевать скорость частицы u (и считать, что

Задаче, поставленной таким образом, можно поставить в соответствие символическое уравнение движения: $\dot{x} = A(t, x) +$ + беспорядочные толчки.

Для вывода уравнения Эйнштейна-Фоккера помножим (54,3) на произвольную функцию $q(x)$, обращаящуюся в нуль вместе со своей производной на границах области изменения, и проинтегрируем по всей этой области, например, от $x = -\infty$ до $+\infty$. Тогда получим:

$$\int q(x) w(t_0, x_0; t, x) dx = \int w(t_0, x_0; t, z) dz \int w(t, z; t+\tau, x) q(x) dx.$$

Разложив в правой части $q(x)$ в ряд, по степеням $(x-z)$, перенеся первый член в левую часть и разделив на τ , получим:

$$\int q(x) \frac{w(t_0, x_0; t+\tau, x) - w(t_0, x_0; t, x)}{\tau} dx = \int w(t_0, x_0; t, z) \left[q'(z) \frac{x-z}{\tau} + q''(z) \frac{(x-z)^2}{2\tau} + q'''(\zeta) \frac{(x-z)^3}{6\tau} \right] dz;$$

причём значение ζ лежит между z и x . Заметим, что если $|q'''(\zeta)| < M$, то член с третьей производной в правой части меньше $M \frac{|x-z|^3}{6\tau}$ и стремится к нулю при $\tau \rightarrow 0$ в силу (54,11). Переходя к пределу $\tau \rightarrow 0$, принимая во внимание (54,9) и (54,10), получим:

$$\int q(x) \frac{\partial w(t_0, x_0; t, x)}{\partial t} dx = \int w(t_0, x_0; t, z) [q'(z) A(t, z) + q''(z) B(t, z)] dz. \quad (54,12)$$

Выполняя справа интегрирование по частям, принимая во внимание, что на границах $q = q' = 0$ (и изменяя обозначение

в момент соударения она мгновенно меняется). Действительно, согласно формулам теории газов вероятность того, что за время τ (малое по сравнению со временем свободного пробега θ) произойдёт соударение, равна $1 - e^{-\tau/\theta} \cong \frac{\tau}{\theta}$. При соударении скорость изменяется в среднем на конеч-

ную величину $\pm \delta$, так что $|\Delta u|^3 = \delta^3 \frac{\tau}{\theta}$, и условие $\frac{|\Delta u|^3}{\tau} \rightarrow 0$ (при $\tau \rightarrow 0$), очевидно, невыполнимо.

переменной интегрирования z на x , получим:

$$\int q(x) \left\{ \frac{\partial w}{\partial t} + \frac{\partial Aw}{\partial x} - \frac{\partial^2 Bw}{\partial x^2} \right\} dx = 0.$$

Так как это уравнение должно иметь место при произвольном $q(x)$, то *) для плотности вероятности перехода $w(t_0, x; t, x)$ отсюда вытекает «уравнение Эйнштейна-Фоккера»:

$$\frac{\partial w}{\partial t} = -\frac{\partial A(t, x)w}{\partial x} + \frac{\partial^2 B(t, x)w}{\partial x^2}. \quad (54,13)$$

Это дифференциальное уравнение типа уравнения теплопроводности (параболического типа). Нужно найти его решение, удовлетворяющее условию нормирования (54,4), обращающееся при $t=0$ в нуль, всюду кроме $x=x_0$, решение того же типа, что и решение задачи о распространении тепла из точки.

Вероятность $w(t, x)$ состояния x , в момент t при заданном начальном распределении $w_0(x_0)$, как легко убедиться подставляя (54,7) в (54,13), также удовлетворяет уравнению Эйнштейна-Фоккера. Начальные условия для неё даются выражением (54,8)**).

Уравнение Эйнштейна-Фоккера (54,13) допускает следующее наглядное истолкование, которым часто пользуются для его вывода. Пусть мы имеем большое число броуновских частиц, выходящих в момент t_0 из x_0 и движущихся независимо друг от друга. Концентрация их в точке x в момент t пропорциональна $w(t_0, x_0; t, x)$. Поток частиц S складывается из «гидродинамического» потока Aw , где A —скорость систематического их движения и потока диффузии $-\frac{\partial Bw}{\partial x}$, так что $S = Aw - \frac{\partial Bw}{\partial x}$. Уравнение (54,13) представляет собой

*) См. так называемую «Основную лемму вариационного исчисления», например, Р. Курант и Д. Гильберт, Методы математической физики, гл. IV, § 3, 4.

**) Заметим ещё, что плотность вероятности перехода $w(t_0, x_0; t, x)$ удовлетворяет, как функция «начальных» переменных t_0, x_0 , уравнению, сопряжённому уравнению Эйнштейна-Фоккера:

$$-\frac{\partial w}{\partial t_0} = A(t_0, x_0) \frac{\partial w}{\partial x_0} + B(t_0, x_0) \frac{\partial^2 w}{\partial x_0^2}$$

См. А. Колмогоров, цит. раб. Применение аналогичного уравнения в связи с некоторыми другими задачами теории броуновского движения см. ниже, § 58.

уравнение непрерывности

$$\frac{\partial w}{\partial t} + \frac{\partial S}{\partial x} = 0.$$

Допустим, что A и B не зависят от t . Стационарное решение должно удовлетворять (54,13) при $\frac{\partial w}{\partial t} = 0$, откуда

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(Aw - \frac{\partial}{\partial x} Bw \right) = 0,$$

т. е.

$$\frac{\partial Bw}{\partial x} - Aw = \text{const.}$$

Если область изменения x простирается от $-\infty$ до $+\infty$, то в бесконечности $w = \frac{\partial w}{\partial x} = 0$ *), и следовательно,

$$\frac{\partial Bw}{\partial x} - Aw = 0. \quad (54,14)$$

Отсюда находим

$$w(x) = \frac{C}{B} \exp \left\{ \int_0^x \frac{A(\xi) d\xi}{B(\xi)} \right\}.$$

Постоянную C нужно определить из условия нормирования (54,4).

В теории процессов в системе, находящейся при постоянных внешних условиях, например, в теории флуктуаций в изолированной или изотермической системе, кроме допущения о том, что состояние системы представляет собой цепь Маркова, делается ещё второе основное допущение: допускается, что вероятности переходов таковы, что существует предельная (стационарная) вероятность состояния. Эта стационарная вероятность и является той «вероятностью состояний» безотносительно к какому-нибудь начальному состоянию, которая рассматривается в термодинамической статистике. Для изотермической системы соответствующее ей распределение является каноническим, для изолированной системы — микроканоническим распределением.

*) Можно показать, что это имеет место при следующих условиях: а) $C'' > B > C'$, где C'' и C' —два некоторых положительных числа; б) при $x \rightarrow \infty$ A —отрицательное, при $x \rightarrow -\infty$ A —положительное, причём и в том, и в другом случае по абсолютной величине больше некоторой постоянной. См. Л. Понтрягин, А. Андронов и А. Витт, «Ж. Э. Т. Ф.», 172 (1933). Если эти условия не выполнены, то стационарное решение может и не существовать; ср. примеры, приведённые в § 55.

§ 55. Некоторые применения уравнения Эйнштейна-Фоккера

Рассмотрим ряд простейших применений изложенной общей теории, прежде всего свободное броуновское движение в одном измерении. Мы будем рассматривать явление, схематизируя его так же, как в § 53. и будем определять состояние частицы только заданием её положения, не рассматривая её скорости. В согласии со сказанным в § 54 мы полагаем в уравнении Эйнштейна-Фоккера $A(x) = 0$. Величину же $B = \frac{1}{2} \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{(z-x)^2}{\tau} = \frac{1}{2} \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{s^2}{\tau}$, не зависящую в силу однородности процесса во времени и в пространстве ни от t , ни от x , обозначим через D . Уравнение Эйнштейна-Фоккера обращается в уравнение диффузии

$$\frac{\partial w}{\partial t} = D \frac{\partial^2 w}{\partial x^2}. \quad (55,1)$$

Решение его, удовлетворяющее формулированному выше начальному условию и условию нормирования; имеет вид

$$w(x_0, t, x) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt}}. \quad (55,2)$$

Распределение—гауссово; оно всё время расплывается, так что стационарного решения не существует. В согласии со сказанным выше о задачах, относящихся к системе в тепловом равновесии это — исключительный случай, связанный с допущением, что частица движется в бесконечном пространстве. Допустив, что броуновская частица не может выйти из некоторого объёма (сосуда), мы пришли бы к выражению для вероятности, допускающему стационарное распределение.

Из (55,1) видно ещё, между прочим, что вероятность значенной случайной функции с независимым изменением [в данном случае такой функцией является $x(t)$], удовлетворяющей условиям (54,10) и (54,11), даётся гауссовским выражением.

Рассмотрим ещё случай броуновского движения в поле тяжести. «Уравнения движения» возьмём в согласии с (53,2) в виде $\ddot{x} = -\frac{g}{h} + \text{толчки}$ (ось x направлена вверх), где g —напряжение силы тяжести, h —попрежнему коэффициент трения.

Уравнение Эйнштейна-Фоккера имеет вид (причём $G = \frac{g}{h}$)

$$\frac{\partial w}{\partial t} = G \frac{\partial w}{\partial x} + D \frac{\partial^2 w}{\partial x^2}. \quad (55,3)$$

Решение его:

$$w(x_0, t, x) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{(x+Gt-x_0)^2}{4Dt}}.$$

Таким образом, распределение—гауссово; причём центр его смещается вниз (падает) со скоростью G , кроме того, кривая распределения расплывается.

Рассмотрим теперь (одномерный) случай, когда в начале координат помещена горизонтальная стенка, от которой частицы отражаются. Тогда при $x > 0$ вероятность $w(x_0, t, x)$ должна удовлетворять (55,3) и, кроме того, условию нормирования

$$\int_0^{\infty} w(x_0, t, x) dx = 1.$$

Дифференцируя это последнее по t и пользуясь (55,3), получим:

$$0 = \frac{\partial}{\partial t} \int_0^{\infty} w dx = \int_0^{\infty} \frac{\partial}{\partial x} (D \frac{\partial w}{\partial x} + Gw) = - [D \frac{\partial w}{\partial x} + Gw]_{x=0},$$

так как при $x = \infty$ $w = \frac{\partial w}{\partial x} = 0$. Таким образом, при $x = 0$ должно быть выполнено граничное условие

$$D \frac{\partial w}{\partial x} + Gw = 0.$$

Если $G = 0$ (силы тяжести нет), решение задачи имеет вид *)

$$w = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \left\{ e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt}} + e^{-\frac{(x+x_0)^2}{4Dt}} \right\}.$$

В случае наличия силы тяжести легко найти стационарное решение (55,3), удовлетворяющее граничным условиям, полагая всюду $D \frac{\partial w}{\partial x} + Gw = 0$ [см. выше (54,14)]; тогда

$$w = Ce^{-\frac{Gx}{D}}.$$

Это—«барометрическое распределение». Если воспользоваться выражением для D (53,15), получим:

$$w = Ce^{-\frac{mgx}{kT}},$$

т. е. формулу Больцмана для распределения частиц в поле тяжести.

*) Решение в общем случае см. М. Смолуховский—Эйнштейн, Сборник «Броуновское движение», стр. 382.

§ 56. Уравнение Эйнштейна-Фоккера для случая многих параметров и его приложения

Выводы, сделанные в § 54, легко обобщить *) на случай, когда состояние системы определяется заданием не одного, а многих параметров: x_1, x_2, \dots, x_n . Эти параметры могут быть, например, координатами одной или многих частиц в пространстве или часть может быть слагающими их скоростей. Состояние системы можно представить точкой в n -мерном пространстве, координатами которой (вообще говоря, криволинейными) являются параметры x_1, x_2, \dots, x_n . Элемент объема в этом пространстве можем написать в виде

$$Q dx_1 dx_2 \dots dx_n,$$

где $Q = Q(x_1, x_2, \dots, x_n)$ — некоторая функция координат. Так, например, в случае полярных координат $x_1 = r, x_2 = \vartheta, x_3 = \varphi$, $Q = r^2 \sin \vartheta$, в случае же евклидова пространства и прямоугольных координат $Q = 1$. Вероятность перехода из точки $x^0(x_1^0, x_2^0, \dots, x_n^0)$ в область с координатами $x(x_1, x_2, \dots, x_n)$, где $i = 1, 2, \dots, n$, обозначим через $w(t_0, x^0; t, x) Q dx$ (в дальнейшем мы будем вместо всех x_i писать просто x и вместо $dx_1 dx_2 \dots dx_n$ — просто dx). Таким образом, w — плотность вероятности.

Как вытекает из сказанного в § 54, уравнение Смолуховского сохраняет силу и в этом случае и может быть написано в виде

$$w(t_0, x^0; t, x) = \int w(t_0, x^0; t, z) w(t, z; t + \tau, x) Q dz, \quad (56,1)$$

причем

$$\int w Q dx = 1. \quad (56,2)$$

Предполагаем, что существуют пределы

$$\left. \begin{aligned} \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{z_k - x_k}{\tau} &= \lim \int (z_k - x_k) w(t, x; t + \tau, z) Q dz = \\ &= A_k(t, x), \\ \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{(z_k - x_k)(z_l - x_l)}{2\tau} &= \\ &= \lim \frac{1}{2\tau} \int (z_k - x_k)(z_l - x_l) w(t, x; t + \tau, z) Q dz = \\ &= B_{kl}(t, x) \end{aligned} \right\} \quad (56,3)$$

*) Общий вывод уравнения Эйнштейна-Фоккера дан в работе А. Н. Колмогорова, Zur Theorie der stetigen zufälligen Prozesse, Math. Ann, 108, стр. 149 (1933).

и что

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{(z_k - x_k)(z_l - x_l)(z_j - x_j)}{\tau} = 0. \quad (56,4)$$

Умножая (56,4) на произвольную функцию $q(x_1, x_2, \dots, x_n) = q(x)$ и повторяя весь вывод, данный в § 54, получим вместо уравнения (54,12) уравнение

$$\begin{aligned} \int q(x) Q(x) \frac{\partial}{\partial t} w(t_0, x^0; t, x) dx &= \\ = \int w(t_0, x^0; t, x) \left[- \sum_k A_k(t, x) \frac{\partial q(x)}{\partial x_k} + \right. \\ \left. + \sum_{k,l} B_{kl}(t, x) \frac{\partial^2 q(x)}{\partial x_k \partial x_l} \right] dx, \end{aligned} \quad (56,5)$$

откуда после интегрирования по частям в правой части и принимая во внимание, что $q(x)$ произвольна, получим для $w(t_0, x^0; t, x)$ уравнение Эйнштейна-Фоккера

$$Q(x) \frac{\partial w}{\partial t} = - \sum_k \frac{\partial}{\partial x_k} A_k(t, x) Q(x) w + \sum_{k,l} \frac{\partial^2}{\partial x_k \partial x_l} B_{kl} Q w. \quad (56,6)$$

Вероятность перехода $w(t_0, x^0; t, x)$; представляет собой неотрицательное решение уравнения (56,6), удовлетворяющее условиям нормирования (56,2) и при $t = t_0$ обращающееся в нуль всюду, кроме точки $x = x_0$.

Величины A_k и B_{kl} характеризуют наш случайный процесс. Если x_1, x_2, \dots, x_n — прямоугольные координаты, то величины A_k характеризуют систематическое изменение их, B_{kl} — случайные отклонения от него.

В наиболее общем случае выделение «систематической» части изменения координат неоднозначно и без дальнейших физических рассуждений не имеет смысла. Дело в том, что при переходе к другим координатам A_k и B_{kl} преобразуются в A'_α и $B'_{\alpha\beta}$ следующим образом:

$$\begin{aligned} A_k &= \sum_\alpha A'_\alpha \frac{\partial x_k}{\partial x'_\alpha} + \sum_{\alpha\beta} B'_{\alpha\beta} \frac{\partial^2 x_k}{\partial x'_\alpha \partial x'_\beta}, \\ B_{kj} &= \sum_{\alpha\beta} B'_{\alpha\beta} \frac{\partial x_k}{\partial x'_\alpha} \frac{\partial x_j}{\partial x'_\beta}. \end{aligned}$$

В этом легко убедиться, если в выражениях (56,3) разности $z_k - x_k$, стоящие под знаком интеграла, разложить в ряд Тейлора по разностям в новых координатах $z'_\alpha - x'_\alpha$ и принять во внимание (56,4). Таким образом, B_{kj} — компоненты тензора 2-го ранга, величины же A_k не являются компонентами вектора и из равенства их нулю в одной координатной системе не следует, что они равны нулю в другой. Поэтому A_k не могут служить инвариантной характеристикой систематического изменения.

В случае, когда метрика в пространстве (x_1, x_2, \dots, x_n) не введена, уравнение Эйнштейна-Фоккера можно переписать в следующем виде:

$$\frac{\partial v}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \Delta \cdot B_{\alpha\beta} \frac{\partial}{\partial x_\beta} \left(\frac{v}{\Delta} \right) - \frac{\partial}{\partial x_\alpha} R_\alpha v.$$

Здесь $v = wQ$, так что вероятность состояния dx равна $v dx$; Δ — произвольная положительная величина, преобразующаяся согласно формуле

$$\Delta' = \Delta \frac{\partial (x_1, x_2, \dots, x_n)}{\partial (x'_1, x'_2, \dots, x'_n)}, \quad R_k = A_k - \frac{1}{\Delta} \frac{\partial}{\partial x_\beta} (B_{k\beta} \Delta).$$

R_k — вектор, которым можно характеризовать систематическое изменение x_k . Однако, очевидно, выбор его неоднозначен ввиду произвольности Δ .

В качестве первого примера рассмотрим броуновское движение при отсутствии внешних сил в трёх измерениях, считая, что состояние частицы определяется заданием её координат x, y, z . Процесс однороден во времени, так что вероятность переходов зависит только от длины промежутка времени, а не от начала и конца его. Систематического смещения нет, поэтому $A_x = A_y = A_z = 0$. Кроме того, ввиду изотропии и однородности среды, в которой происходит броуновское движение, направления осей x, y, z совершенно равноправны; поэтому $B_{xx} = B_{yy} = B_{zz} = D = \text{const.}$ и, кроме того, $B_{xy} = B_{yz} = B_{zx} = 0$. Последнее равенство следует из (56,3), если принять во внимание, что, например, смещение, при котором $(x-x_0) \cdot (y-y_0)$ положительно, и смещение, при котором это произведение имеет ту же величину, но отрицательно, — одинаково вероятны. Кроме того, $Q=1$, так как координаты декартовых. Уравнение (56,6) для вероятности перехода $w = w(x_0, y_0, z_0; t, x, y, z)$ принимает вид

$$\frac{\partial w}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} \right). \quad (56,7)$$

Решение его, удовлетворяющее начальным условиям и условию нормирования*), следующее:

$$w = \frac{1}{(4\pi Dt)^{3/2}} e^{-\frac{(x-x_0)^2 + (y-y_0)^2 + (z-z_0)^2}{4Dt}}. \quad (56,8)$$

§ 57. Вращательное броуновское движение

Разберём вопрос о вращениях, которые получает частица, помещённая в жидкость или газ под влиянием теплового движения. Ориентировку частицы будем характеризовать полярными углами θ, φ , определяющими

*) См., например, А. Н. Крылов, О некоторых дифференциальных уравнениях математической физики, § 26.

положение в пространстве некоторого направления, связанного с частицей (которое мы будем называть осью частицы). Вращение же частицы вокруг этой оси мы рассматривать не будем. Мы допускаем, кроме того, что на частицу действует некоторый момент сил $M(t, \theta)$, вращающий её ось в плоскости меридиана, т. е. в плоскости $\varphi = \text{const.}$ Такой вращающий момент будет, например, действовать на частицу, если частица обладает электрическим моментом p , направленным по её оси, и находится в электрическом поле E , направленном по полярной оси неподвижной координатной системы θ, φ . В этом случае

$$M = -pE \sin \theta.$$

Для решения задачи вводим вероятность $w \sin \theta d\theta d\varphi$. Проекция $\Delta \delta_P$ углового смещения направления оси частицы $\Delta \delta$ на плоскость P , образующую угол γ с плоскостью меридиана, проходящего через начальное направление оси, равна сумме проекций смещения по меридиану и по параллели. Она может быть поэтому написана в виде

$$\Delta \delta_P = \Delta \theta \cos \gamma + \Delta \varphi \sin \theta \sin \gamma. \quad (57,1)$$

правильном с точностью до членов первого порядка в $\Delta \theta$ и $\Delta \varphi$ (в этом приближении можно пренебречь кривизной единичной сферы и рассматривать $\Delta \delta_P, \Delta \theta, \Delta \varphi \sin \theta$, как отрезки на плоскости).

Ввиду того, что толчки, действующие на частицу со стороны молекул, действуют равномерно во всех направлениях, средний квадрат этой проекции смещения не должен зависеть от поворота плоскости проекции P . Принимая во внимание (56,3) и (56,4) (ввиду последнего условия приближённое выражение (57,1) для $\Delta \delta_P$ достаточно), получим

$$\begin{aligned} \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{\Delta \delta_P^2}{2\tau} &= B_{PP} \div \\ &= \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{1}{2\tau} (\Delta \theta^2 \cos^2 \gamma + 2\Delta \theta \Delta \varphi \sin \theta \cos \gamma \sin \gamma + \Delta \varphi^2 \sin^2 \theta \sin^2 \gamma) = \\ &= B_{\theta\theta} \cos^2 \gamma + 2B_{\theta\varphi} \sin \theta \cos \gamma \sin \gamma + B_{\varphi\varphi} \sin^2 \theta \sin^2 \gamma = \\ &= \frac{1}{2} (B_{\theta\theta} + B_{\varphi\varphi} \sin^2 \theta) + \frac{1}{2} (B_{\theta\theta} - B_{\varphi\varphi} \sin^2 \theta) \cos 2\gamma + \frac{1}{2} B_{\theta\varphi} \sin \theta \sin 2\gamma. \end{aligned}$$

Это выражение не должно зависеть ни от φ , ни от θ , ни от t (последнее — в силу стационарности закона толчков), поэтому необходимо, чтобы

$$B_{\theta\theta} = B_{\varphi\varphi} \sin^2 \theta = \text{const.} = D, \quad (57,2)$$

$$B_{\theta\varphi} = 0. \quad (57,3)$$

Систематическое изменение угла θ вызвано действием момента сил M . Скорость R_θ систематического изменения угла θ нужно приравнять угловой скорости вращения оси частицы вокруг оси, проходящей перпендикулярно плоскости меридиана и равной M/\hbar , где \hbar — коэффициент трения при вращении.

Обозначим угол поворота за время τ вокруг этой оси через $\Delta \delta_\theta$; тогда

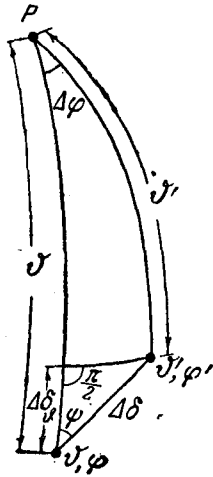
$$R_\theta = \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{\Delta \delta_\theta}{\tau}. \quad (57,4)$$

Величину угла $\Delta \delta_\theta$ нужно теперь выразить через $\Delta \theta$ и $\Delta \varphi$ с точностью

до членов второго порядка включительно, так как $\lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{\Delta \vartheta^2}{\tau} = 2B_{\vartheta\vartheta}$ и

$\lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{\Delta \varphi^2}{\tau} = 2B_{\varphi\varphi}$ не равны нулю.

Обозначим углы оси частицы при $\tau=0$ через ϑ и φ и при τ — через $\vartheta' = \vartheta + \Delta\vartheta$ и $\varphi' = \varphi + \Delta\varphi$, а угловое смещение оси через $\Delta\delta$. Пользуясь формулами сферической тригонометрии, из черт. 23 (все нанесённые на нём линии — дуги больших кругов), найдём



$$\cos \vartheta' = \cos \vartheta \cos \Delta\delta + \sin \vartheta \sin \Delta\delta \cos \psi,$$

$$\frac{\sin \vartheta'}{\sin \psi} = \frac{\sin \Delta\delta}{\sin \Delta\varphi},$$

$$\operatorname{tg} \Delta\delta_{\vartheta} = -\operatorname{tg} \Delta\delta \cos \psi.$$

Отсюда приближённо, с требуемой точностью, находим:

$$\Delta\delta = \sqrt{\Delta\vartheta^2 + \Delta\varphi^2 \sin^2 \vartheta + \Delta\varphi^2 \Delta\vartheta \sin \vartheta \cos \vartheta},$$

$$\Delta\delta \sin \psi = \Delta\varphi \sin \vartheta (1 + \cos \vartheta \Delta\vartheta),$$

$$\Delta\delta_{\vartheta} = -\Delta\delta \cos \psi = \sqrt{\Delta\delta^2 - \Delta\delta^2 \sin^2 \psi} =$$

$$= \sqrt{\Delta\vartheta^2 + \Delta\varphi^2 \Delta\vartheta \cos \vartheta \sin \vartheta} = \Delta\vartheta - \frac{1}{2} \Delta\varphi^2 \sin \vartheta \cos \vartheta.$$

Отсюда находим:

$$R_{\vartheta} = \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{\Delta\delta_{\vartheta}}{\tau} = \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{\Delta\vartheta}{\tau} - \frac{1}{2} \sin \vartheta \cos \vartheta \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{\Delta\varphi^2}{\tau} =$$

$$= A_{\vartheta} - \sin \vartheta \cos \vartheta B_{\varphi\varphi} = A_{\vartheta} - D \operatorname{ctg} \vartheta.$$

Черт. 23. Вращательное броуновское движение. Полагая $R_{\vartheta} = \frac{M}{h}$, получим:

$$A_{\vartheta} = \frac{M}{h} + D \operatorname{ctg} \vartheta. \quad (57,5)$$

Уравнение Эйнштейна-Фоккера в нашем случае согласно (56,6) пишем в виде

$$\dot{w} = \frac{1}{\sin \vartheta} \left(\frac{\partial^2}{\partial \vartheta^2} B_{\vartheta\vartheta} w \sin \vartheta + \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} B_{\varphi\varphi} w \sin \vartheta - \frac{\partial}{\partial \vartheta} A_{\vartheta} w \sin \vartheta + \frac{\partial^2 B_{\vartheta\varphi} w \sin \vartheta}{\partial \vartheta \partial \varphi} \right).$$

Подставляя сюда $B_{\vartheta\vartheta}$ и $B_{\varphi\varphi}$ из (57,2), $B_{\vartheta\varphi}$ из (57,3), A_{ϑ} из (57,5) и $A_{\varphi} = 0$, получим:

$$\sin \vartheta \frac{\partial w}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \vartheta} \sin \vartheta \left(D \frac{\partial w}{\partial \vartheta} - \frac{M}{h} w \right) + \frac{D}{\sin \vartheta} \frac{\partial^2 w}{\partial \varphi^2}. \quad (57,6)$$

Предположим сначала, что момент $M = -K \sin \vartheta$, причём K — постоянная (например, в приведённом выше примере диполя $K = pE$). Соответствующая ему потенциальная энергия равна $\varepsilon = K \cos \vartheta$, $M = -\frac{\partial \varepsilon}{\partial \vartheta}$. Из соображений симметрии стационарное распределение w_0 должно, очевидно, зависеть только от ϑ и удовлетворять уравнению,

получающемуся из (57,6), полагая, в нём $\frac{\partial w}{\partial t} = 0$, $\frac{\partial w}{\partial \varphi} = 0$, откуда

$$\sin \vartheta \left(D \frac{\partial w_0}{\partial \vartheta} - \frac{M}{h} w_0 \right) = C'.$$

Легко убедиться, что постоянную C' нужно положить равной нулю так как иначе решение нельзя будет нормировать.

Поэтому, вставляя $M = -\frac{\partial \varepsilon}{\partial \vartheta}$, получим:

$$D \frac{\partial w_0}{\partial \vartheta} + \frac{w_0}{h} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \vartheta} = 0.$$

Решение этого уравнения:

$$w_0 = C e^{-\varepsilon/hD}.$$

При этом постоянную C нужно определить из условия нормирования

$$2\pi \int_0^{\pi} w_0 \sin \vartheta d\vartheta = 1. \quad (57,7)$$

Распределение w_0 имеет вид распределения Больцмана (или канонического распределения Гиббса). Совпадение будет полным, если положить

$$Dh = kT. \quad (57,8)$$

Это соотношение для вращательного броуновского движения вполне аналогично соотношению для поступательного. Предполагая, что частица есть шар радиуса a , и принимая для коэффициента трения при вращении выражение Стокса*) $h = 8\pi\eta a^3$, где η — коэффициент вязкости жидкости, получим для «коэффициента диффузии» D вращательного броуновского движения формулу Эйнштейна

$$D = \frac{kT}{8\pi\eta a^3}. \quad (57,9)$$

Переходя к рассмотрению вероятностей перехода, предположим, что $M = 0$. Будем отсчитывать ϑ от направления оси частицы в момент t_0 ; тогда в силу симметрии w не будет зависеть от φ . Кроме того, примем во внимание, что процесс однороден во времени и вероятности перехода зависят только от длины промежутка времени t , так что, не нарушая общности, можно положить $t_0 = 0$. Из (57,6) для плотности вероятности перехода $w(0; t; \vartheta)$ получим уравнение

$$\sin \vartheta \frac{\partial w}{\partial t} = D \frac{\partial}{\partial \vartheta} \sin \vartheta \frac{\partial w}{\partial \vartheta}. \quad (57,10)$$

Пользуясь этим уравнением, можно следующим образом определить средний квадрат синуса угла смещения частицы, не решая самого уравнения. Примем во внимание, что

$$\overline{\sin^2 \vartheta} = 2\pi \int_0^{\pi} w \sin^3 \vartheta d\vartheta. \quad (57,11)$$

*) См., например, Н. Кочин, И. Кибель, А. Розе, Теоретическая гидродинамика, ч. II, стр. 356 (1937).

Умножая (57,10) на $2\pi \sin^2 \vartheta$ и интегрируем по ϑ , получим:

$$2\pi \int_0^\pi \sin^2 \vartheta \frac{\partial w}{\partial t} d\vartheta = \frac{d}{dt} \overline{\sin^2 \vartheta} = 2\pi D \int_0^\pi \sin^2 \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial w}{\partial \vartheta} \right) d\vartheta. \quad (57,12)$$

Преобразуя интеграл в правой части путём двукратного интегрирования по частям и принимая при этом во внимание, что $\sin \vartheta$ для пределов интеграла обращается в нуль, получим:

$$\begin{aligned} \int_0^\pi \sin^2 \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial w}{\partial \vartheta} \right) d\vartheta &= -2 \int_0^\pi \sin^2 \vartheta \cos \vartheta \frac{\partial w}{\partial \vartheta} d\vartheta = \\ &= 4 \int_0^\pi w \sin \vartheta d\vartheta - 6 \int_0^\pi w \sin^3 \vartheta d\vartheta. \end{aligned}$$

Подставляя это в (57,12) и принимая во внимание (57,11) и (57,7), получим:

$$\frac{d}{dt} \overline{\sin^2 \vartheta} = 4D - 6D \overline{\sin^2 \vartheta}.$$

Интегрируя это дифференциальное уравнение для $\overline{\sin^2 \vartheta}$ при начальном условии $\overline{\sin^2 \vartheta} = 0$ при $t = 0$, получим:

$$\overline{\sin^2 \vartheta} = \frac{2}{3} (1 - e^{-6Dt}). \quad (57,13)$$

При малых t $\overline{\sin^2 \vartheta}$ можно заменить на $\overline{\vartheta^2}$, а $1 - e^{-6Dt}$ на $6Dt$; тогда мы получим формулу Эйнштейна

$$\overline{\vartheta^2} = 4Dt, \quad (57,14)$$

вполне аналогичную соответствующей формуле для поступательного броуновского движения [см. (53,1), для двух измерений]. Для очень больших t e^{-6Dt} стремится к нулю, и $\overline{\sin^2 \vartheta}$ стремится к $2/3$ -значению, соответствующему равной вероятности всех направлений.

Решение (неотрицательное) уравнения (57,10), удовлетворяющего условию нормирования (57,7) и при $t = 0$ обращающегося в нуль всюду, при $\vartheta \neq 0$ может быть получено общими методами решения краевых задач*; оно имеет вид

$$w = \frac{1}{4\pi} \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) P_n(\cos \vartheta) e^{-n(n+1)Dt},$$

причём $P_n(\cos \vartheta)$ — полиномы Лежандра, удовлетворяющие условиям ортогональности

$$\int_0^\pi P_n(\cos \vartheta) P_m(\cos \vartheta) \sin \vartheta d\vartheta = \begin{cases} 0, & n \neq m, \\ \frac{2n+1}{2}, & n = m; \end{cases}$$

* См., например, Р. Нурант и Д. Гильберт, Методы математической физики, глава 5, § 19.

§ 58. Задачи о достижении границ. Применение к вычислению числа соударений броуновской частицы

Мы рассмотрим здесь специальные задачи, относящиеся к теории случайных процессов. Они связаны с вопросами, для решения которых необходимо знание вероятности того, что в течение заданного времени броуновская частица коснётся границ заданного объёма. Простейшим случаем задач этого рода является вопрос, возникающий в связи с экспериментальной установкой Бриллюэна*. Бриллюэн обработал стенки сосуда с жидкостью, содержащим броуновские частицы, таким образом, что частица, попав на стенку, остаётся на ней и выпадает из раствора. Он определил затем число частиц, приставших к стенке за данное время.

Рассмотрим сначала одномерную задачу. Пусть ** x — координата центра броуновской частицы или вообще параметр, определяющий состояние рассматриваемой системы. Предположим, что в момент $t = 0$ частица (для определённости мы будем говорить о частице) находилась в точке x , и обозначим через $W(x, t)$ вероятность того, что она за время t хотя бы раз достигнет либо точки a , либо точки b . Обозначим, далее, через $v(x, t, \xi) d\xi$ вероятность перехода за время t из точки x в интервал $(\xi, \xi + d\xi)$, не коснувшись при этом границы a или b . Вероятность того, что частица, выйдя из точки x , ни разу не достигнув границ a или b , будет ко времени t в какой-нибудь точке внутри интервала (a, b) , равна

$$\int_a^b v(x, t, \xi) d\xi;$$

с другой стороны, она равна, очевидно, $1 - W(x, t)$, так что

$$\int_a^b v(x, t, \xi) d\xi + W(x, t) = 1. \quad (58,1)$$

Вероятность $W(x, \tau + t)$ того, что за время $\tau + t$ произойдёт хотя бы одно соударение, равна сумме двух вероятностей: вероятности $W(x, \tau)$ — того, что хотя бы одно соударение произойдёт за время τ , и вероятности того, что за время τ соударение не произойдёт, а оно произойдёт за остальной промежуток времени t , равный

$$\int_a^b v(x, \tau, \xi) W(\xi, t) d\xi.$$

Поэтому получаем соотношение, похожее на уравнение (34,4),

$$W(x, \tau + t) = W(x, \tau) + \int_a^b v(x, \tau, \xi) W(\xi, t) d\xi. \quad (58,2)$$

* L. Brillouin, Ann. d. chim. physique, 27, 412 (1912). Критика его опытов и расчёта дана М. Смолуховским, см. сборник «Броуновское движение», стр. 367.

** В изложении следуем работам: А. Понтрягина, А. Андреева и А. Витта, «ЖЭТФ», 172 (1933); А. Колмогорова и М. Леонтовича, Zur Berechnung der Brownschen Fläche, Sow. Phys., 4, p. 1 (1933).

На границах отрезка при $x=a$ и $x=b$ вероятность $W(x, t)$ для любого t обращается в единицу (это значит, что уже при $t=0$ граница достигнута), а именно:

$$W(a, t) = W(b, t) = 1. \quad (58,3)$$

Для всех значений x внутри интервала (a, b) при $t=0$ вероятность $W(x, t)$, очевидно, равна нулю, т. е.

$$W(x, 0) = 0, \quad a < x < b. \quad (58,4)$$

Теперь мы должны сделать ряд допущений, касающихся плотности вероятности $v(x, t, \xi)$, выражающих то, что движение частицы происходит непрерывно. Эти допущения позволят нам свести решение задачи к решению дифференциального уравнения. Вероятность $v(x, \tau, \xi)$ не равна вероятности перехода $w(x, \tau, \xi)$ без условия недостижения точек a и b , рассматривавшейся нами в § 54, а очевидно, вообще говоря, $v \leq w$. Поэтому, если условие (54,11) выполнено для вероятности $w(x, \tau, \xi)$, то и для вероятности $v(x, \tau, \xi)$ будет иметь место аналогичное условие

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{1}{\tau} \int_a^b v(x, \tau, \xi) |\xi - x|^3 d\xi = 0. \quad (58,5)$$

Если время τ стремится к нулю, то и вероятность достижения границ a или b стремится к нулю, поэтому v стремится к w и стремится всюду при $\xi \neq x$ к нулю. Мы предположим, что это стремление достаточно быстро, так что

$$\begin{aligned} \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{1}{\tau} \int_a^b (\xi - x) v(x, \tau, \xi) d\xi &= \\ &= \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{1}{\tau} \int_{-\infty}^{+\infty} (\xi - x) w(x, \tau, \xi) d\xi = A(x), \end{aligned} \quad (58,6)$$

$$\begin{aligned} \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{1}{\tau} \int_a^b (\xi - x)^2 v(x, \tau, \xi) d\xi &= \\ &= \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{1}{\tau} \int_{-\infty}^{+\infty} (\xi - x)^2 w(x, \tau, \xi) d\xi = 2B(x) \end{aligned} \quad (58,7)$$

(где $A(x)$ и $B(x)$, очевидно, имеют тогда то же значение, что и выше, в § 54) и кроме того

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{\int_a^b v(x, \tau, \xi) d\xi - \int_{-\infty}^{+\infty} w(x, \tau, \xi) d\xi}{\tau} = 0 \quad (58,8)$$

или, принимая во внимание (58,1),

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{W(x, \tau)}{\tau} = 0. \quad (58,9)$$

Чтобы получить дифференциальное уравнение для $W(x, t)$, разложим стоящее в (58,2) под интегралом $W(\xi, t)$ в ряд Тейлора по степеням $\xi - x$. Тогда получим:

$$\begin{aligned} W(x, t + \tau) = W(x, t) + \int_a^b \left\{ W(x, t) + (\xi - x) \frac{\partial W(x, t)}{\partial x} + \right. \\ \left. + \frac{(\xi - x)^2}{2} \frac{\partial^2 W(x, t)}{\partial x^2} + \frac{(\xi - x)^3}{6} \frac{\partial^3 W(x, t)}{\partial x^3} \right\} v(x, \tau, \xi) d\xi, \end{aligned}$$

где x_1 — значение, лежащее между x и ξ . Интегрируя почленно, получим:

$$\begin{aligned} W(x, t + \tau) = W(x, t) + W(x, t) \int_a^b v(x, \tau, \xi) d\xi + \\ + \frac{\partial W(x, t)}{\partial x} \int_a^b (\xi - x) v(x, \tau, \xi) d\xi + \\ + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 W(x, t)}{\partial x^2} \int_a^b (\xi - x)^2 v(x, \tau, \xi) d\xi + \\ + \frac{1}{6} \int_a^b \frac{\partial^3 W(x_1, t)}{\partial x_1^3} (\xi - x)^3 v(x, \tau, \xi) d\xi. \end{aligned}$$

Заменяя во втором члене справа $\int_a^b v(x, \tau, \xi) d\xi$ согласно (58,1) на $1 - W(x, \tau)$, вычитая из обеих частей $W(x, t)$ и разделив на τ , получим:

$$\begin{aligned} \frac{W(x, t + \tau) - W(x, t)}{\tau} = \\ = \frac{W(x, \tau)}{\tau} (1 - W(x, t)) + \frac{\partial W(x, t)}{\partial x} \cdot \frac{1}{\tau} \int_a^b (\xi - x) v(x, \tau, \xi) d\xi + \\ + \frac{\partial^2 W}{\partial x^2} \cdot \frac{1}{2\tau} \int_a^b (\xi - x)^2 v(x, \tau, \xi) d\xi + \frac{1}{6\tau} \int_a^b \frac{\partial^3 W}{\partial x^3} (\xi - x)^3 v(x, \tau, \xi) d\xi. \end{aligned}$$

Переходя к пределу при $\tau=0$ и принимая во внимание, что при этом в правой части первый член обращается в нуль в силу (58,9), последний обращается в нуль в силу (58,5), коэффициенты же при $\frac{\partial W}{\partial x}$ и $\frac{\partial^2 W}{\partial x^2}$ стремятся к $A(x)$ и $B(x)$, а левая часть — к $\frac{\partial W}{\partial t}$, получим:

$$\frac{\partial W(x, t)}{\partial t} = A(x) \frac{\partial W(x, t)}{\partial x} + B(x) \frac{\partial^2 W(x, t)}{\partial x^2}. \quad (58,10)$$

Решение этого дифференциального уравнения, в правую часть которого

входит оператор, сопряжённый *) входящему в правой части уравнения Эйнштейна-Фоккера (54,13), при граничных условиях (58,3) и начальных (58,4) даёт искомую вероятность $W(x, t)$.

Пользуясь этим уравнением, можно найти среднее значение времени достижения броуновской частицей, находившейся первоначально в точке x внутри интервала (a, b) , границ интервала. Вероятность того, что первое достижение границ произойдёт за промежуток времени между t и $t + dt$, равна, как легко видеть, $\frac{\partial W}{\partial t} dt$. Поэтому среднее значение времени достижения $\bar{t} = M(x)$ равно

$$t = M(x) = \int_0^{\infty} t \frac{\partial W}{\partial t} dt. \quad (58,11)$$

Оно удовлетворяет дифференциальному уравнению, которое можно получить следующим путём: продифференцируем уравнение (58,10) по t , затем помножим его на t и проинтегрируем по t от 0 до ∞ ; получим:

$$\int_0^{\infty} t \frac{\partial^2 W}{\partial t^2} dt = A(x) \frac{\partial}{\partial x} \int_0^{\infty} t \frac{\partial W}{\partial t} dt + B(x) \frac{\partial^2}{\partial x^2} \int_0^{\infty} t \frac{\partial W}{\partial t} dt. \quad (58,12)$$

Выполняя слева интегрирование по частям, имеем:

$$\int_0^{\infty} t \frac{\partial^2 W}{\partial t^2} dt = \left[t \frac{\partial W}{\partial t} \right]_0^{\infty} - W(x, \infty) + W(x, 0);$$

член в квадратных скобках равен нулю, так как при $t \rightarrow \infty$ $W(x, t)$ стремится к единице (вероятности того, что частица когда-нибудь достигнет границ) при любом x , и поэтому $\frac{\partial W}{\partial t}$ стремится к нулю. К нулю же должно стремиться и $t \frac{\partial W}{\partial t}$, иначе интеграл в (58,11) не сходится, и понятие среднего времени достижения теряет смысл. Кроме того, в силу (58,4) $W(x, 0) = 0$ и, следовательно,

$$\int_0^{\infty} t \frac{\partial^2 W}{\partial t^2} dt = -1.$$

Подставляя это значение в (58,12), получаем дифференциальное уравнение для $M(x)$:

$$B(x) \frac{\partial^2 M}{\partial x^2} + A(x) \frac{\partial M}{\partial x} = -1. \quad (58,13)$$

Для краёв интервала время достижения равно нулю, так что

$$M(a) = M(b) = 0. \quad (58,14)$$

Решение должно быть, очевидно, по смыслу задачи положительное.

*) См., например, Р. Курант и Д. Гильберт, Методы математической физики.

В качестве примера рассмотрим простейший случай броуновского движения в одном измерении. В этом случае (см. § 55) $A(x) = 0$, $B(x) = \text{const} = D$. Уравнение (58,10) здесь имеет тот же вид, что и (54,13). Для среднего времени достижения границ $x = 0$ или $x = a$ получим:

$$\frac{d^2 M}{dx^2} = -\frac{1}{D}, \quad M(0) = M(a) = 0.$$

Решение его

$$M(x) = \frac{x(a-x)}{2D} \quad (0 \leq x \leq a)$$

имеет максимум при $x = a/2$, при этом $M\left(\frac{a}{2}\right) = \frac{a^2}{8D}$.

Рассмотренную задачу можно обобщить и рассматривать задачу для многих измерений. Кроме того, можно поставить вопрос о нахождении вероятности $W(x_1, x_2, \dots, x_n; t)$ — того, что точка, изображающая состояние системы, находившаяся при $t = 0$ в точке (x_1, x_2, \dots, x_n) внутри области \mathcal{G} пространства n измерений, за время t хотя бы раз коснётся границы R этой области, причём первое достижение границы произойдёт на определённой части L этой границы. Путём рассуждений, совершенно аналогичных выше приведённым, можно показать *, что эта вероятность удовлетворяет дифференциальному уравнению

$$\frac{\partial W}{\partial t} = \sum A_k \frac{\partial W}{\partial x_k} + \sum B_{kl} \frac{\partial^2 W}{\partial x_k \partial x_l}, \quad (58,15)$$

где A_k и B_{kl} имеют то же значение, что и в (56,3). Краевые условия, как легко видеть, следующие: на части L границы области

$$W(x_1, x_2, \dots, x_n; t) = 1 \quad (58,16)$$

(выделенная часть L границы достигнута уже при $t = 0$) и на остальной части границы $R - L$

$$W(x_1, x_2, \dots, x_n; t) = 0 \quad (58,17)$$

(касание границы произошло уже в момент $t = 0$, причём заведомо не на L). Начальные условия — для всех точек внутри \mathcal{G} .

$$W(x_1, x_2, \dots, x_n; 0) = 0. \quad (58,18)$$

§ 59. Применение к теории коагуляции коллоидов

Изложенные методы могут быть применены к теории коагуляции коллоидов, данной Смолуховским **). При этом предполагается, что если две коллоидные частицы соударяются, то они соединяются в одну большую частицу, и, таким образом, размер частиц коллоидного раствора постепенно всё увеличивается и увеличивается, и если частицы станут очень большими, то под влиянием силы тяжести они будут опускаться вниз и выпадать из раствора. Чтобы это явление имело место, нужно, чтобы коллоидные частицы были не заряжены, так как

*) См. работы, цитированные в начале § 58.

***) М. v. Smoluchowski, Phys. ZS., 15, 593, 1916 и ZS. f. Phys. Chem., 92, 129, 1917.

в противном случае наличие отталкивательных сил замедляет или совсем прекращает процесс коагуляции.

Задача сводится, таким образом, к вычислению числа соударений частиц между собой. Заметим, что этот же вопрос представляет интерес также для химических реакций в жидких средах (в этом случае роль броуновской частицы играет молекула растворённого вещества), а также в теории ударов второго рода в жидкостях, когда внутренняя энергия молекулы переходит при ударе в энергию поступательного движения.

Рассмотрим *) две частицы сферической формы. Координаты первой обозначим через x_1, y_1, z_1 , второй — через x_2, y_2, z_2 , радиус каждой из них — через a . Обозначим через $W(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, t)$ вероятность того, что за время t эти две частицы соударятся хотя бы один раз, если при $t=0$ они находились в точках (x_1, y_1, z_1) и (x_2, y_2, z_2) . Эта вероятность равна, очевидно, вероятности того, что за время t центр второй частицы хотя бы раз коснется поверхности сферы Σ радиуса $2a$, описанной вокруг центра первой частицы. Уравнение этой сферы —

$$(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2 = 4a^2.$$

Состояние нашей системы двух частиц мы можем, очевидно, определить заданием точки в шестимерном пространстве с координатами $x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2$. Вероятность соударения W равна вероятности того, что изображающая точка коснется поверхности сферы Σ . Изображающая точка может находиться в области \mathcal{G} этого пространства, в которой $(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2 \geq 4a^2$. Границей области \mathcal{G} является, во-первых, поверхность Σ . Это — та часть границы, достижение которой нас интересует. Достижение её означает соударение, поэтому на Σ $W = 1$ для любого t (соударение произошло уже в момент $t=0$). Во вторых, бесконечно удалённая поверхность — это оставшаяся часть границы; на ней $W = 0$ также для любого времени t .

На основании сказанного выше вероятность W удовлетворяет уравнению, сопряжённому с уравнением Эйнштейна-Фоккера. В нашем случае, ввиду отсутствия систематических смещений, все $A_k = 0$, а в силу симметрии $B_{kj} = 0$ и $B_{kk} = D$ (где D — коэффициент диффузии), и уравнение имеет вид

$$\frac{\partial W}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 W}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 W}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2 W}{\partial z_1^2} + \frac{\partial^2 W}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2 W}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2 W}{\partial z_2^2} \right). \quad (59,1)$$

Вероятность W зависит, очевидно, только от относительного расстояния частиц, т. е. только от:

$$r = \sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2}.$$

Введём вместо $x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2$ переменные r . Уравнение (59,1) для

*) Приведённый здесь вывод по форме отличается от данного Смолуховским, который пользуется уравнением Эйнштейна-Фоккера для плотности вероятности $v(x_0, t, x)$ (§ 54), а не уравнением, ему сопряжённым, для вероятности $W(x_0, t)$. Заметим, что можно доказать эквивалентность обоих методов.

нашей вероятности $W(r, t)$ обратится тогда в уравнение

$$\frac{\partial W}{\partial t} = 2D \frac{\partial^2 W}{\partial r^2} \quad (59,2)$$

при граничных условиях

$$W(2a, t) = 1, \quad (59,3)$$

$$W(\infty, t) = 0, \quad (59,4)$$

и начальном условии

$$W(r, 0) = 0 \text{ при } r > 2a. \quad (59,5)$$

Решение уравнения (59,2) при этих условиях, как легко убедиться по прямой, имеет вид

$$W(r, t) = \frac{2a}{r} - \frac{4a}{r\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{r-2a}{\sqrt{2Dt}}} e^{-\xi^2} d\xi, \quad (59,6)$$

При $t \rightarrow \infty$ оно стремится к стационарному решению, удовлетворяющему уравнению (59,2) при $\frac{\partial W}{\partial t} = 0$ и равному

$$\lim_{t \rightarrow \infty} W = \frac{2a}{r}. \quad (59,7)$$

Знание этой вероятности позволяет следующим образом вычислить среднее число соударений $\bar{v}(t)$ какой-нибудь определённой частицы с окружающими её за время t . Пусть в момент $t=0$ среднее число частиц в единице объёма равно N_1 ; тогда среднее число соударений частицы, избранной нами, с прочими за время t равно *)

$$\bar{v}(t) = N_1 \int W(r, t) dV, \quad (59,8)$$

*) Число первых соударений частицы 1 с прочими частицами (так что при этом повторные соударения её с какой-нибудь другой не входят в расчёт) можно написать в виде

$$\sum_s \delta_s,$$

причём $\delta_s = 1$, если s -ая частица хоть раз испытала соударение с нашей избранной частицей, и $\delta_s = 0$ в противном случае; суммирование распространяется на все (кроме избранной) частицы. Среднее значение $\bar{v}(t)$

при заданном начальном положении частиц равно $\sum_2 \bar{\delta}_s$, но

$$\bar{\delta}_s = 1 \cdot W(r_s, t) + 0 \cdot [1 - W(r_s, t)] = W(r_s, t),$$

так что это среднее равно

$$\sum_s W(r_s, t).$$

причём интегрировать нужно по всему пространству, исключая сферу радиуса $2a$, описанную вокруг центра первой частицы.

Дифференцируя (59,8) по t и принимая во внимание (59,2), получим:

$$\frac{d\bar{v}}{dt} = N_1 \int \frac{\partial W(r, t)}{\partial t} dV = 8\pi N_1 D \int_{2a}^{\infty} \frac{\partial^2 W}{\partial r^2} r dr.$$

Принимая во внимание, что $\frac{\partial^2 W}{\partial r^2} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial W}{\partial r}$, имеем:

$$\frac{d\bar{v}}{dt} = 8\pi N_1 D \left[r^2 \frac{\partial W}{\partial r} \right]_{2a}^{\infty}. \quad (59,9)$$

Из (59,6) получаем:

$$r^2 \frac{\partial W}{\partial r} = -2a + \frac{4a}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{r-2a}{\sqrt{2Dt}}} e^{-\xi^2} d\xi - \frac{2ar}{\sqrt{2\pi Dt}} e^{-\frac{(r-2a)^2}{8Dt}}.$$

Отсюда легко убедиться, что при $r \rightarrow \infty$ $r^2 \frac{\partial W}{\partial r}$ стремится к нулю. При $r=2a$ этот же член равен

$$r^2 \frac{\partial W}{\partial r} = -2a \left(1 + \frac{4a}{\sqrt{2\pi Dt}} \right).$$

Подставляя в (59,9), получим

$$\frac{d\bar{v}}{dt} = 16\pi N_1 D a \left(1 + \frac{4a}{\sqrt{2\pi Dt}} \right)$$

и, интегрируя, найдём:

$$\bar{v}(t) = 16\pi N_1 D a \left(t + \frac{8a\sqrt{t}}{\sqrt{2\pi D}} \right). \quad (59,10)$$

Последнее выражение можно написать в виде

$$\int d\bar{n} W(r_s, t),$$

причём $d\bar{n}$ равно числу частиц в объёме dV на расстоянии r от центра первой частицы. Очевидно, $d\bar{n}$ равно либо нулю, либо единице. Считая, что при $t=0$ центр любой частицы может с одинаковой вероятностью иметь любое положение в пространстве вне сферы радиуса $2a$, и взяв среднее по всем начальным положениям частиц, принимая во внимание при этом, что $d\bar{n} = N_1 dV$, получим:

$$\bar{v}(t) = \int d\bar{n} W(r, t) = N_1 \int W(r, t) dV.$$

При достаточно большом t ($Dt \gg a^2$) вторым членом в скобках можно пренебречь по сравнению с первым; тогда мы получим:

$$\bar{v}(t) = 16\pi N_1 D a t. \quad (59,11)$$

Это выражение получится сразу, если в (59,9) подставить предельное выражение для W (59,7).

§ 60. О средних по времени для случайных процессов, рассматриваемых как цепи Маркова

Как вытекает из самого смысла физического понятия вероятности, вероятности состояния и вероятности переходов дают нам относительную частоту, с которой встречается данное состояние или данный переход при рассмотрении определённых совокупностей одинаковых систем и рассмотрении переходов в этих совокупностях. Средние значения (математические ожидания) представляют собой средние, взятые для этих совокупностей (например, для очень большого числа одинаковых броуновских частиц). Мы покажем, однако, что для процесса, однородного во времени (§ 54), при условии существования предельной стационарной вероятности эта стационарная вероятность какого-нибудь состояния связана с временем пребывания одной определённой системы в данном состоянии.

Соответственно этому средние, взятые с помощью стационарной вероятности от любой функции, состояния можно отождествить (в формулированном ниже смысле) со средними по времени от этой функции за очень длинный промежуток времени. Поэтому эти средние стационарные значения и имеют смысл значений рассматриваемой величины в состоянии термодинамического равновесия, а сама стационарная вероятность состояния имеет смысл вероятности состояния термодинамической статистики.

Заметим, что уже выше, в § 55, мы приписывали стационарной вероятности именно этот смысл. Здесь мы дадим обоснование этого.

Мы докажем сейчас две теоремы*), устанавливающие эту связь.

Для простоты будем предполагать, что состояние системы определяется одним параметром x . Этот параметр можно рассматривать, как случайную величину, зависящую от времени t , x_t . Пусть $f(x)$ — некоторая функция состояния системы. Рассмотрим

*) Для случая дискретных состояний доказаны Мизесом (R. Mises, Wahrscheinlichkeitsrechnung, § 16,6), который называет эту теорему «псевдоэргодической».

рим среднее по времени от неё

$$\bar{f} = \frac{1}{T} \int_0^T f(x_t) dt.$$

Это среднее — случайная величина, зависящая от промежутка T и начального значения x_0 . Мы обозначим его через

$$\bar{f} = Q(T).$$

Докажем теперь, что:

1. Среднее (математическое ожидание) от среднего по времени $\bar{Q}(T) \equiv \bar{f}$ стремится при $T \rightarrow \infty$ к среднему (математическому ожиданию) от $f(x)$, взятому с помощью стационарной вероятности.

2. Вероятность любого заданного отклонения величины $Q(T)$ от этого своего среднего значения при $T \rightarrow \infty$ стремится к нулю.

Докажем сначала первую теорему.

Интересующее нас среднее равно

$$\overline{Q(T)} = \bar{\bar{f}} = \frac{1}{T} \int_0^T \overline{f(x_t)} dt = \frac{1}{T} \int_0^T \overline{f(x_t)} dt.$$

Перейдём к пределу $T \rightarrow \infty$ и примем при этом во внимание, что в силу существования стационарной вероятности

$$\begin{aligned} \lim_{t \rightarrow \infty} \overline{f(x_t)} &= \lim \int f(x) w(x_0, t, x) dx = \\ &= \int f(x) \lim w(x_0, t, x) dx = \int f(x) w(x) dx = \bar{f} \end{aligned}$$

(здесь \bar{f} обозначает среднее стационарное).

Поэтому на всём промежутке T , за исключением некоторой его части, величина которой не зависит от T , $\overline{f(x_t)}$ как угодно мало отличается от \bar{f} . Поэтому

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \overline{Q(T)} = \lim \frac{1}{T} \int_0^T \overline{f(x_t)} dt = \bar{f}, \quad (60,1)$$

что и требовалось доказать.

Чтобы доказать вторую теорему, рассмотрим средний квадрат отклонения величины $Q(T)$ (дисперсию), равный

$$[Q - \bar{Q}]^2 = \bar{Q}^2 - Q^2,$$

и покажем, что он стремится к нулю при неограниченном возрастании T .

Пользуясь определением величины $Q(T)$, находим

$$\begin{aligned} \overline{[Q(T)]^2} &= \frac{1}{T^2} \int_0^T \int_0^T \overline{f(x_t) f(x_{t'})} dt dt' = \\ &= \frac{1}{T^2} \int_0^T \int_0^T \overline{f(x_t) f(x_{t'})} dt dt'. \end{aligned} \quad (60,2)$$

Примем во внимание, что (при $t' > t$) вероятность последовательности значений x_0 (при $t=0$), x (при t) и x' (при t') равна $w(x_0, t, x) w(x, t'-t, x')$,

$$\begin{aligned} \overline{f(x_t) f(x_{t'})} &= \iint f(x) f(x') w(x_0, t, x) w(x, t'-t, x') dx dx' = \\ &= \int f(x) w(x_0, t, x) dx \int f(x') w(x, t'-t, x') dx'. \end{aligned}$$

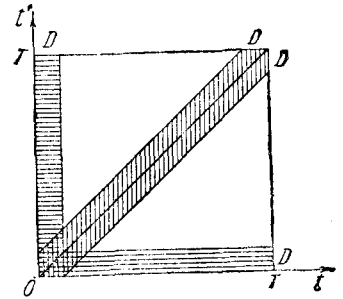
В выражении (60,2) область интегрирования по t и t' — квадрат $(0,0)(0,T)(T,0)(T,T)$.

При переходе к пределу $T \rightarrow \infty$ учтём, что всюду внутри этого квадрата, за исключением полосы (вертикально заштрихованной на черт. 24) вокруг диагонали $t = t'$, ширина которой D не зависит от T , величина $\int f(x') w(x, t'-t, x') dx'$ как угодно мало отличается от своего предела при $t'-t \rightarrow \infty$, равного

$$\begin{aligned} \lim_{t'-t \rightarrow \infty} \int f(x') w(x, t'-t, x') dx' = \\ = \int f(x') w(x') dx' = \bar{f} \end{aligned}$$

(при $t' < t$ нужно t и t' поменять местами). Поэтому всюду, за исключением этой полосы, $\overline{f(x_t) f(x_{t'})}$ можно заменить на $\bar{f} \bar{f}$.

Точно так же всюду, кроме двух горизонтально заштрихованных полос, можно $\int f(x) w(x_0, t, x) dx$ [а для нижнего треугольника $\int f(x') w(x_0, t', x') dx'$] заменить на \bar{f} . Так как исключаемая при этом площадь — порядка DT , а вся площадь равна T^2 , и так как $\overline{f(x_t) f(x_{t'})}$ всюду огра-



Черт. 24. Область интегрирования при доказательстве теоремы о вероятности времени пребывания.

ничена, то в пределе, в $(60, 2)$, $\overline{f(x_t) f(x_{t'})}$ можно заменить на \bar{f}^2 . Поэтому

$$\begin{aligned} \lim_{T \rightarrow \infty} \overline{[Q(T)]^2} &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T^2} \int_0^T \int_0^T \overline{f(x_t) f(x_{t'})} dt dt' = \\ &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T^2} \int_0^T \int_0^T \bar{f}^2 dt dt' = \bar{f}^2, \end{aligned}$$

и тогда

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \overline{[Q - \bar{Q}]^2} = \lim_{T \rightarrow \infty} (\bar{Q}^2 - \bar{Q}^2) = \bar{f}^2 - \bar{f}^2 = 0.$$

Из стремления к нулю среднего квадрата отклонения Q сейчас же вытекает стремление к нулю и вероятности любого отклонения Q . Для этого достаточно воспользоваться «леммой Чебышева», которая утверждает следующее: вероятность $p(Q)$ того, что $|Q - \bar{Q}|$ больше a , удовлетворяет неравенству

$$p(Q) < \frac{\overline{(Q - \bar{Q})^2}}{a^2}$$

и, значит, стремится к нулю вместе с $\overline{(Q - \bar{Q})^2}$, что мы и хотели доказать.

* * *

В этой главе мы рассмотрели некоторые приложения статистической теории процессов (броуновское движение) и некоторые, относящиеся к ней, общие положения.

Мы видели, что, вводя вероятности переходов, рассматривая процессы в такой физической системе, как «цепь Маркова», можно дать удовлетворительную картину явлений, подобных броуновскому движению.

Мы показали также, что стационарная вероятность связана с «временем пребывания» системы в данном состоянии. Таким образом, мы имели здесь теорию, которая охватывает как процессы, так и состояние термодинамического равновесия.

При этом в теории, с одной стороны, получаются флуктуации, с другой же стороны, находит место и необратимый характер феноменологических уравнений процессов. Эти последние рассматриваются, как уравнения, имеющие место для средних значений при заданных начальных значениях. Примером этого служит рассмотренный нами случай броуновского движения частицы, на которую действуют квазиупругие силы. Мы видели, что среднее значение смещения удовлетворяло уравнению, дающему монотонное, «необратимое» приближение к положению равновесия.

ИМЕННОЙ И ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛИ

- Авогадро число 54, 99
 Азот 68
 Алмаз 71, 167
 Алюминий 71, 167
 Андронов А. 233, 243
- Барометрическая формула 58, 60
 Бернштейн С. Н. 21, 102
 Биркгоф 38
 Благородные газы 87
 Блох 148, 199
 Бозе - Эйнштейна статистика 174 и след., 181, 184, 215 и след.
 Больцман 175
 Больцмана - Максвелла — постоянная 51, 54
 — принцип 110 и след., 114 и след., 124 и след.
 — распределение 56, 57, 59, 205 и след., 211
 — формула 91, 235
 Бор 71, 197
 Бори М. 84, 155, 169, 170
 Борновская ветвь частот 170 и след.
 Бридуэн Л. 243
 Бройль Л. Д. 143
 Броуновское движение 218 и след.
 Брэгг 168
- Валентные силы 87
 Ван-дер-Ваальса постоянная 90
 — — — силы 87, 88
 — — — уравнение 89, 90
 Ван-Лёвен 199
 Вероятность 21
 Видемана - Франца закон 176
 Вина закон 73, 174
 Витт А. 233, 243
 Внешние и внутренние параметры 26
 Водород 68, 152, 153
 Вращательное броуновское движение 238
 Вырождение газа 193
- Гамильтона оператор 139 и след., 173
 — принцип 77
 — функция 10 и след., 15, 29, 33, 37, 45, 48, 53, 60, 83, 96, 116, 157, 173, 177, 180
 Гаггел 68
 Гауссово распределение 113, 129, 148, 214
 Гельмгольца - Гиббса уравнение 140
 Герца вектор 106
 Герцфельд К. 59, 90, 155, 225
 Гиббс 20, 41
- Грина функция 130, 132, 134
 Групповая скорость 159
- Дарвин 212
 Дебаевская ветвь частот 170 и след.
 Дебай 155, 164 и след., 170
 Двухатомный электричного газа 196
 Диполь 27, 88
 Дирак 31, 129
 Дюлонга и Пти закон 69, 71, 72, 155, 166, 176
- Зоммерфельд 175
 Золото 71
- Интеграл состояний 51
- Калий 200
 Кальций 71
 Кан 84
 Каноническое распределение 45, 48, 49, 56, 60 и след., 100
 Карман 155
 Кислород 68
 Клапейрона уравнение 54, 60, 61, 91, 99, 124
 Коагуляция 247
 Колмогоров А. Н. 21, 228, 230, 232, 236, 243
 Коши - Римана соотношение 212
 Кремний 71
 Кристаллы 69, 154—172
 Крутков Ю. А. 45
 Курант 80, 212
- Лагранжа функция 10, 94
 Ландау Л. 172, 199
 Ланжевен 196, 199
 Лангса формула 56, 102
 Лагунь 172
 Леонтович М. 128, 243
 Лиссажу фигуры 37
 Личувилля теорема 15 и след., 36
 Лифшиц Е. 172
 Лорентц Г. А. 45, 175, 183, 199, 225
- Магнетон Бора 197
 Магнитный момент газа 27
 Майер 84
 Максвелла - Гольцмана распределение 56, 57, 59, 205 и след., 211
 — распределение 54, 55, 59, 100, 207
 — уравнения 77, 80
 Мандельштам Л. 134
 Марков А. 102, 164, 226 и след., 251, 254

Медь 167, 169
Металлы 175, 195
Метан 68
Мизес 23, 102, 226, 251
Модуль канонического распределения 47, 49

Натрий 171, 200
Нейман 38
Неймана-Реньо правило 70, 71
Неопределённости принципа 136
Нернст 155, 165
Нулевая энергия 144, 156

Опалесценция 91, 123, 133
Орнштейн 127, 133, 134

Парамагнетизм электронного газа 196
Паули принцип 152, 176 и след., 184, 193, 205
Перрен Ж. 217
Планк М. 82, 139, 144, 150, 156 и след., 173 и след., 224
Платина 71
Полярность молекул 88
Понтрягин Л. 233, 243
Потенциальный барьер 187
Псевдоэргодическая теорема 251
Пуассон 102, 163

Рамаан 172
Рассеяние света молекулярное 105, 123, 131, 133 и след.
Рейнольдса число 121
Рэлей 174
Рэля-Джинса формула 81, 82
Рубидий 200

Свинец 71, 167
Свободная энергия 48, 52, 53, 59, 61, 86, 98, 111 и след., 125 и след., 134, 140, 201
Серебро 71, 167
Сернистый ангидрид 68
Сернистый гадолинит 172
Смолуховский 111, 124, 127, 217, 228, 235, 243, 248
Стефана-Больцмана закон 73, 82, 174
Стокс 224
Струна 65, 162
Сумма состояний 142

Тепловая функция 61
Теплоёмкость 62, 66 и след.
— кристаллов 69, 154 и след.
— электронного газа 211
Термоиндикатор 47, 140
Термодинамический потенциал 61, 98, 111

Убеловде А. Б. 172
Углекислый газ 154
— кальций 169
Углерод 167
Уран 71

Фазовая линия 12
— плоскость 12
— точка 12
Фаулер 84, 212
Ферми 174, 176, 184 и след., 193 и след., 205 и след., 211, 215, 217 и след.
Флюктуация 29, 46, 91 и след., 101 и след., 135, 167

Характеристическая температура 149, 165
— функция 48, 51
Хинчин 45
Хлор 171
Хлористый водород 151
— калий 167
— натрий 169, 171

Цезий 200
Цепь Маркова 226 и след.
Цернике 127, 133, 134

Шредингер 141, 177 и след., 187 и след.

Эйнштейн 111, 124, 134, 154, 174 и след., 181 и след., 217 и след., 228, 235
— Фоккера уравнение 226, 230 и след., 236 и след., 248
— формула 224, 241, 242
Электронный газ Ферми 193, 200
Энергия 51 и след., 114, 137
Энтропия 47, 51, 114
Эргодические системы 35 и след.
Эренфест П. 59
Эрмита полиномы 146, 147

Список опечаток.

Страница	Строка	Напечатано	Следует читать	По чьей вине
124	19 сб	$\frac{m^2}{V_0} \Delta V^2$	$\frac{m^2}{V_0^4} \Delta V^2$	Авт.
144	6 »	$\frac{\hbar\omega}{2\theta}$	$-\frac{\hbar\omega}{2\theta}$	»
166	2 »	$3NkT (T/T_c)^3$	$9NkT (T/T_c)^3$	Ред.
207	13 сб	$\int_0^{\infty} \ln \left(1 + e^{\frac{\zeta - \epsilon}{\theta}} \right) \epsilon^{1/2} d\zeta$	$\int_0^{\infty} \ln \left(1 + e^{\frac{\zeta - \epsilon}{\theta}} \right) \epsilon^{1/2} d\epsilon$	Авт.
221	4 »	$\frac{3 \cdot 10 \cdot 10^{-17}}{\sqrt{a}}$	$\frac{3 \cdot 10^2 \cdot 10^{-7}}{\sqrt{a}}$	Ред.