

# СТЕНОГРАММА СЕМИНАРОВ ПО ТЕРМОДИНАМИКЕ И СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИЗИКЕ

автор-составитель:

**О.Ю.ШВЕДОВ**

*Составлена на основе семинарских занятий,  
проводимых автором-составителем на физическом факультете МГУ*

*версия 2004 г.*

## От автора-составителя

Курс термодинамики и статистической физики, изучаемый на 4-м курсе, — один из наиболее сложных на физическом факультете МГУ. Раньше студенты осваивали этот раздел теоретической физики в основном путем “зазубривания” формул, используя по существу религиозный, антинаучный подход и проявляя явное неуважение к научному мировоззрению. Ни о каком глубоком понимании материала при таком способе изучения не может быть и речи.

По моему же глубокому убеждению, выпускник физического факультета МГУ вне зависимости от специализации должен в совершенстве разбираться в фундаментальных основах физики и владеть техникой проведения сложных расчетов. Не умея проводить математические вычисления, невозможно понять взаимосвязь различных соотношений термодинамики и статистической физики, а, не зная основ, вряд ли можно понять какие-то далекие следствия основных положений теории.

Год назад, в 2003 году, вышла в свет в электронном виде моя книга “Основы термодинамики и статистической физики” (размещена на сайте <http://statphys.newmail.ru>)<sup>1</sup>. С ее появлением и соответствующей перестройкой семинаров студенты стали глубже вникать в основы теории; как следствие, “заваливать” студентов на экзамене стало значительно труднее — в результате существенно улучшилась успеваемость студентов и резко сократилось число жалоб на “необъективность экзамена”.

В то же время, книга [I2003] достаточно велика по объему — она оказалась не очень удобной для аспирантов, проводящих семинарские занятия по термодинамике и статистической физике: аспиранту не всегда удается самостоятельно отделить существенный материал от несущественного и распределить его оптимальным образом по семинарам.

Именно для аспирантов в первую очередь и составлена настоящая стенограмма семинаров.

Материал стенограммы распределен по семинарам из следующего расчета: 16 семинаров в осеннем семестре и 14 семинаров в весеннем. В случае, если какие-то семинары попадают на праздники, имеет смысл провести их в другое время, так как материал “стенограммы” дальнейшему уплотнению и сокращению уже не подлежит; пропуск же каких-то важных вопросов недопустим.

Много внимания в стенограмме уделяется домашним заданиям. Как правило, они аналогичны тем задачам, которые разбираются преподавателем на семинарах. Трудные задачи снабжены указаниями. Особо подчеркну, что без самостоятельной работы студент никогда не сможет научиться проводить сложные выкладки. Задачи на дом подбирались таким образом, чтобы они были достаточно интересны и не пересекались с аналогичными задачами из школьного курса физики или курса общей физики для первокурсников.

Именно поэтому отсутствуют многочисленные задачи на расчет процессов в  $(p, V)$ -координатах для идеального газа, на расчет КПД различных тепловых двигателей и т.д. Избегаю я и обозначений типа  $\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z$ : как показывает опыт, никакой реальной экономии места это не приносит — с математической же точки зрения обозначение совершенно не увязывается с курсами математики, читаемыми на физическом факультете МГУ.

Возможно, это и не совсем правильно — приводить на втором семинаре в качестве иллюстрации к термодинамическим формулам модель Дебая твердого тела и модель Майера неидеального газа; но только такая последовательность решения задач и позволяет уложиться в отведенное время при изучении курса термодинамики и статистической физики.

В целях экономии времени условия домашних задач и указания к их решению целесообразно распространять по группам через старост либо писать на доске не в учебное время, а по окончании семинара или в перерыве.

Домашние задания приравниваются по статусу к контрольным работам, подлежат обязательной проверке, и именно по результатам их решения составляется рейтинг студентов. Из-за дефицита времени проведение микроконтрольных на семинаре представляется нецелесообразным.

Следует отметить, что в соответствии с решением Ученого Совета физического факультета МГУ студент должен тратить еженедельно на выполнение домашних заданий по термодинамике и статистической физике 5 часов в осеннем семестре и 4 часа в весеннем; предлагаемые же задачи вполне могут быть выполнены за гораздо более короткое время.

Хочу поблагодарить всех своих студентов. Их замечания к книге [I2003] в значительной степени способствовали улучшению стенограммы. Особую признательность выражаю Анастасии Свешниковой (403 группа) и Игорю Маркову (410 группа). Они вели подробные записи моих семинаров, которые были использованы при составлении настоящей стенограммы.

О.Ю.Шведов,  
июнь 2004 г.

---

<sup>1</sup>В дальнейшем ссылка на эту интернет-книгу обозначается как [I2003]

# Оглавление

<b>I Основы равновесной термодинамики</b>	<b>10</b>
Начало семинара 1 . . . . .	10
§1 Введение . . . . .	10
1.1 О плане курса термодинамики и статистической физики . . . . .	10
1.2 О различных подходах к построению равновесной термодинамики . . . . .	11
Конец семинара 1 . . . . .	16
Начало семинара 2 . . . . .	16
§2 Построение термодинамики на основе принципов сохранения энергии и максимума энтропии (на примере газовых систем) . . . . .	17
2.1 Некоторые задачи равновесной термодинамики . . . . .	17
2.1.1 Газовая система под поршнем. Выражение давления через производные энтропии . . . . .	18
2.1.2 Теплообмен газовых систем. Выражение температуры через производные энтропии . . . . .	19
2.2 Использование принципа термодинамической аддитивности . . . . .	21
§3 Способы задания термодинамических газовых систем . . . . .	22
3.1 Метод термодинамических потенциалов (характеристических функций) . . . . .	23
3.1.1 Удельная свободная энергия как функция абсолютной температуры и удельного объема . . . . .	23
Конец семинара 2 . . . . .	26
Начало семинара 3 . . . . .	26
3.1.2 Удельная энтропия как функция удельной энтальпии и давления . . . . .	26
3.1.3 Химический потенциал как функция абсолютной температуры и давления . . . . .	27
3.1.4 Давление как функция абсолютной температуры и химического потенциала . . . . .	28
3.1.5 Идеальные квантовые газы в равновесной термодинамике . . . . .	28
3.1.6 Некоторые выводы . . . . .	32
3.1.7 Величины, не являющиеся термодинамическими потенциалами. Роль граничных условий. . . . .	32
3.2 Как измерить внутреннюю энергию и энтропию? . . . . .	36
3.2.1 Измерение эмпирической температуры. Термическое уравнение состояния . . . . .	36
3.2.2 Бесконечно малый теплообмен и теплоемкости. Калорические уравнения состояния . . . . .	37
3.2.3 Определение механического эквивалента теплоты, внутренней энергии, абсолютной температуры и энтропии по уравнениям состояния . . . . .	40
Конец семинара 3 . . . . .	43
Начало семинара 4 . . . . .	43
3.3 Метод уравнений состояния . . . . .	43
3.3.1 Расчет внутренней энергии, энтропии и свободной энергии по известным зависимостям $c_v(\theta, v)$ , $p(\theta, v)$ . . . . .	43
3.3.2 Расчет энтальпии, энтропии и химического потенциала по известным зависимостям $c_p(\theta, p)$ , $v(\theta, p)$ . . . . .	45
3.3.3 Третье начало термодинамики и задание термодинамических систем . . . . .	46
3.3.4 Задачи на расчет теплоемкостей . . . . .	49
§4 Примеры равновесных и неравновесных процессов в термодинамике . . . . .	50
4.1 Необратимое сжатие (расширение) газа при скачкообразном изменении внешних параметров . . . . .	50
4.2 Равновесный процесс как предельный случай неравновесного процесса . . . . .	53
4.3 Бесконечно малый необратимый процесс . . . . .	54
4.4 Процесс теплообмена идеальных газов . . . . .	54
4.5 Равновесный процесс сжатия (расширения) газа, обменивающегося теплом с другой системой . . . . .	56

4.6	Теплоемкость процесса . . . . .	58
<i>Конец семинара 4 . . . . .</i>		59
<i>Начало семинара 5 . . . . .</i>		59
§5	Термодинамика диэлектриков, магнетиков, равновесного излучения, двухфазных систем, газов во внешнем поле и газовых смесей . . . . .	59
5.1	Диэлектрики в термодинамике . . . . .	59
5.2	Магнетики в термодинамике . . . . .	62
5.3	Термодинамические потенциалы и уравнения состояния для диэлектриков и магнетиков . . . . .	65
5.3.1	Основное уравнение равновесной термодинамики диэлектриков и магнетиков для удельных величин . . . . .	65
5.3.2	Термодинамические потенциалы для диэлектриков и магнетиков . . . . .	66
5.3.3	Задание диэлектриков и магнетиков с помощью уравнений состояния . . . . .	68
5.4	Равновесное излучение в термодинамике . . . . .	69
5.5	Термодинамика двухфазных систем . . . . .	70
5.6	Термодинамика газовых систем во внешнем поле . . . . .	71
<i>Конец семинара 5 . . . . .</i>		73
<i>Начало семинара 6 . . . . .</i>		73
5.7	Термодинамика газовых смесей . . . . .	73
5.7.1	Зависимость температуры и давления газовой смеси от ее термодинамического состояния . . . . .	73
5.7.2	Система Вант-Гоффа с полупроницаемыми перегородками. Химический потенциал газа в смеси . . . . .	74
5.7.3	Принцип термодинамической аддитивности для газовых смесей . . . . .	75
5.7.4	Термодинамические потенциалы для газовых смесей . . . . .	76
5.7.5	Парадокс Гиббса . . . . .	78
5.7.6	Уравнения химической термодинамики . . . . .	79
§6	Условия термодинамической устойчивости . . . . .	80
§7	Экстремальные свойства термодинамических потенциалов. Фазовые переходы . . . . .	83
7.1	Принципы минимума свободной энергии и потенциала Гиббса $G$ . . . . .	83
<i>Конец семинара 6 . . . . .</i>		86
<i>Начало семинара 7 . . . . .</i>		86
7.2	Применение к исследованию фазовых переходов . . . . .	86
7.2.1	Условие равновесия фаз. Классификация фазовых переходов по Эренфесту. . . . .	86
7.2.2	Скрытая теплота фазового перехода. . . . .	88
7.2.3	Газ Ван-дер-Ваальса как простейшая модель фазового перехода "жидкость-газ" . . . . .	90
7.2.4	О бозе-эйнштейновской конденсации . . . . .	92
7.3	Экстремальные свойства термодинамических потенциалов для магнетиков . . . . .	93
7.4	Фазовые переходы в магнетиках . . . . .	95
7.4.1	Переход магнетика из нормального состояния в сверхпроводящее . . . . .	95
7.4.2	Фазовые переходы в ферромагнетиках: модели Ландау и Вейсса . . . . .	96
7.5	Принцип минимума потенциала Гиббса $\Omega$ . Применения к системам во внешнем поле . . . . .	97
<i>Конец семинара 7 . . . . .</i>		99
<i>Начало семинара 8 . . . . .</i>		99
§8	Об эмпирическом построении термодинамики . . . . .	99
8.1	Свойства эталона количества теплоты . . . . .	100
8.2	Простейшая тепловая машина. Внутренняя энергия произвольной термодинамической системы . . . . .	105
8.2.1	Понятия количества теплоты и работы в простейшем случае . . . . .	106
8.2.2	Простейшая тепловая машина. Механический эквивалент теплоты. . . . .	109
8.2.3	Понятие внутренней энергии. Ее сохранение . . . . .	110
8.3	Тепловая машина Карно. Абсолютная температура и энтропия в методе циклов Карно. . . . .	112
<i>Конец семинара 8 . . . . .</i>		114

<i>Начало семинара 9</i>	114
8.4 Примеры использования формулы для КПД цикла Карно	120
8.5 Об альтернативных эмпирических формулировках второго начала термодинамики	123
8.6 Абсолютная температура и энтропия по Каратеодори	125
8.7 О третьем начале термодинамики и проблеме достижимости абсолютного нуля	129
<i>Конец семинара 9</i>	131

## II Основы равновесной статистической физики 132

<i>Начало семинара 10</i>	132
§1 Основные понятия квантовой и классической статистической механики	132
1.1 Чистые и смешанные состояния классических и квантовых систем и наблюдаемые величины	132
1.2 Состояние подсистемы. Пример Эйнштейна-Подольского-Розена.	134
1.3 Эволюция квантовых и классических систем в "шредингеровском" и "гейзенберговском" представлении	136
<i>Конец семинара 10</i>	139
<i>Начало семинара 11</i>	139
§2 Проблема статистического обоснования равновесной термодинамики. Каноническое распределение	139
2.1 Основные предположения равновесной статистической физики систем большого числа частиц	139
2.2 О статистическом обосновании принципа максимума энтропии при условии постоянства энергии.	146
2.2.1 Две газовые системы, обменивающиеся теплом	146
2.2.2 Свойства функции $e^{NF(x)}$	148
2.2.3 Об эмпирической температуре в статистической физике	151
<i>Конец семинара 11</i>	152
<i>Начало семинара 12</i>	152
2.2.4 Газ под поршнем. Давление в статистической физике	152
2.2.5 Абсолютная температура и энтропия в статистической физике.	154
2.3 Каноническое распределение Гиббса	155
§3 Идеальные газы с внутренними степенями свободы в термостате	157
3.1 Газ из классических молекул	158
3.1.1 Свободная частица	158
3.1.2 Одномерный гармонический осциллятор	159
3.1.3 Ротатор	159
3.1.4 Двухатомная молекула	160
3.1.5 Теорема о равнораспределении энергии для классической системы в термостате	163
<i>Конец семинара 12</i>	164
<i>Начало семинара 13</i>	164
3.2 Газ из молекул с квантовыми степенями свободы	164
3.2.1 Двухуровневая система	164
3.2.2 Общий случай	166
3.2.3 Квантовый гармонический осциллятор	167
3.2.4 Квантовый ротатор	168
3.3 Электрические и магнитные свойства газов	170
3.3.1 Спин в магнитном поле	170
3.3.2 Газ классических ротаторов-диполей в электрическом (магнитном) поле	171
3.3.3 Газ свободных электронов в магнитном поле	172
<i>Конец семинара 13</i>	175
<i>Начало семинара 14</i>	175
3.4 Примеры расчета флуктуаций для идеальных газов с внутренними степенями свободы	175
3.4.1 Среднее и дисперсия энергии	176

3.4.2	Гауссовское распределение вероятности для энергии . . . . .	176
3.4.3	Примеры на расчет дисперсии энергии . . . . .	178
3.4.4	Флуктуации намагниченности . . . . .	178
§4	Общие методы расчета средних значений, корреляций и флуктуаций по каноническим распределениям . . . . .	179
4.1	Некоторые задачи на расчет вероятностей равновесных флуктуаций. Формула Больцмана-Эйнштейна . . . . .	179
4.1.1	$k$ газовых систем, обменивающихся теплом . . . . .	179
4.1.2	Система под поршнем в термостате . . . . .	182
4.1.3	Две газовые системы, разделенные подвижным поршнем . . . . .	185
<i>Конец семинара 14</i> . . . . .		186
<i>Начало семинара 15</i> . . . . .		186
4.2	Классические системы с воображаемыми стенками. Большое каноническое распределение . . . . .	186
4.2.1	Состояние подсистемы, выделенной из окружающей среды воображаемыми стенками . . . . .	186
4.2.2	Большое каноническое распределение . . . . .	187
4.2.3	Флуктуации в системах, разделенных на части воображаемыми стенками . . . . .	188
4.2.4	Случай идеального газа . . . . .	190
4.3	Расчет средних, корреляций и флуктуаций методом дифференцирования по параметру . . . . .	190
4.4	Некоторые выводы . . . . .	193
§5	Общие методы расчета термодинамических характеристик статистических систем . . . . .	195
5.1	Связь термодинамических и статистических характеристик . . . . .	195
5.2	Примеры расчета термодинамических характеристик статистических систем . . . . .	198
5.2.1	Классический идеальный газ . . . . .	198
5.2.2	Классический неидеальный газ с короткодействием (по методу Майера) . . . . .	199
5.2.3	Одномерная модель Изинга . . . . .	200
<i>Конец семинара 15</i> . . . . .		201
<i>Начало семинара 16</i> . . . . .		201
§6	Квазиклассическое приближение в статистической физике . . . . .	201
6.1	Взаимосвязь квантовой и классической статистической физики . . . . .	201
6.2	Об условиях применимости квазиклассического приближения . . . . .	204
6.2.1	Свободная частица . . . . .	204
6.2.2	Одномерный гармонический осциллятор . . . . .	204
6.2.3	Ротатор . . . . .	205
6.2.4	Ротатор-диполь в электрическом поле . . . . .	206
6.2.5	Одномерный ангармонический осциллятор . . . . .	206
6.3	Учет тождественности частиц в квазиклассических формулах . . . . .	207
<i>Конец семинара 16</i> . . . . .		209
<b>Конец осеннего семестра</b> . . . . .		209
<b>Начало весеннего семестра</b> . . . . .		209
<i>Начало семинара 17</i> . . . . .		209
§7	Метод вторичного квантования . . . . .	209
7.1	Понятие пространства Фока . . . . .	209
7.2	Операторы рождения и уничтожения в пространстве Фока . . . . .	211
7.3	Некоторые операторы, выраженные через операторы рождения и уничтожения . . . . .	213
7.3.1	Оператор числа частиц . . . . .	213
7.3.2	Оператор потенциальной энергии взаимодействия частиц с внешним полем . . . . .	214
7.3.3	Гамильтониан идеальной квантовой системы . . . . .	214
7.3.4	Потенциальная энергия взаимодействия частиц друг с другом . . . . .	214
§8	Идеальные бозе- и ферми- газы. Равновесное изучение. Модели твердых тел . . . . .	215
8.1	Квантовое большое каноническое распределение Гиббса . . . . .	215
<i>Конец семинара 17</i> . . . . .		217

<i>Начало семинара 18</i>	217
8.2 Представление чисел заполнения для идеальной квантовой системы	217
8.3 Большая статистическая сумма и термодинамические характеристики идеальных квантовых газов	219
8.4 Распределения Бозе и Ферми и их простейшие применения	220
8.4.1 Средние числа заполнения	220
8.4.2 Непрерывные аналоги распределений Бозе и Ферми	221
8.5 Магнитная восприимчивость идеального ферми-газа	223
<i>Конец семинара 18</i>	224
<i>Начало семинара 19</i>	224
8.6 Расчет корреляций и флуктуаций для идеальных квантовых газов	224
8.6.1 Корреляции и дисперсии чисел заполнения	224
8.6.2 Дисперсии и корреляция энергии и числа частиц	225
8.7 О явлении бозе-эйнштейновской конденсации	226
8.8 Равновесное излучение в термостате	227
8.9 Твердое тело как система независимых квантовых осцилляторов	230
<i>Конец семинара 19</i>	231

### III Некоторые модели физической кинетики 232

<i>Начало семинара 20</i>	232
§1 Простейшие задачи полукачественной кинетической теории	232
1.1 Характеристики частиц, сталкивающихся со стенкой сосуда или вылетающих из отверстия	232
1.2 Оценка длины свободного пробега	234
1.3 Коэффициенты переноса и их оценка	235
§2 Сведения из теории случайных процессов	238
2.1 Основные понятия "конечномерной" и "бесконечномерной" теории вероятностей	238
2.2 Гауссовские случайные процессы	241
2.3 Стационарные случайные процессы	242
2.4 Марковские случайные процессы	243
<i>Конец семинара 20</i>	244
<i>Начало семинара 21</i>	244
§3 Теория броуновского движения в подходе Ланжевена	244
3.1 Предположения теории броуновского движения. Постановка задачи	244
3.1.1 Оценка характерных времен для броуновской частицы	245
3.1.2 Гауссовские свойства случайной силы	246
3.1.3 Корреляционные свойства случайной силы	246
3.1.4 Постановка задачи в подходе Ланжевена	247
3.2 Задача о свободной броуновской частице	248
3.3 "Гидродинамическое" уравнение Ланжевена	250
3.3.1 Постановка задачи в "гидродинамическом приближении"	250
3.3.2 Свободная броуновская частица в гидродинамическом приближении	250
3.3.3 Другие примеры	252
3.4 Теория тепловых шумов в электрических цепях по Найквисту как аналог теории броуновского движения	253
<i>Конец семинара 21</i>	254
<i>Начало семинара 22</i>	254
3.5 Метод спектральных разложений	254
3.5.1 Идея метода	254
3.5.2 Импульс свободной броуновской частицы	255
3.5.3 Гармонический осциллятор (без использования гидродинамического приближения)	257
3.5.4 Электрическая $LRC$ -цепь	259
3.6 Броуновское движение в многомерных системах	259

§4	Марковское свойство в теории броуновского движения. Подход Фоккера-Планка . . . . .	263
4.1	Свойство марковости для броуновской частицы и его обоснование . . . . .	263
4.1.1	Примеры марковских случайных процессов в теории броуновского движения . . . . .	263
4.1.2	Обоснование свойства марковости . . . . .	264
<i>Конец семинара 22</i> . . . . .		265
<i>Начало семинара 23</i> . . . . .		265
4.2	Простейшие применения марковского свойства . . . . .	265
4.2.1	Корреляционная функция для импульса свободной броуновской частицы . . . . .	265
4.2.2	Теорема Дуба о временной корреляционной функции стационарного марковского гауссовского случайного процесса . . . . .	266
4.2.3	Формула Эйнштейна для смещения броуновской частицы . . . . .	268
4.3	Обоснование уравнения Фоккера-Планка в подходе Ланжевена . . . . .	268
4.3.1	Вероятность перехода на малых временах . . . . .	269
4.3.2	Вывод уравнения Фоккера-Планка . . . . .	270
4.4	Примеры уравнений Фоккера-Планка . . . . .	271
4.4.1	Импульс свободной броуновской частицы . . . . .	271
4.4.2	Электрическая $RC$ -цепь . . . . .	271
4.4.3	Одномерная броуновская частица во внешнем поле . . . . .	271
4.4.4	Броуновская частица во внешнем поле в гидродинамическом приближении . . . . .	271
4.5	Примеры решения задач в подходе Фоккера-Планка . . . . .	272
4.5.1	Свободная броуновская частица и броуновская частица в поле постоянной силы (гидродинамическое уравнение) . . . . .	272
4.5.2	Гармонический осциллятор (гидродинамическое уравнение) . . . . .	274
4.5.3	Свободная броуновская частица в импульсном пространстве (кинетическое уравнение) . . . . .	275
<i>Конец семинара 23</i> . . . . .		275
<i>Начало семинара 24</i> . . . . .		275
§5	Кинетические уравнения для пространственно однородных систем . . . . .	275
5.1	Кинетические уравнения как проявления концепции столкновений Больцмана . . . . .	275
5.1.1	Атом, взаимодействующий с излучением . . . . .	276
5.1.2	Модель Лоренца - частица, проходящая через газ рассеивателей . . . . .	278
5.1.3	Газ Больцмана со столкновениями частиц друг с другом . . . . .	281
5.1.4	Кинетическое уравнение Фоккера-Планка как предельный случай уравнения Больцмана . . . . .	281
<i>Конец семинара 24</i> . . . . .		283
<i>Начало семинара 25</i> . . . . .		283
5.2	$H$ -теорема Больцмана как проявление необратимости кинетических уравнений . . . . .	283
5.2.1	Равновесное состояние как состояние с минимальным значением $H$ -функции . . . . .	283
5.2.2	Принцип детального равновесия и $H$ -теорема Больцмана для системы атомов . . . . .	285
5.2.3	$H$ -теорема Больцмана для уравнения Фоккера-Планка . . . . .	287
5.2.4	$H$ -теорема Больцмана для модели Лоренца . . . . .	287
5.2.5	$H$ -теорема Больцмана для пространственно однородного газа сталкивающихся молекул . . . . .	287
5.2.6	Функция, обращающая в нуль интеграл столкновений Больцмана для однокомпонентного газа . . . . .	289
<i>Конец семинара 25</i> . . . . .		289
<i>Начало семинара 26</i> . . . . .		289
5.3	Оценка времен релаксации для кинетических уравнений . . . . .	290
5.3.1	Кинетическое уравнение Фоккера-Планка . . . . .	290
5.3.2	Модель Лоренца электронного газа . . . . .	291
5.3.3	Модель Больцмана газа со столкновениями . . . . .	292
5.3.4	Положительность времен релаксации . . . . .	292



§6	От кинетических уравнений к гидродинамике . . . . .	293
6.1	Кинетические уравнения в пространственно неоднородном случае . . . . .	294
6.2	Вывод гидродинамического уравнений Фоккера-Планка из кинетического уравнения Фоккера-Планка . . . . .	294
6.3	Задачи, использующие интерпретацию гидродинамического уравнения Фоккера-Планка . . . . .	297
6.3.1	Броуновская частица на полупрямой . . . . .	297
6.3.2	Постоянный поток броуновских частиц на прямой . . . . .	298
6.4	Эффекты переноса в модели Лоренца электронного газа . . . . .	298
6.4.1	Гидродинамические уравнения . . . . .	298
<i>Конец семинара 26</i> . . . . .		299
<i>Начало семинара 27</i> . . . . .		299
6.4.2	Обращение интеграла столкновений . . . . .	299
6.4.3	Коэффициенты переноса для классического электронного газа . . . . .	301
6.4.4	Эффекты переноса для квантового электронного газа . . . . .	302
6.5	Приближение идеальной жидкости для газа Больцмана . . . . .	303
6.6	Учет эффектов переноса для газа Больцмана. Приближение вязкой жидкости . . . . .	305
6.6.1	Уравнения гидродинамики для "неидеальной жидкости" . . . . .	306
6.6.2	Уравнения гидродинамики в первом порядке теории возмущений . . . . .	307
6.7	Примеры решения задач гидродинамики . . . . .	310
6.7.1	Адиабатическая модель атмосферы . . . . .	310
6.7.2	Изотермическая модель атмосферы . . . . .	310
6.7.3	Газ во вращающемся цилиндре . . . . .	310
<i>Конец семинара 27</i> . . . . .		311
<i>Начало семинара 28</i> . . . . .		311
§7	Концепция самосогласованного поля Власова . . . . .	311
7.1	Уравнение Власова для системы одинаковых частиц . . . . .	311
7.2	Уравнение Власова для плазмы в электростатическом поле . . . . .	312
7.3	Плазма в поле точечного заряда $+Q$ . . . . .	313
7.4	Плазменные колебания и волны . . . . .	316
<i>Конец семинара 28</i> . . . . .		318

#### **IV Метод Боголюбова в равновесной и неравновесной статистической физике 319**

<i>Начало семинара 29</i> . . . . .		319
§1	Корреляционные функции Боголюбова и характеристики систем . . . . .	319
1.1	Величины, выражающиеся через корреляционную функцию Боголюбова $F_1$ . . . . .	319
1.1.1	Средняя кинетическая энергия частиц . . . . .	320
1.1.2	Средняя потенциальная энергия взаимодействия газа с внешним полем . . . . .	320
1.1.3	Среднее число частиц в объеме $V_1$ координатного пространства . . . . .	320
1.1.4	Среднее число частиц в объеме $\Omega$ фазового пространства . . . . .	321
1.1.5	Средний импульс газа, находящегося в объеме $V_1$ . . . . .	321
1.1.6	Средняя кинетическая энергия молекул газа в заданном объеме . . . . .	322
1.2	Величины, выражающиеся через корреляционную функцию Боголюбова $F_2$ . . . . .	322
1.2.1	Средняя потенциальная энергия взаимодействия частиц друг с другом . . . . .	322
1.2.2	Флуктуации числа частиц в объеме $V_1$ . . . . .	323
1.2.3	Корреляция числе частиц в разных объемах . . . . .	323
§2	Цепочка уравнений Боголюбова для корреляционных функций и ее следствия . . . . .	324
2.1	Неравновесная цепочка Боголюбова . . . . .	324
2.2	Вывод уравнения Власова для систем с дальним взаимодействием . . . . .	326
2.2.1	Приближение самосогласованного поля . . . . .	326
2.2.2	Об условиях применимости приближения самосогласованного поля . . . . .	326
<i>Конец семинара 29</i> . . . . .		327
<i>Начало семинара 30</i> . . . . .		327

2.3	Вывод равновесной цепочки Боголюбова . . . . .	328
2.3.1	Вывод из неравновесной цепочки Боголюбова . . . . .	328
2.3.2	Использование распределения Гиббса . . . . .	328
2.4	Решение цепочки Боголюбова для систем с короткодействием методом разложения по степеням плотности . . . . .	329
2.5	Расчет внутренней энергии газа с короткодействием . . . . .	330
§3	Термодинамические характеристики равновесной плазмы . . . . .	332
3.1	Корреляционные функции Боголюбова для плазмы и равновесная цепочка Боголюбова . .	332
3.2	Решение равновесной цепочки Боголюбова по теории возмущений . . . . .	333
3.3	Расчет средней потенциальной энергии взаимодействия частиц друг с другом . . . . .	335
	<i>Конец семинара 30</i> . . . . .	336

# I Основы равновесной термодинамики

△ Начало семинара 1

## §1 Введение

### 1.1 О плане курса термодинамики и статистической физики

План курса термодинамики и статистической физики представлен в таблице I.1—t1-1.

Таблица I.1: t1-1! Разделы курса термодинамики и статистической физики

I	Равновесная термодинамика	9 семинаров	осенний семестр
IIa	Равновесная статистическая физика <ul style="list-style-type: none"> <li>★ проблема статистического обоснования термодинамики</li> <li>★ расчет средних значений и флуктуаций физических величин</li> <li>★ системы независимых частиц в термостате</li> <li>★ взаимосвязь квантовой и классической статистической физики</li> </ul>	7 семинаров	
IIb	Равновесная статистическая физика (продолжение) <ul style="list-style-type: none"> <li>★ идеальные бозе- и ферми-газы</li> <li>★ системы осцилляторов (равновесное излучение и твердое тело)</li> </ul>	3 семинара	весенний семестр
III	Неравновесная статистическая физика — физическая кинетика <ul style="list-style-type: none"> <li>★ теория броуновского движения</li> <li>★ теория тепловых шумов в электрических цепях</li> <li>★ модель квантовой неравновесной многоуровневой системы (уравнение Паули)</li> <li>★ модель Лоренца электронного газа</li> <li>★ модель Больцмана газа со столкновениями</li> <li>★ модель бесстолкновительной плазмы по Власову</li> <li>★ переход от уравнений кинетики к гидродинамике</li> </ul>	9 семинаров	
IV	Метод Боголюбова в равновесной и неравновесной статистической физике	2 семинара	

Системы большого числа частиц могут исследоваться с помощью как термодинамического, так и статистического методов.

В термодинамике исследуемые системы представляются своего рода "черными ящиками", над которыми можно проводить различные манипуляции (меняя свойства поршня, стенок и т.д.) и измерения макроскопических параметров (координаты поршня и т.д.). Статистическая физика рассматривает макроскопические системы как состоящие из частиц с известными законами взаимодействия. Поскольку статистическая физика является более точным и детальным описанием реальности, чем термодинамика, законы термодинамики должны получаться из законов статистической физики в некотором пределе. Однако установление соответствия между термодинамикой и статистической физикой является непростой задачей, поскольку понятийный аппарат теорий различен.

Статистическая физика включает в себя равновесную статистическую физику (статистическую термодинамику) и неравновесную (физическую кинетику). Как следует из названия, равновесная теория исследует статистические системы в состоянии равновесия, неравновесная — процесс достижения этого состояния. Однако многие результаты статистической физики могут быть получены как в рамках равновесной, так и в рамках неравновесной теории.

Качественно новым этапом в развитии статистической физики явился развитый Н.Н.Боголюбовым метод исследования систем большого числа частиц, основанный на изучении корреляционных функций. Этот метод позволил взглянуть с единой точки зрения на многие вопросы как равновесной, так и неравновесной статистической физики.

## 1.2 О различных подходах к построению равновесной термодинамики

Термодинамический подход возник намного раньше статистического. Это и понятно: первоначально законы взаимодействия частиц, из которых состоит вещество, и даже сами сведения о строении материи оставались тайной за семью печатями. Но, даже не зная ничего о микроструктуре вещества, с помощью термодинамики удалось ввести такие важные понятия, как внутренняя энергия, энтропия, эмпирическая температура, абсолютная температура, химический потенциал; получить полезные соотношения, связывающие эти параметры.

Термодинамика на первый взгляд представляется зданием, возведенным из ничего. В самом деле, разве можно, не имея никаких представлений о взаимодействии молекул, делать какие-то выводы о свойствах веществ? Но именно так и происходит. Правда, некоторые предположения, являющиеся обобщением опытных фактов, все же используются. Фактически предполагается, например, что невозможно построить вечные двигатели I рода (устройства, совершающие ненулевую работу и получающие нулевое количество теплоты за цикл) и вечные двигатели II рода, совершающие положительную работу за счет охлаждения только одного тела. Кажется удивительным, что из подобных "словесных" утверждений можно получить конкретные формулы; но тем не менее это так.

В наши дни законы взаимодействий частиц изучены уже достаточно хорошо. Стоит ли изучать термодинамику — науку о "вечных двигателях"? Каково значение термодинамики для физики наших дней? Не лучше ли сразу записать микроскопические уравнения для системы  $N$  частиц и исследовать их?

Такой подход тоже вполне возможен. Но во всяком случае придется преодолевать следующие трудности. Понятия температуры, энтропии, химического потенциала прочно вошли в физику. А как их ввести в теорию  $N$  частиц? Этот вопрос в механике разрешен не был, и интерпретация теории  $N$  частиц в терминах непосредственно измеряемых величин не такая простая.

Далее, уравнения механики большого числа частиц слишком сложны, и только в частных случаях допускают точные решения. Термодинамические соотношения исследовать куда проще.

Не будем забывать и о том, что единые физические картины мира, создаваемые теоретиками, имеют тенденции к революционным изменениям. В конце 19-го века считалось, что законы классической физики действуют везде, в том числе и в мире элементарных частиц. Потом к всеобщим законам природы стали относить законы квантовой теории. Что будет завтра — неизвестно. И тем более удивительно, что все революции в представлениях о мироздании не оказали никакого влияния на термодинамические понятия и законы! Они остаются такими же, как и в 19-м веке. Вот где проявляется положительная черта "аксиоматических" теорий — опора только на наиболее общие и проверенные факты.

Перейдем теперь к более конкретному обсуждению способов построения термодинамики.

Часто бывает, что одну и ту же теорию можно построить различными способами, которые в известном смысле дополняют друг друга. Например, теоретическую механику можно развивать на основе как законов Ньютона, так и принципа наименьшего действия. Первый из способов основан на непосредственном обобщении опытных фактов и использовании только наблюдаемых физических величин – сил, действующих на тела. Во втором подходе вводится непосредственно не наблюдаемая и не измеряемая величина – лагранжиан системы, и только путем сопоставления достаточно далеких следствий теории с опытом можно убедиться в правильности исходных положений. Однако подход, основанный на вариационном принципе, обладает и достоинствами. Так, он достаточно "экономичен" в плане числа аксиом, позволяет установить связь симметрий пространства-времени и законов сохранения. Кроме того, принцип наименьшего действия, открытый задолго до квантовой механики, напоминает оптический принцип наименьшего времени и тем самым прекрасно иллюстрирует, что и частицы вполне могут обладать волновыми свойствами. Таким образом, математически красивая формулировка теории, включающая в себя ненаблюдаемые величины, вполне может являться "отголоском" другой, более точной теории, куда глубже описывающей окружающую действительность.

В качестве еще одного примера можно привести два подхода к построению геометрии: более старый, "эмпирический", развитый в трудах Евклида, основанный на обобщении опытных фактов, таких как возможность провести только одну прямую через две точки, и "теоретический", более современный, основанный на представлении о точке на плоскости как о совокупности двух чисел-координат и о прямой как о линии, задаваемой линейным уравнением.

Аналогично, известны различные подходы и к построению равновесной термодинамики. Их можно условно разделить на "эмпирические" ("индуктивные", "феноменологические", основанные на обобщении опытных фактов) и "теоретические" ("дедуктивные", основанные не как можно более экономичной формулировке исходных аксиом, не обязательно проверяемых на опыте непосредственно). Сравнительная характеристика этих подходов представлена в таблице I.2—t1-2.

В приводимых ниже формулировках исходных положений и начал термодинамики используется понятие "термодинамической системы". В сущности, аксиомы равновесной термодинамики можно рассматривать как определение этого понятия: можно назвать термодинамической системой любой объект, удовлетворяющий данным аксиомам. Вопрос о том, какие из реально встречающихся систем являются термодинамическими, должен решаться на основе опытных фактов.

В настоящем курсе будут рассмотрены следующие типы термодинамических систем: газовые системы (к этому же классу отнесем также жидкости и изотропные твердые тела), диэлектрики, магнетики, равновесное излучение, газовые смеси (в частности, плазма), многофазные системы, газовые системы во внешнем поле, а также объединения указанных "элементарных" систем друг с другом, механическими и иными системами. Хотя законы равновесной термодинамики формулируются одинаково для всех классов термодинамических систем, состояния разных типов термодинамических систем описываются разными наборами параметров.

В обоих подходах в качестве основополагающего постулата принимается следующее утверждение.

**▲ 00** : *Всякая изолированная макроскопическая система при фиксированных внешних условиях с течением времени достигает состояния термодинамического равновесия.*

В "теоретическом" подходе в качестве двух начал термодинамики рассматриваются принципы сохранения энергии и максимума энтропии:

**▲ I(T)** : *Определена внутренняя энергия — однозначная функция вида термодинамической системы и ее термодинамического состояния, обладающая следующим свойством: сумма внутренних энергий термодинамических систем и механических (и иных) энергий других систем остается постоянной величиной при любых процессах над этими системами.*

**▲ II(T)** : *Определена энтропия — однозначная функция вида термодинамической системы и ее термодинамического состояния, обладающая следующим свойством: состояние термодинамического равновесия совокупности термодинамических, механических и иных систем характеризуется максимально возможным значением суммы энтропий термодинамических систем.*

Утверждение II(T) в известном смысле развивает постулат 00 о самопроизвольном достижении равновесного состояния: оно дает ответ на вопрос о том, какое именно состояние будет самопроизвольно достигнуто системой с течением времени.

Таблица I.2: t1-2! Различные подходы к построению равновесной термодинамики

"Эмпирический" подход (основан на непосредственном обобщении опытных фактов)	"Теоретический" подход (основан на аксиомах, проверяемых из статистической физики)
Основные исходные положения и начала (без постулата о достижении состояния равновесия и третьего начала):	
<p>Возможная система аксиом:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>▲ [0 начало ТД]: принцип термодинамической транзитивности (позволяет ввести понятие эмпирической температуры)</li> <li>▲ [Ia начало ТД]: свойство "эталоны количества теплоты" (позволяет ввести понятие количества теплоты)</li> <li>▲ [Ib начало ТД]: невозможность вечного двигателя первого рода — устройства, совершающего ненулевую работу за цикл при получении нулевого количества теплоты (позволяет ввести понятие внутренней энергии)</li> <li>▲ [II начало ТД]: невозможность вечного двигателя второго рода — устройства, переводящие теплоту в работу "без компенсации" (позволяет ввести понятие энтропии)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▲ [I начало ТД]: закон сохранения энергии</li> <li>▲ [II начало ТД]: принцип максимума энтропии</li> </ul>
Достоинства (+) и недостатки (–):	
<ul style="list-style-type: none"> <li>–▲ для решения задач необходимо существенное развитие теории; сами принципы плохо применимы к получению конкретных результатов;</li> <li>+▲ все принципы сформулированы в терминах только наблюдаемых величин;</li> <li>+▲ принципы могут быть проверены непосредственно на опыте;</li> <li>–▲ формулировки плохо приспособлены для их обоснования методами статистической физики.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>+▲ можно сразу решать термодинамические задачи;</li> <li>–▲ вводятся непосредственно не измеряемые на опыте величины: внутренняя энергия и энтропия;</li> <li>–▲ проверить I и II начала непосредственно на опыте затруднительно, проверяются достаточно далекие следствия теории;</li> <li>+▲ при определенных предположениях можно обосновать I и II начала методами статистической физики.</li> </ul>

Как видно из изложенного, в данном подходе в теорию сразу же вводятся непосредственно не наблюдаемые и не измеряемые величины – внутренняя энергия и энтропия. С первого взгляда неясно, существуют ли какие-либо способы измерения этих основных параметров теории для конкретных систем и насколько однозначно эти параметры определяются; как можно экспериментально подтвердить указанные принципы, если и энергию, и энтропию измерить весьма затруднительно. Чтобы прояснить все эти вопросы, необходимо дальнейшее развитие теории. В то же время, "теоретическую" формулировку основ термодинамики следует признать достаточно экономичной, хотя бы по числу исходных положений.

Хотя использование на начальной стадии непосредственно не наблюдаемых на опыте величин и может рассматриваться как недостаток "теоретического" подхода, следует отметить, что теоретическая физика уже давно отказалась от принципа наблюдаемости: в квантовой механике измеряются не исходные объекты – состояния систем (волновые функции или матрицы плотности), а другие объекты – "наблюдаемые величины". Сейчас все чаще опытное подтверждение физических теорий осуществляется путем экспериментальной проверки не исходных аксиом, а далеко идущих следствий – вот важная тенденция в развитии современной теоретической физики!

В то же время, "теоретический" подход хорошо приспособлен для решения конкретных задач.

В самом деле, типичная постановка задачи в равновесной термодинамике заключается в следующем <sup>2</sup>: некоторая термодинамическая система находится при фиксированных внешних условиях в равновесном состоянии; после этого внешние условия меняют — и требуется найти новое состояние равновесия системы. Тогда приведенные принципы сохранения энергии и максимума энтропии дают исчерпывающий ответ на данный вопрос: новое равновесное состояние будет определяться из принципа максимума энтропии при условии сохранения энергии.

Отметим, что сам процесс достижения нового равновесного состояния методами равновесной термодинамики не может быть исследован в принципе — он требует другой науки — неравновесной термодинамики или статистической физики.

В "эмпирическом" подходе исходные положения и начала проверяются на опыте непосредственно. Однако двумя утверждениями здесь не обойтись.

Прежде всего, необходимо запостулировать принцип термодинамической транзитивности ("нулевое начало термодинамики").

**▲ 0(Э)** : Две термодинамические системы, каждая из которых находится в состоянии теплового равновесия с третьей системой, будут находиться и в состоянии теплового равновесия друг с другом.

Используя это утверждение, можно ввести в равновесную термодинамику важное понятие *эмпирической температуры* — однозначной функции вида термодинамической системы и ее термодинамического состояния, обладающей следующим свойством: две термодинамические системы находятся в состоянии теплового равновесия друг с другом тогда и только тогда, когда их эмпирические температуры совпадают.

Действительно, выберем любую из термодинамических систем (например, газ в сосуде постоянного объема) в качестве "термометра", и назовем эмпирической температурой давление в газе-"термометре". Тогда с помощью процессов теплообмена данный термометр позволит измерить эмпирическую температуру любой другой равновесной термодинамической системы, а по принципу термодинамической транзитивности тепловое равновесие двух систем будет достигаться, если их эмпирические температуры совпадают.

Если переопределить эмпирические температуры *всех* термодинамических систем как  $T' = f(T)$ , где  $f$  — монотонная функция одной переменной, *одна и та же для всех термодинамических систем*, то  $T'$  также будет являться эмпирической температурой. Таким образом, можно выбирать разные шкалы температур, что и находит свое отражение в истории термодинамики (температуру измеряли в градусах Цельсия, Кельвинах, энергетических единицах и т.д.). Таким образом, понятие эмпирической температуры в термодинамике очень напоминает понятие координаты и времени в общей теории относительности, где можно масштабировать время и координаты произвольным образом. Выбор шкалы температуры очень напоминает выбор системы отсчета.

Отметим, что в "теоретическом" подходе нет необходимости постулировать утверждение 0(Э), так как

<sup>2</sup>Полезно ознакомиться с параграфом 1.1, пунктом 2 [I2003], где обстоятельно обсуждается вопрос о том, какие задачи могут быть поставлены и решены в рамках равновесной термодинамики, а какие — нет.

оно, как показано в следующем параграфе, является следствием закона сохранения энергии и принципа максимума энтропии.

Дать эмпирическую ("словесную") формулировку первого начала термодинамики (закона сохранения энергии) непросто. Прежде всего, нужно ввести понятие теплоемкости процессов (или количества теплоты), а для этого требуется запостулировать свойства "эталона количества теплоты". Одна из возможностей заключается в том, чтобы принять, что конечное состояние, образующееся при смешении (теплообмене) порций газа заданной концентрации, не зависит от способа смешения (теплообмена). Именно так исторически и вводилась температурная шкала Цельсия: по определению, под температурой в 70 градусов Цельсия подразумевалась температура смеси 70 процентов кипящей воды (температура по определению 100 градусов) и 30 процентов ледяной воды (0 градусов); основываясь на этом определении, можно вводить понятие калории как количества теплоты, требуемого для нагрева 1 грамма воды на 1 градус Цельсия, а также другие калорические понятия. Однако данное определение будет корректно только в том случае, если температура смеси 70 процентов кипящей воды и 30 процентов ледяной не будет зависеть от того, как производится процесс смешения.

Приходим к следующему утверждению.

**▲ Ia(Э)**: Конечное состояние смеси одинаковых газов, находящихся в сосудах с жесткими стенками, определяется только начальными состояниями газов и не зависит от процесса смешения, если состояния других термодинамических и механических систем не изменяются.

Достаточно потребовать, чтобы утверждение Ia(Э) выполнялось только для одного вида газа при заданной концентрации  $\bar{n}$ .

Однако одного лишь утверждения Ia(Э) недостаточно для замены I(T) начала термодинамики. Действительно, в теории "теплорода", господствовавшей в период до открытия закона сохранения энергии, утверждение Ia(Э) также выполняется. Более того, исторически это утверждение объяснялось именно с точки зрения теории теплорода.

Чтобы исключить возможность теории теплорода, нужно сформулировать вторую часть I начала термодинамики.

Для этого необходимо на основе утверждения Ia(Э) ввести понятия количества теплоты, полученного тепловой машиной, и работы, совершенной тепловой машиной, что и делается в параграфе 8. После этого постулируется следующее утверждение — о невозможности вечных двигателей первого рода.

**▲ Ib(Э)**: Пусть тепловая машина циклическом процессе совершила работу  $W \neq 0$ . Тогда полученное в этом процессе количество теплоты также отлично от нуля:  $Q \neq 0$ .

Это утверждение весьма нетривиально: даже Карно первоначально предполагал, что его знаменитая машина отдает холодильнику столько же тепла, сколько получает от нагревателя; он даже приводил аналогию между работой тепловой машины и работой водяного колеса, которое приводится в движение за счет перехода воды с более высокого уровня на более низкий; Карно считал, что и теплота, переходя от нагревателя к холодильнику через рабочее тело без потерь, совершает работу. И только впоследствии было установлено, что получаемое от нагревателя тепло передается холодильнику лишь частично; оставшаяся же часть переходит в работу.

В "теоретическом" подходе утверждения Ia(Э) и Ib(Э) являются следствием закона сохранения энергии.

Наконец, второе начало термодинамики формулируется как невозможность самопроизвольного перехода теплоты в работу (формулировка Томсона) или от более холодного тела к более горячему (формулировка Клаузиуса). Для определенности приведем формулировку Томсона — о невозможности вечных двигателей второго рода.

**▲ II(Э)**: Невозможен процесс, в котором положительная работа совершается за счет изменения состояния одной газовой системы с постоянным объемом и числом частиц при неизменном состоянии других термодинамических систем.

Как показывает утверждение II(Э), для работы тепловой машины нужен как "нагреватель", от которого тепло получается, так и "холодильник", которому тепло отдается; изготовить же тепловую машину, которая охлаждает нагреватель и всю теплоту переводит в работу ("вечный двигатель второго рода"), нельзя.



В "теоретическом" подходе утверждение II(Э) является следствием принципа максимума энтропии: процесс самопроизвольного перехода теплоты в работу (или самопроизвольного перехода тепла от более холодного тела к более горячему) сопровождался бы уменьшением энтропии.

Тем самым, отталкиваясь от "теоретического" подхода, можно достаточно просто обосновать исходные положения и начала "эмпирического" подхода. Обратное же построение равновесной термодинамики — весьма нетривиально. Даже ввести в теорию понятия внутренней энергии, абсолютной температуры и энтропии (и перейти к решению конкретных задач) в эмпирическом подходе очень непросто; кроме того, для развития теории приходится делать "мелкие" и "малозначительные" не всегда явно формулируемые допущения, которые вполне могут для каких-то систем оказаться существенными.

Таким образом, "теоретический" и "эмпирический" подходы в известной степени дополняют друг друга. Именно рассуждения эмпирического подхода дают способ "измерения" внутренней энергии и энтропии физических систем и показывают, обобщениями каких опытных фактов являются закон сохранения энергии и принцип максимума энтропии. Особо отметим, что вечные двигатели первого и второго рода пытались сконструировать на протяжении многих веков; но никому так и не удалось добиться успеха. Поэтому невозможность вечных двигателей — опытный факт, установленный с высокой степенью достоверности. Успешное же использование на практике понятия эмпирической температуры и калорических понятий на протяжении долгого времени также не оставляют сомнений в достоверности утверждений 0 (Э) и Ia (Э).

В то же время, "теоретическая" формулировка позволяет сразу перейти к решению конкретных задач.

Отметим также, что именно закон сохранения энергии и принцип максимума энтропии могут быть объяснены с позиций более глубокой теории — статистической физики, являющейся микроскопической теорией систем большого числа частиц. При этом статическое обоснование как закона сохранения энергии, так и принципа максимума энтропии нетривиально.

Проблема в обосновании закона сохранения энергии заключается, конечно, не в том, чтобы показать, что энергия при любых процессах сохраняется — это очевидно вытекает из механики, — а в том, чтобы ввести внутреннюю энергию как однозначную функцию термодинамического состояния системы. Ведь в статистической физике энергия некоторого объема является случайной величиной, хотя бы потому, что молекулы постоянно проникают сквозь стенки объема; в термодинамике же внутренняя энергия любой подсистемы — величина детерминированная. Разрешение данного парадокса заключается в том, что относительная флуктуация энергии системы из *большого* числа частиц мала, и ей можно пренебречь.

Статистический смысл принципа максимума энтропии заключается в том, что состояние с максимальной энтропией является наиболее вероятным состоянием равновесной статистической системы. Обоснование тезиса о том, что вероятность оказаться в других состояниях исчезающе мала, осуществляется так же, как и обоснование малости флуктуации энергии системы.

Таким образом, смысл закона сохранения энергии и принципа максимума энтропии наиболее ярко проявляется, если эти принципы рассматривать в совокупности, а не по отдельности.

Помимо первого и второго начала термодинамики, известно также и третье начало термодинамики. В "теоретическом" подходе оно накладывает определенные ограничения на энтропию термодинамической системы. Оданко его мы пока рассматривать не будем.

Его обоснование с позиций равновесной статистической физики достаточно проблематично; в частности, для классических статистических систем оно несправедливо. Непросто сформулировать и опытные факты, обобщением которых является третье начало. Обычно эмпирический аналог третьего начала формулируется как невозможность достичь абсолютного нуля; однако полной эквивалентности этого утверждения и третьего начала нет.

Отметим также, что третье начало справедливо только в области вблизи абсолютного нуля и, следовательно, не носит такого всеобщего характера, как первые два начала термодинамики.

Начнем более подробное обсуждение с "теоретического" подхода, приводящего сразу к решению задач. "Эмпирический" подход рассматривается в параграфе 8.

#### △ Конец семинара 1

- *Возможное задание на дом: не предусмотрено*

---

#### △ Начало семинара 2

## §2 Построение термодинамики на основе принципов сохранения энергии и максимума энтропии (на примере газовых систем)

*Этот параграф можно начать разбирать и на семинаре 1, если останется время*

Покажем на примере газовых систем, как строится равновесная термодинамика в ”теоретическом” подходе.

Специфика газовых систем заключается в том, что их состояние описывается набором из трех параметров (например, давления, объема, числа частиц  $(p, V, N)$ ). Поскольку по первому началу I(T) внутренняя энергия  $\mathcal{E}$  однозначно связана с термодинамическим состоянием, можно заменить один их параметров (например, давление) на  $\mathcal{E}$ . Будем поэтому предполагать, что состояние газовой системы однозначно описывается параметрами  $(\mathcal{E}, V, N)$ . При этом к газовым системам мы относим также жидкости и твердые тела (если можно пренебречь анизотропностью).

Все термодинамические свойства конкретной газовой системы  $X$  определяются по второму началу II(T) заданием энтропии как однозначной функции вида системы и ее состояния

$$S = S(\mathcal{E}, V, N|X).$$

Задать энтропию газовой системы — все равно, что задать гамильтониан механической системы; ставить вопрос об обосновании <sup>3</sup> явного вида зависимости  $S(\mathcal{E}, V, N)$  для конкретного вида газа  $X$  методами равновесной термодинамики — все равно, что пытаться обосновать закон всемирного тяготения из других аксиом механики. Обосновать зависимость  $S(\mathcal{E}, V, N)$  можно только методами более мощной теории — равновесной статистической физики.

**■ ПРИМЕР 1:** Классическим идеальным газом называется система с зависимостью  $S(\mathcal{E}, V, N)$  вида

$$S(\mathcal{E}, V, N) = N c_v \ln \left( \frac{\mathcal{E}}{N} - \varepsilon_0 \right) + N \ln \frac{V}{N} + N \bar{s}_0, \quad [a1g] \quad (I.2.1)$$

где  $c_v$ ,  $\varepsilon_0$  и  $\bar{s}_0$  — некоторые константы, характеризующие газ.

**■ ПРИМЕР 2:** Газом Ван-дер-Ваальса называется характеризующаяся параметрами  $c_v, a, b, \varepsilon_0, \bar{s}_0$  система с энтропией вида

$$S(\mathcal{E}, V, N) = N c_v \ln \left( \frac{\mathcal{E}}{N} + \frac{aN}{V} - \varepsilon_0 \right) + N \ln \left( \frac{V}{N} - b \right) + N \bar{s}_0. \quad [a2g] \quad (I.2.2)$$

Аналогично можно задавать и другие системы.

Обоснование утверждения о том, что система  $N$  частиц, взаимодействием между которыми можно пренебречь, и термодинамический классический идеальный газ, определенный по формуле (I.2.1—a1g), являются в действительности одним и тем же объектом, — это задача статистической физики, а не термодинамики.

Вопрос о том, характеризуются ли изучаемые на опыте газы с определенной точностью соотношением (I.2.1—a1g) или (I.2.2—a2g), требует извлечения следствий из формул (I.2.1—a1g) и (I.2.2—a2g), которые можно сравнить с экспериментом.

### 2.1 Некоторые задачи равновесной термодинамики

Как сказано во введении, ”теоретический” подход позволяет сразу же перейти к решению конкретных задач. Рассмотрим соответствующие примеры <sup>4</sup>.

<sup>3</sup>Понятно, что вместо гамильтониана механической системы можно задавать силы. Также и в термодинамике — вместо зависимости  $S(\mathcal{E}, V, N)$  можно задавать другие функции других переменных; но об этом речь впереди.

<sup>4</sup>Здесь рассматриваются только простейшие примеры. Более сложные задачи разбираются в [I2003], глава 1, параграф 1.3, п.3

### 2.1.1 Газовая система под поршнем. Выражение давления через производные энтропии

• **ЗАДАЧА I.1**: *Газовая система  $X$  из  $N$  частиц с известной зависимостью  $S(\mathcal{E}, V, N|X) \equiv S(\mathcal{E}, V, N)$  находится в цилиндре с площадью поперечного сечения  $\Sigma$  под поршнем (рис. I.1—fg1). На поршне стоит груз веса  $Mg$ . Полная энергия системы (сохраняется в силу I(T)) равна  $\mathcal{E}_0$ . Найти высоту поршня  $z$  в равновесном состоянии (получить уравнение на  $z$ ). Действием силы тяжести на газ можно пренебречь.*

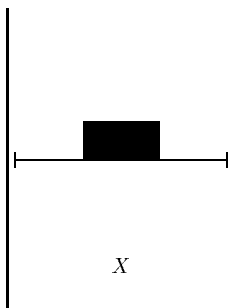


Рисунок I.1: fg1 ! Газ в цилиндре под поршнем с грузом.

□ **РЕШЕНИЕ** : Данная система имеет только одну "степень свободы". Действительно, обозначим высоту поршня через  $z$ . Тогда все остальные параметры однозначно выразятся через  $z$ : объем газа  $V = \Sigma z$ , потенциальная энергия груза в поле тяжести равна  $Mgz$ , внутренняя энергия газа равна  $\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 - Mgz$  по закону сохранения энергии I(T). По принципу максимума энтропии II(T) равновесное значение параметра  $z$  определяется из вариационного принципа на функцию от одной переменной  $z$ :

$$f(z) = S(\mathcal{E}_0 - Mgz, \Sigma z, N|X) \rightarrow \max.$$

Запишем условие максимума <sup>5</sup>  $f'(z) = 0$ . Применяя правило дифференцирования сложной функции, получим:

$$f'(z) = \frac{\partial S}{\partial \mathcal{E}}(\mathcal{E}_0 - Mgz, \Sigma z, N) \times (-Mg) + \frac{\partial S}{\partial V}(\mathcal{E}_0 - Mgz, \Sigma z, N) \times \Sigma.$$

Следовательно, равновесная высота поршня  $z$  определяется из уравнения

$$\frac{Mg}{\Sigma} = \frac{\frac{\partial S}{\partial V}(\bar{\mathcal{E}}, \bar{V}, N)}{\frac{\partial S}{\partial \mathcal{E}}(\bar{\mathcal{E}}, \bar{V}, N)}, \quad \mathcal{E} = \mathcal{E}_0 - Mgz, \quad V = \Sigma z. \quad [xs1] \quad (I.2.3)$$

▲ **ЗАМЕЧАНИЕ** : Условие равновесия (I.2.3—xs1) можно проинтерпретировать следующим образом. Левая часть условия представляет собой давление, оказываемое на поршень. В равновесном состоянии оно должно совпадать с давлением газа (именно с помощью системы на рис. I.1—fg1 как раз и измеряют давление газа на опыте). Поэтому из формулы (I.2.3—xs1) вытекает, что давление газа  $p$  связано с его состоянием  $(\mathcal{E}, V, N)$  следующим образом:

$$p = \frac{\frac{\partial S}{\partial V}(\mathcal{E}, V, N)}{\frac{\partial S}{\partial \mathcal{E}}(\mathcal{E}, V, N)}. \quad [xs2] \quad (I.2.4)$$

• **ЗАДАЧА I.2**: *Найти зависимость  $p(\mathcal{E}, V, N)$  для идеального газа, с зависимостью  $S(\mathcal{E}, V, N)$  вида (I.2.1—a1g).*

<sup>5</sup>Здесь исследуются только следствия экстремальности энтропии. Тот факт, что данный экстремум является именно максимумом, приводит к *условиям термодинамической устойчивости* — дополнительным требованиям на зависимость  $S(\mathcal{E}, V, N)$ , которые рассматриваются ниже в параграфе 6. Как показано в [I2003](глава 1, параграф 1.3, пункт 3), из условий термодинамической устойчивости для ряда задач термодинамики (в том числе и для рассматриваемых здесь) можно получить, что экстремальная точка энтропии единственная и соответствует максимуму.

□ РЕШЕНИЕ : Используя правило дифференцирования сложной функции, находим производные выражения (I.2.1—alg) по  $V$  и  $\mathcal{E}$ :

$$\frac{\partial S}{\partial \mathcal{E}} = \frac{N c_v}{\mathcal{E}/N - \varepsilon_0} \times \frac{1}{N} = \frac{N c_v}{\mathcal{E} - N \varepsilon_0}; \quad \frac{\partial S}{\partial V} = N \frac{1}{V/N} \times \frac{1}{N} = \frac{N}{V}. \quad [xs2a] \quad (I.2.5)$$

Подставляя (I.2.5—xs2a) в (I.2.4—xs2), находим:

$$p = \frac{\mathcal{E} - N \varepsilon_0}{c_v V}. \quad [xs2b] \quad (I.2.6)$$

### 2.1.2 Теплообмен газовых систем. Выражение температуры через производные энтропии

• ЗАДАЧА I.3: z23! Две газовые системы  $X_1$  и  $X_2$  из  $N_1$  и  $N_2$  частиц находятся в объемах  $V_1$  и  $V_2$  с жесткими стенками. Они обмениваются теплом друг с другом (рис. I.2—fg2). Полная энергия системы (сохраняющаяся ввиду I(T)) равна  $\mathcal{E}_0$ . Получить уравнение для определения равновесных состояний газовых систем. Зависимости  $S(\mathcal{E}_1, V_1, N_1|X_1) \equiv S_1(\mathcal{E}_1, V_1, N_1)$  и  $S(\mathcal{E}_2, V_2, N_2|X_2) \equiv S_2(\mathcal{E}_2, V_2, N_2)$  заданы.

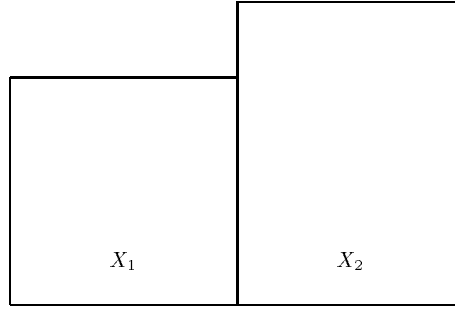


Рисунок I.2: fg2 ! Две газовые системы, обменивающиеся теплом.

□ РЕШЕНИЕ : Данная система также имеет только одну ”степень свободы”. Тот факт, что подсистемы  $X_1$  и  $X_2$  обмениваются теплом друг с другом, означает, что энергия может перераспределяться между подсистемами. Обозначим энергию первой подсистемы через  $\mathcal{E}_1$ . Тогда энергия второй подсистемы по закону сохранения энергии будет равна  $\mathcal{E}_2 = \mathcal{E}_0 - \mathcal{E}_1$ . Из принципа максимума энтропии П(Т) вытекает, что установившееся значение  $\bar{\mathcal{E}}_1$  определяется из соотношения

$$f(\mathcal{E}_1) = S_1(\mathcal{E}_1, V_1, N_1) + S_2(\mathcal{E}_0 - \mathcal{E}_1, V_2, N_2) \rightarrow \max.$$

Запишем условие экстремума  $f'(\mathcal{E}_1) = 0$ . Применяя правило дифференцирования сложной функции, получим:

$$f'(\mathcal{E}_1) = \frac{\partial S_1}{\partial \mathcal{E}_1}(\mathcal{E}_1, V_1, N_1) + \frac{\partial S_2}{\partial \mathcal{E}_2}(\mathcal{E}_0 - \mathcal{E}_1, V_2, N_2) \times (-1) = 0.$$

Следовательно, равновесное значение энергии первой подсистемы  $\mathcal{E}_1$  определяется из уравнения:

$$\frac{\partial S_1}{\partial \mathcal{E}_1}(\mathcal{E}_1, V_1, N_1) = \frac{\partial S_2}{\partial \mathcal{E}_2}(\mathcal{E}_2, V_2, N_2), \quad \mathcal{E}_2 = \mathcal{E}_0 - \mathcal{E}_1. \quad [xs3] \quad (I.2.7)$$

▲ ЗАМЕЧАНИЕ : Как вытекает из формулы (I.2.7—xs3), две газовые системы  $X_1$  и  $X_2$  находятся в состоянии теплового равновесия друг с другом тогда и только тогда, когда у них совпадают величины  $\frac{\partial S}{\partial \mathcal{E}}(\mathcal{E}, V, N)$ . Поэтому принцип термодинамической транзитивности является следствием начал I(T) и П(T), а в качестве эмпирической температуры можно выбрать любую функцию от  $\frac{\partial S}{\partial \mathcal{E}}$ :

$$T(\mathcal{E}, V, N|X) = \tau \left\{ \frac{\partial S}{\partial \mathcal{E}}(\mathcal{E}, V, N|X) \right\}, \quad [xs4] \quad (I.2.8)$$

где  $\tau$  – одна и та же функция для всех газов.

• ЗАДАЧА I.4: z24! Записать условие теплового равновесия (I.2.7—xs3) для двух идеальных газов; выразите его через параметры  $(p_i, V_i, N_i)$ .

□ РЕШЕНИЕ: Воспользуемся результатом (I.2.5—xs2a) для производной энтропии идеального газа (I.2.1—alg) по энергии, а также соотношением (I.2.6—xs2b):

$$\frac{\partial S}{\partial \mathcal{E}} = \frac{N c_v}{\mathcal{E} - N \varepsilon_0} = \frac{N}{pV}.$$

Подставляя полученную формулу в условие теплового равновесия (I.2.7—xs3), приведем его для идеальных газов к виду

$$\frac{N_1}{p_1 V_1} = \frac{N_2}{p_2 V_2}.$$

▲ ЗАМЕЧАНИЕ: В качестве эмпирической температуры для идеального газа можно выбирать любую взаимно однозначную функцию, зависящую от  $\frac{N}{pV}$ :  $T = \tau(\frac{N}{pV})$ . Однако исторически сложилось, что абсолютная температура по Кельвину (если измерять ее в энергетических единицах) совпадает с величиной  $pV/N$  для идеального газа. При таком выборе шкалы температур функция  $\tau$  равна

$$\tau(\beta) = \beta^{-1}.$$

Поскольку она должна быть одной и той же для всех видов термодинамических систем, в общем случае абсолютная температура  $\theta$  также зависит от термодинамического состояния  $(\mathcal{E}, V, N)$  и вида термодинамической системы  $X$  согласно (I.2.8—xs4) как

$$\theta(\mathcal{E}, V, N|X) = \left[ \frac{\partial S}{\partial \mathcal{E}}(\mathcal{E}, V, N|X) \right]^{-1}. \quad [xs5] \quad (I.2.9)$$

▲ ЗАМЕЧАНИЕ: Полученные формулы (I.2.4—xs2) и (I.2.9—xs5) можно записать и в более компактном виде. Действительно, из них следует:

$$\frac{\partial S}{\partial \mathcal{E}} = \frac{1}{\theta}; \quad \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{p}{\theta}. \quad [xs5a] \quad (I.2.10)$$

Рассмотрим дифференциал энтропии для системы с постоянным числом частиц  $N = const$  и подставим в него соотношения (I.2.10—xs5a):

$$dS = \frac{\partial S}{\partial \mathcal{E}} d\mathcal{E} + \frac{\partial S}{\partial V} dV = \frac{1}{\theta} d\mathcal{E} + \frac{p}{\theta} dV.$$

Отсюда

$$dS = \frac{1}{\theta} (d\mathcal{E} + p dV), \quad N = const. \quad [xs6] \quad (I.2.11)$$

Соотношение (I.2.11—xs6) называется основным уравнением равновесной термодинамики для систем с постоянным числом частиц. Подчеркнем, что оно не может в принципе нести какое-либо новое физическое содержание по сравнению с условиями (I.2.4—xs2) и (I.2.9—xs5).

Если бы вместо абсолютной шкалы температур использовалась какая-либо другая, параметр  $1/\theta$  в (I.2.11—xs6) заменился бы на другую функцию температуры.

• ЗАДАЧА I.5: z25! <sup>6</sup> Рассчитать зависимости  $\mathcal{E}(\theta, V, N)$  и  $p(\theta, V, N)$  для газа Ван-дер-Ваальса, с зависимостью энтропии  $S(\mathcal{E}, V, N)$  вида (I.2.2—a2g).

<sup>6</sup>При нехватке времени задачу I.5—z25 можно опустить

□ РЕШЕНИЕ : Дифференцируя соотношение (I.2.2—a2g) по правилу дифференцирования сложной функции, получаем:

$$\frac{\partial S}{\partial \mathcal{E}} = \frac{Nc_v}{\frac{\mathcal{E}}{N} + \frac{aN}{V} - \varepsilon_0} \frac{1}{N}; \quad \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{Nc_v}{\frac{\mathcal{E}}{N} + \frac{aN}{V} - \varepsilon_0} \times \left( -\frac{aN}{V^2} \right) + \frac{N}{\frac{V}{N} - b} \times \frac{1}{N}.$$

Из формул (I.2.10—xs5a) получим:

$$\frac{1}{\theta} = \frac{c_v}{\frac{\mathcal{E}}{N} + \frac{aN}{V} - \varepsilon_0}, \quad \frac{p}{\theta} = \frac{c_v}{\frac{\mathcal{E}}{N} + \frac{aN}{V} - \varepsilon_0} \times \left( -\frac{aN^2}{V^2} \right) + \frac{1}{\frac{V}{N} - b} = -\frac{aN^2}{\theta V^2} + \frac{1}{\frac{V}{N} - b}.$$

или

$$\mathcal{E} = N \left( \varepsilon_0 - \frac{aN}{V} + c_v \theta \right); \quad p = \frac{\theta}{V/N - b} - \frac{aN^2}{V^2}.$$

## 2.2 Использование принципа термодинамической аддитивности

В закон сохранения энергии I(T) и принципа максимума энтропии II(T) входят суммы внутренних энергий и энтропий термодинамических систем. Чтобы данные принципы были корректны, внутренняя энергия и энтропия не должны зависеть от способа расчета: систему можно разделить на  $\lambda$  частей, найти внутреннюю энергию и энтропию каждой части и просуммировать результаты — должны получиться внутренняя энергия и энтропия всей системы. Приходим, таким образом, к *принципу термодинамической аддитивности*.

▲: При увеличении термодинамической системы в  $\lambda$  раз внутренняя энергия и энтропия также увеличиваются в  $\lambda$  раз.

Применительно к газовым системам, принцип термодинамической аддитивности можно записать в виде формулы:

$$S(\lambda \mathcal{E}, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(\mathcal{E}, V, N). \quad [xs8] \quad (I.2.12)$$

Исследуем следствия принципа термодинамической аддитивности. Введем в рассмотрение удельные величины

$$s = \frac{S}{N}, \quad v = \frac{V}{N}, \quad \varepsilon = \frac{\mathcal{E}}{N}.$$

При этом  $s$  называется удельной энтропией,  $v$  — удельным объемом,  $\varepsilon$  — удельной внутренней энергией. Выразим  $s$  через  $\varepsilon, v, N$ . Тогда при увеличении системы в  $\lambda$  раз  $s, \varepsilon, v$  останутся неизменными, а  $N$  увеличится в  $\lambda$  раз; следовательно,  $s(\varepsilon, v, \lambda N) = s(\varepsilon, v, N)$ ; поэтому  $s$  является однозначной функцией  $\varepsilon, v$ :

$$s = s(\varepsilon, v).$$

Таким образом,

$$S(\mathcal{E}, V, N) = N s(\varepsilon, v) = N S\left(\frac{\mathcal{E}}{N}, \frac{V}{N}\right). \quad [xs9] \quad (I.2.13)$$

Формула (I.2.13—xs9) является важным следствием принципа термодинамической аддитивности.

Очевидно, что идеальный газ и газ Ван-дер-Ваальса (формулы (I.2.1—a1g) и (I.2.2—a2g) для полной энтропии) удовлетворяют принципу термодинамической аддитивности (I.2.13—xs9); для этих систем

$$s(\varepsilon, v) = c_v \ln(\varepsilon - \varepsilon_0) + \ln v + \overline{s}_0, \quad s(\varepsilon, v) = c_v \ln\left(\varepsilon + \frac{a}{v} - \varepsilon_0\right) + \ln(v - b) + \overline{s}_0$$

соответственно.

● ЗАДАЧА I.6: z26! Записать аналог формулы (I.2.11—xs6) для удельной энтропии; обобщить (I.2.11—xs6) на случай переменного числа частиц  $N \neq const$ .

□ РЕШЕНИЕ : Выразим производные  $\frac{\partial S}{\partial \mathcal{E}}, \frac{\partial S}{\partial V}, \frac{\partial S}{\partial N}$  через  $\frac{\partial s}{\partial \varepsilon}$  и  $\frac{\partial s}{\partial v}$ . По правилу дифференцирования сложной функции получим:

$$\frac{\partial S}{\partial \mathcal{E}} = N \frac{\partial s}{\partial \varepsilon} \times \frac{1}{N} = \frac{\partial s}{\partial \varepsilon}; \quad \frac{\partial S}{\partial V} = N \frac{\partial s}{\partial v} \times \frac{1}{N} = \frac{\partial s}{\partial v};$$

$$\frac{\partial S}{\partial N} = s + N \frac{\partial s}{\partial \varepsilon} \times \frac{\partial}{\partial N}(\mathcal{E}/N) + N \frac{\partial s}{\partial v} \times \frac{\partial}{\partial N}(V/N) = s - \varepsilon \frac{\partial s}{\partial \varepsilon} - v \frac{\partial s}{\partial v}.$$

Учитывая соотношения (I.2.10—xs5a), получим

$$\frac{\partial s}{\partial \varepsilon} = \frac{1}{\theta}; \quad \frac{\partial s}{\partial v} = \frac{p}{\theta}; \quad \frac{\partial S}{\partial N} = s - \frac{\varepsilon}{\theta} - \frac{pv}{\theta}. \quad [xs9a] \quad (I.2.14)$$

Аналог уравнения (I.2.11—xs6) для удельной энтропии запишется как

$$ds = \frac{\partial s}{\partial \varepsilon} d\varepsilon + \frac{\partial s}{\partial v} dv = \frac{1}{\theta} d\varepsilon + \frac{p}{\theta} dv.$$

Следовательно,

$$ds = \frac{1}{\theta} [d\varepsilon + pdv]. \quad [xs10] \quad (I.2.15)$$

Для обобщения уравнения (I.2.11—xs6) на случай переменного числа частиц введем обозначение:

$$\mu \equiv \varepsilon + pv - \theta s. \quad [xs11] \quad (I.2.16)$$

Назовем величину (I.2.16—xs11) *химическим потенциалом* газовой системы. Тогда в новых обозначениях

$$\frac{\partial S}{\partial N} = -\frac{\mu}{\theta}. \quad [xs11a] \quad (I.2.17)$$

Учитывая (I.2.17—xs11a) и (I.2.10—xs5a), для дифференциала энтропии  $S(\mathcal{E}, V, N)$  получим:

$$dS = \frac{\partial S}{\partial \mathcal{E}} d\mathcal{E} + \frac{\partial S}{\partial V} dV + \frac{\partial S}{\partial N} dN = \frac{1}{\theta} d\mathcal{E} + \frac{p}{\theta} dV - \frac{\mu}{\theta} dN,$$

или

$$dS = \frac{1}{\theta} [d\mathcal{E} + pdV - \mu dN]. \quad [xs12] \quad (I.2.18)$$

Соотношение (I.2.15—xs10) называется основным уравнением равновесной термодинамики для удельных величин, (I.2.18—xs12) — основным уравнением равновесной термодинамики для систем с переменным числом частиц. Отметим, что эти соотношения также не несут в себе нового физического содержания по сравнению с полученными ранее формулами (I.2.4—xs2), (I.2.9—xs5) и принципом термодинамической аддитивности.

### §3 Способы задания термодинамических газовых систем

*Параграф §3 крайне желательно начать на семинаре 2, чтобы задать на дом несколько задач — иначе в дальнейшем студентов придется очень сильно перегружать домашними заданиями.*

Как показано в предыдущем параграфе, зная зависимость  $s = s(\varepsilon, v)$  для некоторой термодинамической газовой системы  $X$ , можно с помощью принципов сохранения энергии и максимума энтропии исследовать любые равновесные термодинамические свойства данной системы. Тем самым зависимость  $s = s(\varepsilon, v)$  полностью задает термодинамическую газовую систему.

Однако для большинства реалистичных систем зависимость  $s = s(\varepsilon, v)$  не выражается в элементарных функциях. Кроме того, ее затруднительно извлечь непосредственно из опыта. Возникает вопрос, нельзя ли задать термодинамическую систему с помощью каких-либо других зависимостей.

Известно, что в механике системы можно задавать различными способами: с помощью как гамильтониана, так и лагранжиана, а также явного задания сил. Можно ожидать, что и термодинамические системы удастся задать столь же различными способами.

Способы задания термодинамических систем можно разделить на две категории:

- ★ задание термодинамической системы с помощью термодинамического потенциала (характеристической функции) — одной функции, которая однозначно определяет все термодинамические свойства системы (пример:  $s = s(\varepsilon, v)$ ); при этом данная функция обычно на опыте непосредственно не измеряется, но может быть рассчитана методами статистической физики;

- ★ задание термодинамической системы с помощью уравнений состояния, которые берутся непосредственно из опыта (пример: зависимости давления и теплоемкостей от температуры и удельного объема).

Подобно теоретическому и эмпирическому подходу к построению самой равновесной термодинамики, метод термодинамических потенциалов и метод уравнений состояния дополняют друг друга: метод термодинамических потенциалов более экономичен, позволяет обходиться меньшим числом функций, учитывает связь термодинамики и статистической физики. Метод уравнений состояния работает с большим числом функций, но обязательно таких, которые измеримы непосредственно из опыта.

Полезно изучить как можно больше способов задания термодинамических систем. Действительно, получив впоследствии методами статистической физики некоторую связь термодинамических параметров конкретной системы, можно далее с помощью только термодинамических методов выводить их следствия, допуская прямую опытную проверку. Обратно, получив из опыта некоторые данные об уравнениях состояния, можно будет рассчитывать и другие термодинамические характеристики системы.

### 3.1 Метод термодинамических потенциалов (характеристических функций)

В случае, если функция  $A$ , зависящая от  $a_1, a_2, \dots$ , однозначно определяет термодинамическую систему, говорят, что величина  $A$  является *термодинамическим потенциалом (характеристической функцией)* в переменных  $a_1, a_2, \dots$ . Задание термодинамической системы с помощью термодинамического потенциала – наиболее “экономичный” способ, позволяющий обойтись лишь одной функцией.

В соответствии с вышеизложенным, удельная энтропия  $s$  является термодинамическим потенциалом в переменных  $\varepsilon, v$ . Рассмотрим другие примеры термодинамических потенциалов.

#### 3.1.1 Удельная свободная энергия как функция абсолютной температуры и удельного объема

Удельной свободной энергией называется величина

$$f = \varepsilon - \theta s. \quad [xt0] \quad (I.3.1)$$

Покажем, что удельная свободная энергия, рассматриваемая как функция абсолютной температуры и удельного объема  $f = f(\theta, v)$ , является термодинамическим потенциалом.

● ЗАДАЧА I.7: *Выразить  $p(\theta, v)$ ,  $\varepsilon(\theta, v)$ ,  $s(\theta, v)$  через  $f(\theta, v)$ .*

□ РЕШЕНИЕ : Воспользуемся основным уравнением равновесной термодинамики для удельных величин (I.2.15—xs10):

$$\theta ds = d\varepsilon + p dv.$$

Тогда

$$df = d\varepsilon - d(\theta s) = d\varepsilon - \theta ds - s d\theta = -s d\theta - p dv. \quad [xt1] \quad (I.3.2)$$

С другой стороны, если зависимость  $f = f(\theta, v)$  задана, то

$$df = \frac{\partial f}{\partial \theta} d\theta + \frac{\partial f}{\partial v} dv. \quad [xt2] \quad (I.3.3)$$

Сравнивая (I.3.2—xt1) и (I.3.3—xt2), получим соотношения:

$$\frac{\partial f}{\partial \theta} = -s; \quad \frac{\partial f}{\partial v} = -p. \quad [xt3] \quad (I.3.4)$$

Используя же определение удельной свободной энергии (I.3.1—xt0), получим формулу Гиббса-Гельмгольца для внутренней энергии

$$\varepsilon = f + \theta s = f - \theta \frac{\partial f}{\partial \theta}. \quad [xt4] \quad (I.3.5)$$



**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: Таким образом, зная  $f(\theta, v)$ , можно рассчитать зависимости  $p(\theta, v)$ ,  $\varepsilon(\theta, v)$ ,  $s(\theta, v)$ . Разрешая уравнение  $\varepsilon = \varepsilon(\theta, v)$  относительно  $\theta$ , можно найти зависимость  $\theta = \theta(\varepsilon, v)$  и отсюда — зависимость  $s$  от  $\varepsilon, v$ , которая однозначно определяет все термодинамические свойства системы. Следовательно,  $f(\theta, v)$  также однозначно определяет термодинамические свойства системы и является термодинамическим потенциалом.

**■ ПРИМЕР 1**: Альтернативное соотношению (1.2.2—а2g) определение газа Ван-дер-Ваальса в терминах свободной энергии следующее: газом Ван-дер-Ваальса называется термодинамическая газовая система с зависимостью  $f(\theta, v)$  вида

$$f(\theta, v) = \varepsilon_0 + c_v \theta - \frac{a}{v} - \theta(s_0 + \ln(v - b) + c_v \ln \theta). \quad [xt5] \quad (I.3.6)$$

Классическим идеальным газом называется газ Ван-дер-Ваальса при  $a = 0$ ,  $b = 0$ .

**● ЗАДАЧА I.8**: z32! Для системы с зависимостью  $f(\theta, v)$  вида (I.3.6—xt5) рассчитать  $p(\theta, v)$ ,  $s(\theta, v)$ ,  $\varepsilon(\theta, v)$ . Показать, что данная система совпадает с газом Ван-дер-Ваальса, определенным по формуле (I.2.2—а2g).

**□ РЕШЕНИЕ**: По формулам (I.3.4—xt3), (I.3.5—xt4) имеем:

$$\begin{aligned} -s &= \frac{\partial f}{\partial \theta} = c_v - (s_0 + \ln(v - b) + c_v \ln \theta) - \theta c_v \frac{1}{\theta} = -(s_0 + \ln(v - b) + c_v \ln \theta); \\ -p &= \frac{\partial f}{\partial v} = \frac{a}{v^2} - \theta \frac{1}{v - b}; \quad [xt5c] \end{aligned} \quad (I.3.7)$$

$$\varepsilon = f - \theta \frac{\partial f}{\partial \theta} = \varepsilon_0 + c_v \theta - \frac{a}{v} - \theta(s_0 + \ln(v - b) + c_v \ln \theta) + \theta(s_0 + \ln(v - b) + c_v \ln \theta) = \varepsilon_0 + c_v \theta - \frac{a}{v}$$

Следовательно,

$$s(\theta, v) = s_0 + \ln(v - b) + c_v \ln \theta; \quad p(\theta, v) = \frac{\theta}{v - b} - \frac{a}{v^2}; \quad \varepsilon(\theta, v) = \varepsilon_0 + c_v \theta - \frac{a}{v}. \quad [xt5a] \quad (I.3.8)$$

Из последнего соотношения находим

$$\theta = \frac{\varepsilon - \varepsilon_0 + a/v}{c_v};$$

подставляя в формулу для  $s(\theta, v)$ , получаем:

$$s(\varepsilon, v) = s_0 + \ln(v - b) + c_v \ln(\varepsilon - \varepsilon_0 + a/v) - c_v \ln c_v.$$

При  $\bar{s}_0 = s_0 - c_v \ln c_v$  данная формула совпадает с (I.2.2—а2g).

**■ ПРИМЕР 2**: Для классического разреженного газа с короткодействием Майер предложил модель с зависимостью  $f(\theta, v)$  вида

$$f(\theta, v) = f_{ud}(\theta, v) - \frac{\theta}{2v} \int d\mathbf{r} (e^{-\Phi(|\mathbf{r}|)/\theta} - 1), \quad [xt6] \quad (I.3.9)$$

где  $\Phi(|\mathbf{r}|)$  — потенциальная энергия взаимодействия частиц, находящихся на расстоянии  $|\mathbf{r}|$  друг от друга, а  $f_{ud}(\theta, v)$  — удельная свободная энергия идеального газа

$$f_{ud}(\theta, v) = \varepsilon_0 + \frac{3}{2}\theta - \theta(s_0 + \ln v + \frac{3}{2}\ln \theta).$$

Майер обосновал формулу (I.3.9—xt6) методами равновесной статистической физики.

**● ЗАДАЧА I.9 НА ДОМ**: z33! <sup>7</sup> 1. Для модели Майера (I.3.9—xt6) рассчитать  $p(\theta, v)$  и  $\varepsilon(\theta, v)$ .

2. Для частного случая, когда

$$\begin{aligned} \Phi(r) &= +\infty, & r < r_0, \\ |\Phi(r)| &< \theta, & \Phi(r) < 0, & r > r_0, \end{aligned}$$

<sup>7</sup>Задачи на дом здесь сгруппированы по темам. Рекомендуется распределять их по семинарам таким образом, чтобы на каждом семинаре давать не более 5-6 задач на дом. При этом объемные задачи можно делить на более мелкие части.

(график зависимости  $\Phi(r)$  изображен на рис. I.3—fg3), показать, что для достаточно разреженного газа формулы для  $p(\theta, v)$  и  $\varepsilon(\theta, v)$  приближенно совпадают с аналогичными формулами для газа Ван-дер-Ваальса (I.3.8—xt5a), которые можно записать в виде

$$\varepsilon(\theta, v) = \varepsilon_0 + \frac{3}{2}\theta - \frac{a}{v}, \quad p(\theta, v) = \frac{\theta}{v-b} - \frac{a}{v^2} \simeq \frac{\theta}{v} + \frac{\theta b}{v^2} - \frac{a}{v^2}.$$

Выразить параметры  $a$  и  $b$  через потенциал межмолекулярного взаимодействия.

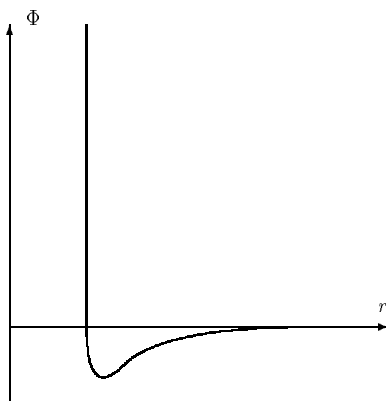


Рисунок I.3: fg3 ! График зависимости потенциала взаимодействия молекул  $\Phi$  от расстояния  $r$ .

**▲ ОТВЕТ** : Для  $p$  и  $\varepsilon$  получаются соотношения:

$$\varepsilon(\theta, v) = \varepsilon_0 + \frac{3}{2}\theta + \frac{1}{2v} \int d\mathbf{r} \Phi(r) e^{-\Phi(r)/\theta}; \quad p(\theta, v) = \frac{\theta}{v} - \frac{\theta}{2v^2} \int d\mathbf{r} (e^{-\Phi(r)/\theta} - 1). \quad [xt6b] \quad (I.3.10)$$

При этом параметры  $a$  и  $b$  следующие:

$$a = -\frac{1}{2} \int_{r_0}^{\infty} 4\pi r^2 dr \Phi(r), \quad b = \frac{1}{2} \int_0^{r_0} 4\pi r^2 dr.$$

□ УКАЗАНИЕ К РЕШЕНИЮ : <sup>8</sup> Для сравнения ответа (I.3.10—xt6b) с уравнением Ван-дер-Ваальса полезно воспользоваться соотношением

$$e^{-\Phi(r)/\theta} - 1 \simeq \begin{cases} -\Phi(r)/\theta; & r > r_0; \\ -1; & r < r_0. \end{cases}$$

**■ ПРИМЕР 3** : Развивая квантовую статистическую физику твердого тела, Эйнштейн предложил модель с зависимостью удельной свободной энергии твердого тела от абсолютной температуры и удельного объема вида

$$f(\theta, v) = \varepsilon_0(v) + 3\theta \ln(1 - e^{-\hbar\omega_E/\theta}), \quad [xt7] \quad (I.3.11)$$

где  $\hbar$  – постоянная Планка, параметр  $\omega_E$  называется частотой Эйнштейна, а  $\varepsilon_0(v)$  – удельная внутренняя энергия основного состояния твердого тела.

**■ ПРИМЕР 4** : Оказалось, что модель Эйнштейна плохо согласуется с опытом при низких температурах. Поэтому Дебай предложил другую, более сложную модель, в которой удельная свободная энергия зависит от  $\theta, v$  следующим образом:

$$f(\theta, v) = \varepsilon_0(v) + \theta v \int_0^{\omega_D} \frac{3\omega^2 d\omega}{2\pi^2 c^3} \ln(1 - e^{-\hbar\omega/\theta}), \quad [xt8] \quad (I.3.12)$$

<sup>8</sup>Ответы и указания к решению домашних задач рекомендуется обсуждать во внеурочное время (например, непосредственно по окончании семинара, перед началом, в перерыве)

где  $c$  – скорость звука в твердом теле,  $\omega_D$  – дебаевская частота, определяющаяся из условия

$$3 = v \int_0^{\omega_D} \frac{3\omega^2 d\omega}{2\pi^2 c^3}. \quad [xta0] \quad (I.3.13)$$

Обосновать модель Дебая можно с помощью методов статистической физики.

● **ЗАДАЧА I.10 НА ДОМ**: z34! Для моделей Эйнштейна и Дебая твердого тела (I.3.11—xt7), (I.3.12—xt8) рассчитать  $\varepsilon(\theta, v)$ .

▲ **ОТВЕТ**: Для модели Эйнштейна

$$\varepsilon(\theta, v) = \varepsilon_0(v) + 3\hbar\omega_E \cdot \frac{1}{e^{\hbar\omega_E/\theta} - 1}. \quad [xta1] \quad (I.3.14)$$

для модели Дебая

$$\varepsilon(\theta, v) = \varepsilon_0(v) + v \int_0^{\omega_D} \frac{3\omega^2 d\omega}{2\pi^2 c^3} \hbar\omega \frac{1}{e^{\hbar\omega/\theta} - 1}. \quad [xta2] \quad (I.3.15)$$

△ Конец семинара 2

● *Возможное задание на дом*: задачи I.9—z33, I.10—z34.

△ Начало семинара 3

### 3.1.2 Удельная энтропия как функция удельной энтальпии и давления

Оказывается, что удельная энтропия  $s$  является также термодинамическим потенциалом и в переменных  $h$  и  $p$ , где

$$h = \varepsilon + pv. \quad [xt7a] \quad (I.3.16)$$

Величина  $h$  называется удельной *энтальпией* системы. Ее физический смысл очень прост: если газовая система находится в цилиндре под поршнем в состоянии равновесия, то суммарная энергия газа  $\mathcal{E}$  и груза в поле тяжести  $pV$  как раз дает полную энтальпию  $Nh = \mathcal{E} + pV$ .

● **ЗАДАЧА I.11**: z35! Выразить  $v(h, p)$ ,  $\theta(h, p)$ ,  $\varepsilon(h, p)$  через  $s(h, p)$ .

□ **РЕШЕНИЕ**: Воспользуемся основным уравнением равновесной термодинамики для удельных величин (I.2.15—xs10):

$$ds = \frac{1}{\theta}[d\varepsilon + pdv].$$

Его можно преобразовать к виду

$$ds = \frac{1}{\theta}[d(\varepsilon + pv) - vdp] = \frac{1}{\theta}[dh - vdp]. \quad [xt8a] \quad (I.3.17)$$

С другой стороны, если зависимость  $s = s(h, p)$  задана, то

$$ds = \frac{\partial s}{\partial h}dh + \frac{\partial s}{\partial p}dp. \quad [xt9] \quad (I.3.18)$$

Сравнивая (I.3.17—xt8a) и (I.3.18—xt9), получим соотношения:

$$\frac{\partial s}{\partial h} = \frac{1}{\theta}; \quad \frac{\partial s}{\partial p} = -\frac{v}{\theta}. \quad [xt10] \quad (I.3.19)$$

Используя определение энтальпии (I.3.16—xt7a), отсюда можно рассчитать и  $\varepsilon(h, p)$ .

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: Таким образом, зная  $s(h, p)$ , можно рассчитать зависимости  $\theta(h, p)$ ,  $v(h, p)$ ,  $\varepsilon(h, p)$ . Разрешая систему уравнений

$$\varepsilon = \varepsilon(h, p), \quad v = v(h, p)$$

относительно  $h, p$ , находим зависимости  $h, p$  от  $\varepsilon, v$ , а значит, и зависимость  $s(\varepsilon, v)$ , которая однозначно определяет все термодинамические свойства системы. Таким образом, функция  $s(h, p)$  является термодинамическим потенциалом (характеристической функцией).<sup>9</sup>

### 3.1.3 Химический потенциал как функция абсолютной температуры и давления

Выше (формула (I.2.16—xs11)) было введено понятие химического потенциала

$$\mu \equiv \varepsilon + pv - \theta s = f + pv.$$

Покажем, что  $\mu(\theta, p)$  является термодинамическим потенциалом.

**● ЗАДАЧА I.12**: *z36!* Выразить  $v(\theta, p)$ ,  $s(\theta, p)$ ,  $f(\theta, p)$ ,  $h(\theta, p)$ ,  $\varepsilon(\theta, p)$  через  $\mu(\theta, p)$ .

**□ РЕШЕНИЕ**: Воспользуемся основным уравнением равновесной термодинамики для удельных величин (I.2.15—xs10):

$$\theta ds = d\varepsilon + p dv.$$

Тогда

$$d\mu = d\varepsilon - d(\theta s) + d(pv) = d\varepsilon - \theta ds + p dv - s d\theta + v dp = -s d\theta + v dp. \quad [xt11a] \quad (I.3.20)$$

С другой стороны, если зависимость  $\mu = \mu(\theta, p)$  задана, то

$$d\mu = \frac{\partial \mu}{\partial \theta} d\theta + \frac{\partial \mu}{\partial p} dp.$$

Отсюда получим:

$$\frac{\partial \mu}{\partial \theta} = -s; \quad \frac{\partial \mu}{\partial p} = v. \quad [xt11] \quad (I.3.21)$$

Используя же определения химического потенциала, свободной энергии и энтальпии, получим формулы Гиббса-Гельмгольца:

$$\begin{aligned} f = \mu - pv &= \mu - p \frac{\partial \mu}{\partial p}; & h = \mu + \theta s &= \mu - \theta \frac{\partial \mu}{\partial \theta}, \\ \varepsilon = \mu + \theta s - pv &= \mu - \theta \frac{\partial \mu}{\partial \theta} - p \frac{\partial \mu}{\partial p} \end{aligned} \quad [xt12] \quad (I.3.22)$$

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: Таким образом, зная  $\mu(\theta, p)$ , можно рассчитать зависимости  $\varepsilon(\theta, p)$ ,  $v(\theta, p)$ ,  $s(\theta, p)$ . Разрешая систему

$$\varepsilon = \varepsilon(\theta, p), \quad v = v(\theta, p)$$

относительно  $\theta, p$ , выразим  $\theta, p$  через  $\varepsilon, v$ ; отсюда найдем зависимость  $s(\varepsilon, v)$ , которая однозначно определяет все термодинамические свойства системы. Следовательно,  $\mu(\theta, p)$  также однозначно определяет термодинамические свойства системы и является термодинамическим потенциалом.

**■ ПРИМЕР**: Из (I.3.6—xt5) при  $a = 0, b = 0$  и (I.3.7—xt5c) получаем, что для классического идеального газа<sup>10</sup>

$$\mu(\theta, p) = f + pv = \varepsilon_0 + (c_v + 1)\theta - \theta(s_0 + c_v \ln \theta + \ln \frac{\theta}{p}). \quad [xt12c] \quad (I.3.23)$$

<sup>9</sup>В [I2003](глава 1, параграф 1.1, пункт 7,1) приведен пример задания идеального газа в данном подходе.

<sup>10</sup>Ниже (в домашнем задании) показано, как из (I.3.23—xt12c) найти термодинамические характеристики классического идеального газа по известной зависимости  $\mu(\theta, p)$ .

### 3.1.4 Давление как функция абсолютной температуры и химического потенциала

Вместо зависимости  $\mu = \mu(\theta, p)$  можно задавать зависимость  $p = p(\theta, \mu)$ , выразив давление  $p$  через параметры  $\theta, \mu$  из уравнения  $\mu(\theta, p) = \mu$ . Нет никакой разницы, какую из величин  $p, \theta, \mu$  выражать через две другие. Поэтому  $p(\theta, \mu)$  также будет являться термодинамическим потенциалом (характеристической функцией).

● **ЗАДАЧА I.13**: *з37! По известной зависимости  $p = p(\theta, \mu)$  рассчитать зависимости  $n = n(\theta, \mu)$ ,  $u = u(\theta, \mu)$  и  $\sigma = \sigma(\theta, \mu)$  концентрации  $n = 1/v$ , удельной энтропии  $\sigma = s/v$  и удельной внутренней энергии  $u = \varepsilon/v$  от  $\theta, \mu$ .*

□ **РЕШЕНИЕ** : Запишем уравнение (I.3.20—xt11a):

$$dp = \frac{1}{v}d\mu + \frac{s}{v}d\theta = nd\mu + \sigma d\theta.$$

Следовательно,

$$n = \frac{\partial p}{\partial \mu}, \quad \sigma = \frac{\partial p}{\partial \theta}. \quad [xt13] \quad (I.3.24)$$

Наконец,

$$u = \frac{\mu - pv + \theta s}{v} = \mu n + \theta \sigma - p = \mu \frac{\partial p}{\partial \mu} + \theta \frac{\partial p}{\partial \theta} - p.$$

■ **ПРИМЕР** : Из (I.3.23—xt12c) получаем, что для классического идеального газа <sup>11</sup>

$$p = A\theta^{c_v+1}e^{\frac{\mu-\varepsilon_0}{\theta}}, \quad A = const. \quad [xt12d] \quad (I.3.25)$$

### 3.1.5 Идеальные квантовые газы в равновесной термодинамике

*Этот пункт целиком состоит из домашних заданий и предназначен для самостоятельного изучения студентами*

■ **ПРИМЕР** : Идеальным ферми-газом называется газовая система с зависимостью  $p = p(\theta, \mu)$  вида

$$p(\theta, \mu) = \frac{\gamma\theta}{(2\pi\hbar)^3} \int d\mathbf{k} \ln\{1 + e^{-\frac{\varepsilon(\mathbf{k})}{\theta} + \frac{\mu}{\theta}}\}; \quad [iq1] \quad (I.3.26)$$

идеальным бозе-газом – газовая система с зависимостью  $p = p(\theta, \mu)$  вида

$$p(\theta, \mu) = -\frac{\gamma\theta}{(2\pi\hbar)^3} \int d\mathbf{k} \ln\{1 - e^{-\frac{\varepsilon(\mathbf{k})}{\theta} + \frac{\mu}{\theta}}\}. \quad [iq2] \quad (I.3.27)$$

В приведенных формулах  $\gamma$  – безразмерный параметр порядка единицы (имеет смысл числа проекций спина),  $\hbar$  – постоянная Планка, переменная интегрирования  $\mathbf{k}$  имеет смысл импульса частицы (он не обозначен обычной буквой  $\mathbf{p}$ , чтобы избежать путаницы с давлением), функция  $\varepsilon(\mathbf{k})$  имеет смысл энергии частицы с импульсом  $\mathbf{k}$  и равна

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \begin{cases} \frac{\mathbf{k}^2}{2m}; & \text{нерелятивистский случай;} \\ \sqrt{\mathbf{k}^2 c^2 + m^2 c^4} - mc^2, & \text{релятивистский случай;} \\ |\mathbf{k}|c, & \text{ультрарелятивистский случай.} \end{cases}$$

Используя методы статистической физики, можно установить, что системы, задаваемые термодинамическими соотношениями (I.3.26—iq1) и (I.3.27—iq2), и системы большого числа невзаимодействующих бозе- и ферми-частиц – в действительности один и тот же объект.

<sup>11</sup>Ниже (в домашнем задании) показано, как из (I.3.25—xt12d) найти термодинамические характеристики классического идеального газа по известной зависимости  $p(\theta, \mu)$ .

• ЗАДАЧА I.14 НА ДОМ: *z!q1!*<sup>12</sup> Для идеальных бозе- и ферми- газов рассчитать  $u(\theta, \mu)$ ,  $n(\theta, \mu)$ .

▲ ОТВЕТ:

$$n = \begin{cases} \frac{\gamma}{(2\pi\hbar)^3} \int \frac{d\mathbf{k}}{e^{\frac{\varepsilon(\mathbf{k})}{\theta} - \frac{\mu}{\theta}} - 1}; & Bose; \\ \frac{\gamma}{(2\pi\hbar)^3} \int \frac{d\mathbf{k}}{e^{\frac{\varepsilon(\mathbf{k})}{\theta} - \frac{\mu}{\theta}} + 1}; & Fermi; \end{cases} \quad u = \begin{cases} \frac{\gamma}{(2\pi\hbar)^3} \int \frac{d\mathbf{k}\varepsilon(\mathbf{k})}{e^{\frac{\varepsilon(\mathbf{k})}{\theta} - \frac{\mu}{\theta}} - 1}; & Bose; \\ \frac{\gamma}{(2\pi\hbar)^3} \int \frac{d\mathbf{k}\varepsilon(\mathbf{k})}{e^{\frac{\varepsilon(\mathbf{k})}{\theta} - \frac{\mu}{\theta}} + 1}. & Fermi; \end{cases} \quad [iq3] \quad (I.3.28)$$

• ЗАДАЧА I.15 НА ДОМ: *z!q2!* Показать, что для нерелятивистского случая справедливо соотношение  $p = \frac{1}{3}u$ , для ультрарелятивистского — соотношение  $p = \frac{2}{3}u$ .

□ УКАЗАНИЕ К РЕШЕНИЮ: Переходя в формулах (I.3.26—iq1), (I.3.27—iq2) к сферическим координатам, преобразуйте их к виду

$$p = \pm \frac{\gamma\theta}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty 4\pi k^2 dk \ln(1 \pm e^{-\frac{\varepsilon(\mathbf{k})}{\theta} + \frac{\mu}{\theta}}) = \pm \frac{\gamma\theta}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty d\left\{\frac{4}{3}\pi k^3\right\} \ln(1 \pm e^{-\frac{\varepsilon(\mathbf{k})}{\theta} + \frac{\mu}{\theta}}).$$

Интегрируя по частям, покажите, что

$$p = \mp \frac{\gamma\theta}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty \frac{4}{3}\pi k^2 \frac{d}{dk} \ln\{1 \pm e^{-\frac{\varepsilon(\mathbf{k})}{\theta} + \frac{\mu}{\theta}}\} dk = \frac{\gamma}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty \frac{4}{3}\pi k^2 dk \varepsilon'(k) \frac{1}{e^{-\frac{\varepsilon(\mathbf{k})}{\theta} + \frac{\mu}{\theta}} \pm 1}.$$

Эта формула связана формулой для  $u$  (I.3.28—iq3).

Исследуем более подробно нерелятивистский квантовый газ.

Рассмотрим идеальный квантовый газ в предельном случае  $e^{\mu/\theta} \ll 1$  (невыврожденный случай). Тогда, используя формулу  $\ln(1+z) \simeq z$ , приведем (I.3.26—iq1) и (I.3.27—iq2) к виду

$$p(\theta, \mu) \simeq \frac{\gamma\theta}{(2\pi\hbar)^3} \int d\mathbf{k} e^{-\frac{\mathbf{k}^2}{2m\theta} + \frac{\mu}{\theta}}. \quad [iq4] \quad (I.3.29)$$

• ЗАДАЧА I.16 НА ДОМ: *z!q3!* Рассчитать интеграл (I.3.29—iq4). Выразить  $\mu$  через  $\theta, p$ . Найти  $v(\theta, p)$ ,  $h(\theta, p)$ ,  $\varepsilon(\theta, v)$ . Выразить условие  $e^{\mu/\theta} \ll 1$  в переменных  $(\theta, p)$  и  $(\theta, v)$ .

▲ ОТВЕТ: В рассматриваемом приближении

$$p(\theta, \mu) \simeq \frac{\gamma\theta}{(2\pi\hbar)^3} (2\pi m\theta)^{3/2} e^{\mu/\theta}.$$

Отсюда

$$\mu = \theta \ln \left\{ \frac{p(2\pi\hbar)^3}{\gamma\theta(2\pi m\theta)^{3/2}} \right\}.$$

Формулы для  $v(\theta, p)$ ,  $h(\theta, p)$ ,  $\varepsilon(\theta, v)$  такие же, как и в случае классического идеального газа:

$$v = \frac{\theta}{p}; \quad h = \frac{5}{2}\theta; \quad \varepsilon = \frac{3}{2}\theta. \quad [iq4a] \quad (I.3.30)$$

Условие  $e^{\mu/\theta} \ll 1$  можно представить в любой из форм

$$\frac{m^{3/2}\theta^{5/2}}{\hbar^3 p} \gg 1; \quad \frac{m^{3/2}\theta^{3/2}v}{\hbar^3} \gg 1.$$

<sup>12</sup> Домашние задания на эту тему надо распределять по нескольким семинарам, так как решение последующих задач требует понимания предыдущих (например, домашнее задание к семинару 3 - задача I.14—z!q1, к семинару 4 — задачи I.15—z!q2 и I.16—z!q3, к семинару 5 — задачи I.17—z!q4 и I.18—z!q5, к семинару 6 — задача I.19—z!q6)

Таким образом, для квантового газа с постоянным давлением или удельным объемом приближение невырожденного газа справедливо при достаточно высоких температурах.

□ УКАЗАНИЕ К РЕШЕНИЮ : Гауссовский интеграл

$$\int d\mathbf{k} e^{-\frac{\mathbf{k}^2}{2m\theta}}$$

представляется в виде произведения трех однократных интегралов

$$\int dk_x e^{-\frac{k_x^2}{2m\theta}} \int dk_y e^{-\frac{k_y^2}{2m\theta}} \int dk_z e^{-\frac{k_z^2}{2m\theta}},$$

каждый из которых вычисляется по формуле

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-\alpha x^2} = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}. \quad [iq5] \quad (I.3.31)$$

Формулу (I.3.31—iq5) можно обосновать следующим образом. Обозначим интеграл (I.3.31—iq5) через  $I$ . Тогда его квадрат равен

$$I^2 = \int_{\mathbf{R}^2} dx dy e^{-\alpha x^2 - \alpha y^2}.$$

Перейдем к полярным координатам  $x = r \cos \varphi$ ,  $y = r \sin \varphi$ . Тогда  $dx dy = r dr d\varphi$ , и

$$I^2 = \int_0^\infty r dr \int_0^{2\pi} d\varphi e^{-\alpha r^2} = 2\pi \int_0^\infty d[-\frac{1}{2\alpha} e^{-\alpha r^2}] = -\frac{\pi}{\alpha} e^{-\alpha r^2} \Big|_0^\infty = \frac{\pi}{\alpha}.$$

Удельный объем, энергию и энтальпию можно выразить через  $\theta, p$  по формулам (I.3.21—xt11), (I.3.22—xt12).

• ЗАДАЧА I.17 НА ДОМ :  $z i q_4!$  Рассчитать первые поправки к  $p(\theta, \mu)$  и (I.3.30—iq4a) по  $e^{\mu/\theta}$ .

▲ ОТВЕТ : Для давления имеем:

$$p(\theta, \mu) \simeq \frac{\gamma \theta}{(2\pi \hbar)^3} e^{\mu/\theta} (2\pi m \theta)^{3/2} \left\{ 1 + \frac{a}{2^{5/2}} e^{\mu/\theta} \right\}, \quad [iq6] \quad (I.3.32)$$

где  $a$  – параметр, определяющий тип статистики

$$a = \begin{cases} -1, & Fermi, \\ +1, & Bose. \end{cases}$$

Отсюда

$$v \simeq \frac{\theta}{p} - \frac{a}{2^{5/2}} \frac{(2\pi \hbar)^3}{\gamma (2\pi m \theta)^{3/2}}, \quad h \simeq \frac{5}{2} \theta - \frac{5}{2} \frac{a}{2^{5/2}} \frac{p (2\pi \hbar)^3}{\gamma (2\pi m \theta)^{3/2}}, \quad \varepsilon \simeq \frac{3}{2} \theta - \frac{3}{2} \frac{a}{2^{5/2}} \frac{(2\pi \hbar)^3}{\gamma (2\pi m)^{3/2} v \theta^{1/2}}.$$

□ УКАЗАНИЕ К РЕШЕНИЮ : Для расчета первой поправки можно воспользоваться формулой  $\ln\{1 \pm z\} \simeq \pm z - \frac{z^2}{2}$ . Уравнение (I.3.32—iq6) можно приближенно разрешить следующим образом: преобразовать его к виду

$$\mu = \theta \ln \left\{ \frac{p (2\pi \hbar)^3}{\gamma \theta (2\pi m \theta)^{3/2}} \right\} - \theta \ln \left\{ 1 + \frac{a}{2^{5/2}} e^{\mu/\theta} \right\} \simeq \theta \ln \left\{ \frac{p (2\pi \hbar)^3}{\gamma \theta (2\pi m \theta)^{3/2}} \right\} - \frac{a \theta}{2^{5/2}} e^{\mu/\theta},$$

решить методом итераций: в нулевом приближении

$$\mu \simeq \mu_0 = \theta \ln \left\{ \frac{p (2\pi \hbar)^3}{\gamma \theta (2\pi m \theta)^{3/2}} \right\};$$

в первом приближении

$$\mu \simeq \theta \ln \left\{ \frac{p (2\pi \hbar)^3}{\gamma \theta (2\pi m \theta)^{3/2}} \right\} - \frac{a \theta}{2^{5/2}} e^{\mu_0/\theta} \simeq \theta \ln \left\{ \frac{p (2\pi \hbar)^3}{\gamma \theta (2\pi m \theta)^{3/2}} \right\} - \frac{a}{2^{5/2}} \frac{p (2\pi \hbar)^3}{\gamma (2\pi m \theta)^{3/2}}.$$

Отсюда по формулам (I.3.21—xt11), (I.3.22—xt12) получите ответы на остальные вопросы.

Исследуем теперь случай сильно вырожденного ферми-газа, когда  $\theta \ll \mu$ .

**• ЗАДАЧА I.18 НА ДОМ:** *z1q5! При  $\theta = 0$  рассчитать  $n(\mu)$ ,  $u(\mu)$  и  $p(\mu)$ . Найти  $p(v)$ ,  $\varepsilon(v)$ ,  $\mu(v)$ . Записать условие  $\theta \ll \mu$  в переменных  $(\theta, v)$  и  $(\theta, p)$ .*

**▲ ОТВЕТ:**  $n, u, p$  выражаются через  $\mu$  при нулевой температуре так:

$$n = \frac{\gamma}{(2\pi\hbar)^3} \frac{4}{3} \pi (2m\mu)^{3/2} = \frac{5}{2} A \mu^{3/2}; \quad u = \frac{\gamma}{(2\pi\hbar)^3} \frac{4}{5} \pi \frac{1}{2m} (2m\mu)^{5/2} = \frac{3}{5} n \mu = \frac{3}{2} A \mu^{5/2}; \quad p = \frac{2}{3} u = \frac{2}{5} n \mu = A \mu^{5/2},$$

где

$$A = \frac{\gamma}{(2\pi\hbar)^3} \frac{8\pi}{15} (2m)^{3/2}.$$

Отсюда при  $\theta = 0$  находим:

$$p = \left(\frac{5}{2} A v\right)^{-2/3}, \quad \varepsilon = \frac{3}{5} \left(\frac{5}{2} A v\right)^{-2/3},$$

Условие  $\theta \ll \mu$  можно записать в виде

$$n \gg \frac{\gamma}{\hbar^3} (m\theta)^{3/2}; \quad p \gg \frac{\gamma}{\hbar^3} (m\theta)^{3/2} \theta.$$

Таким образом, приближение вырожденного газа применимо при достаточно низких температурах.

□ УКАЗАНИЕ К РЕШЕНИЮ : Воспользуйтесь тем, что при  $\theta = 0$  функция

$$\frac{1}{e^{\frac{\varepsilon(k)}{\theta} - \frac{\mu}{\theta}} + 1}$$

принимает вид ступеньки, обращаясь в единицу при  $\varepsilon(k) < \mu$  и в нуль при  $\varepsilon(k) > \mu$ :

$$\frac{1}{e^{\frac{\varepsilon(k)}{\theta} - \frac{\mu}{\theta}} + 1} \rightarrow_{\theta \rightarrow 0} \begin{cases} 1, & \varepsilon(k) < \mu; \\ 0, & \varepsilon(k) > \mu. \end{cases}$$

После этого перейдите в интегралах для  $n$  и  $u$  к сферическим координатам; воспользуйтесь результатом I.15—z1q2 для  $p$ .

**• ЗАДАЧА I.19 НА ДОМ:** *z1q6! При  $\theta \ll \mu$  исследовать зависимость  $\sigma(\theta, \mu)$ . Получить отсюда  $s(\theta, \mu)$ .*

**▲ ОТВЕТ:**

$$s \simeq \frac{3}{2} \frac{\theta}{\mu} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dx x^2 e^x}{(e^x + 1)^2} = \frac{\pi^2}{2} \frac{\theta}{\mu}. \quad [1q8x] \quad (I.3.33)$$

□ УКАЗАНИЕ К РЕШЕНИЮ : Воспользуйтесь формулой (I.3.24—xt13) с учетом результатов задачи I.15—z1q2:

$$\sigma = \frac{\partial p(\theta, \mu)}{\partial \theta} = \frac{2}{3} \frac{\partial u(\theta, \mu)}{\partial \theta}.$$

Перейдите в (I.3.28—1q3) к сферическим координатам и получите отсюда, что

$$\sigma = \frac{2}{3} \frac{\gamma}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty 4\pi k^2 dk \frac{k^2}{2m} \frac{e^{\frac{k^2}{2m\theta} - \frac{\mu}{\theta}}}{(e^{\frac{k^2}{2m\theta} - \frac{\mu}{\theta}} + 1)^2} \left( \frac{k^2}{2m\theta^2} - \frac{\mu}{\theta^2} \right).$$

Заменой  $\frac{k^2}{2m\theta} - \frac{\mu}{\theta} = x$  приведите интеграл к виду

$$\sigma = n_0 \int_{-\mu/\theta}^{+\infty} dx \left( 1 + \frac{\theta x}{\mu} \right)^{3/2} \frac{e^x x}{(e^x + 1)^2},$$



где  $n_0$  — концентрация частиц при  $\theta = 0$ . Замените нижний предел интегрирования  $-\mu/\theta \rightarrow -\infty$  (покажите, что погрешность при этом мала экспоненциально!), воспользуйтесь формулой  $(1 + \frac{\theta x}{\mu})^{3/2} \simeq 1 + \frac{3}{2} \frac{\theta x}{\mu}$  и получите ответ.

Интеграл

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^x x^2 dx}{(e^x + 1)^2}.$$

выражается через вторую производную по параметру  $\alpha$  от другого интеграла

$$I_\alpha = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^x e^{\alpha x} dx}{(e^x + 1)^2} = \int_0^\infty \frac{\xi^\alpha d\xi}{(\xi + 1)^2},$$

здесь сделана замена  $e^x = \xi$ . Для вычисления интеграла  $I_\alpha$  рассмотрите выражение вида

$$J_\alpha = \oint_C \frac{dz z^\alpha}{(1+z)^2}, \quad [res17] \quad (I.3.34)$$

где контур  $C$  изображен на рис. I.4—fg4. Покажите, что интегралы по малой и большой окружностям стремятся к нулю и

$$J_\alpha = \int_0^\infty \frac{dx x^{\alpha-1}}{1+x} - \int_0^\infty \frac{dx (xe^{2\pi i})^{\alpha-1}}{1+x} = (1 - e^{2\pi i \alpha}) I_\alpha. \quad [res18] \quad (I.3.35)$$

Рассчитайте интеграл (I.3.34—res17) по теории вычетов.<sup>13</sup> Подынтегральное выражение имеет особенность в точке  $z_0 = -1$ ; следовательно, контур интегрирования можно стянуть в малую окружность, обходящую особую точку. Воспользуйтесь следующей формулой для интеграла по бесконечно малой окружности вокруг особенности  $z_0$ :

$$\oint \frac{dz f(z)}{(z - z_0)^2} = 2\pi i f'(z_0)$$

(обоснуйте ее сначала для линейной функции  $f$ , затем распространите на общий случай!). Тогда

$$J_\alpha = -2\pi i e^{\pi i \alpha} \alpha. \quad [res19] \quad (I.3.36)$$

Сравнивая формулы (I.3.35—res18) и (I.3.36—res19), получите соотношение

$$I_\alpha = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^x e^{\alpha x} dx}{(e^x + 1)^2} = \frac{\pi \alpha}{\sin \pi \alpha}. \quad [res22] \quad (I.3.37)$$

Раскладывая (I.3.37—res22) в ряд по  $\alpha$ , приравнявая коэффициент при  $\alpha^2$ , покажите, что

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^x x^2 dx}{(e^x + 1)^2} = \frac{\pi^2}{3}.$$

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: Аналогично можно рассчитать<sup>14</sup> и первые поправки к  $n(\theta, \mu)$ ,  $u(\theta, \mu)$  при  $\theta \ll \mu$ . Ниже эти поправки получаются из результатов задачи I.19—ziq6 методами термодинамики.

### 3.1.6 Некоторые выводы

Список изученных термодинамических потенциалов и формул для выражения через них других термодинамических характеристик представлен в таблице I.3—t1-3.

### 3.1.7 Величины, не являющиеся термодинамическими потенциалами. Роль граничных условий.

Из изложенного могло сложиться впечатление, что любая величина, зависящая от любых переменных, является термодинамическим потенциалом. Конечно, это не так. Приведем простейший контрпример.

<sup>13</sup>Полезно повторить теорию вычетов. В [I2003](приложение А, параграф 2) приводятся соответствующие краткие сведения.

<sup>14</sup>[I2003], глава 1, параграф 1.4, пункт 1.2.3

Таблица I.3: t1-3! Связь некоторых термодинамических потенциалов с другими термодинамическими характеристиками системы

Термодинамический потенциал и формула для его дифференциала	Другие термодинамические характеристики	Формулы для расчета термодинамических величин
<p>Удельная энтропия <math>s = s(\varepsilon, v)</math> как функция удельной внутренней энергии и удального объема</p> $ds = \frac{1}{\theta}[d\varepsilon + pdv]$	<p>★ <math>\theta(\varepsilon, v)</math>,</p> <p>★ <math>p(\varepsilon, v)</math></p>	<p>★ <math>\frac{\partial s}{\partial \varepsilon} = \frac{1}{\theta}</math>;</p> <p>★ <math>\frac{\partial s}{\partial v} = \frac{p}{\theta}</math></p>
<p>Удельная энтропия</p> $s = s(h, p), \quad h = \varepsilon + pv$ <p>как функция удельной энтальпии и давления</p> $ds = \frac{1}{\theta}[dh - vdp]$	<p>★ <math>\theta(h, p)</math>,</p> <p>★ <math>v(h, p)</math></p>	<p>★ <math>\frac{\partial s}{\partial h} = \frac{1}{\theta}</math>;</p> <p>★ <math>\frac{\partial s}{\partial p} = -\frac{v}{\theta}</math></p>
<p>Удельная свободная энергия</p> $f = \varepsilon - \theta s = f(\theta, v)$ <p>как функция абсолютной температуры и удельного объема</p> $df = -sd\theta - pdv$	<p>★ <math>p(\theta, v)</math>,</p> <p>★ <math>s(\theta, v)</math>,</p> <p>★ <math>\varepsilon(\theta, v)</math></p>	<p>★ <math>\frac{\partial f}{\partial \theta} = -s</math>;</p> <p>★ <math>\frac{\partial f}{\partial v} = -p</math>;</p> <p>★ <math>\varepsilon = f - \theta \frac{\partial f}{\partial \theta}</math></p>
<p>Химический потенциал</p> $\mu = \varepsilon - \theta s + pv = \mu(\theta, p)$ <p>как функция абсолютной температуры и давления</p> $d\mu = -sd\theta + vdp$	<p>★ <math>s(\theta, p)</math>,</p> <p>★ <math>v(\theta, p)</math>,</p> <p>★ <math>h(\theta, p)</math>,</p> <p>★ <math>f(\theta, p)</math>,</p> <p>★ <math>\varepsilon(\theta, p)</math></p>	<p>★ <math>\frac{\partial \mu}{\partial \theta} = -s</math>;</p> <p>★ <math>\frac{\partial \mu}{\partial p} = v</math>;</p> <p>★ <math>h = \mu - \theta \frac{\partial \mu}{\partial \theta}</math>;</p> <p>★ <math>f = \mu - p \frac{\partial \mu}{\partial p}</math>;</p> <p>★ <math>\varepsilon = \mu - p \frac{\partial \mu}{\partial p} - \theta \frac{\partial \mu}{\partial \theta}</math></p>
<p>Давление <math>p = p(\theta, \mu)</math> как функция абсолютной температуры и химического потенциала</p> $dp = nd\mu + \sigma d\theta$	<p>★ <math>n = 1/v = n(\theta, \mu)</math>,</p> <p>★ <math>\sigma = s/v = \sigma(\theta, \mu)</math>,</p> <p>★ <math>u = \varepsilon/v = u(\theta, \mu)</math></p>	<p>★ <math>n = \frac{\partial p}{\partial \mu}</math>,</p> <p>★ <math>\sigma = \frac{\partial p}{\partial \theta}</math>,</p> <p>★ <math>u = \theta \frac{\partial p}{\partial \theta} + \mu \frac{\partial p}{\partial \mu} - p</math></p>

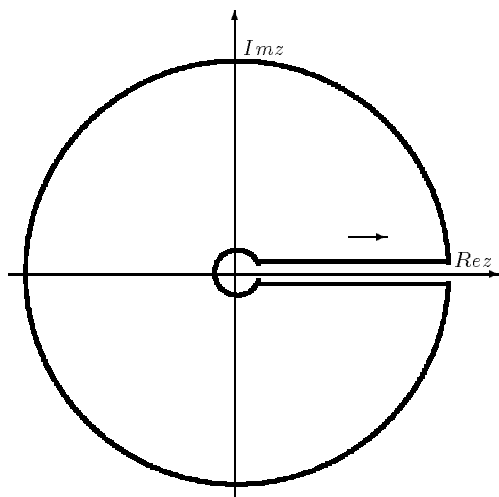


Рисунок I.4: fg4 ! Контур  $C$  состоит из четырех участков: прямолинейного участка  $(0, +\infty)$ , бесконечно удаленной окружности, участка  $(+\infty, 0)$  и бесконечно малой окружности. При обходе по окружности подынтегральное выражение умножается на  $e^{2\pi i\alpha}$ !

Рассмотрим удельную внутреннюю энергию как функцию абсолютной температуры и удельного объема  $\varepsilon = \varepsilon(\theta, v)$ . Вспомним, что для газа Ван-дер-Ваальса она имеет вид (I.3.8—xt5a)

$$\varepsilon(\theta, v) = \varepsilon_0 + c_v \theta - \frac{a}{v}. \quad [xt22a] \quad (I.3.38)$$

Видно, что она не зависит от параметра  $b$ , характеризующего важные свойства газа Ван-дер-Ваальса. Поэтому, зная  $\varepsilon(\theta, v)$ , нельзя определить этот параметр, а значит, и восстановить зависимость давления  $p$  от  $\theta, v$ :

$$p = \frac{\theta}{v - b} - \frac{a}{v}.$$

в которую параметр  $b$  входит.

Следовательно,  $\varepsilon(\theta, v)$  не является термодинамическим потенциалом (характеристической функцией).

Однако, если, помимо зависимости  $\varepsilon(\theta, v)$ , задать также некоторое граничное условие, газовая система будет определена однозначно. Например, дополним зависимость  $\varepsilon(\theta, v)$  граничным условием

$$\frac{f - f_{u\partial}}{\theta} \rightarrow_{\theta \rightarrow \infty} 0, \quad [xt21] \quad (I.3.39)$$

где

$$f_{u\partial} = \varepsilon_0 + c_v \theta - \theta(s_0 + c_v \ln \theta + \ln(v - b)) -$$

свободная энергия идеального газа.

• **ЗАДАЧА I.20**: z35a! Получить формулу, выражающую свободную энергию  $f(\theta, v)$  газовой системы через внутреннюю энергию  $\varepsilon(\theta, v)$  с учетом граничного условия (I.3.39—xt21).

□ **РЕШЕНИЕ** : Заметим, что уравнение Гиббса-Гельмгольца (I.3.5—xt4) можно преобразовать к виду

$$\frac{\varepsilon}{\theta^2} = -\frac{\partial}{\partial \theta} (f/\theta).$$

Отсюда получим:

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_{u\partial}}{\theta^2} = -\frac{\partial}{\partial \theta} \left( \frac{f - f_{u\partial}}{\theta} \right),$$

где

$$\varepsilon_{u\partial} = \varepsilon_0 + c_v \theta -$$

внутренняя энергия идеального газа. Отсюда получим

$$\frac{f(\theta, v) - f_{u\partial}(\theta, v)}{\theta} = \int_{\theta}^{+\infty} \frac{d\vartheta}{\vartheta^2} (\varepsilon(\vartheta, v) - \varepsilon_{u\partial}(\vartheta, v)). \quad [xt23] \quad (I.3.40)$$

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: Таким образом, задание  $\varepsilon(\theta, v)$  при дополнительном условии (I.3.39—xt21) однозначно характеризует термодинамическую газовую систему.

**● ЗАДАЧА I.21**: z36a! Для системы с зависимостью  $\varepsilon(\theta, v)$  вида (I.3.38—xt22a) рассчитать  $f(\theta, v)$ .

**□ РЕШЕНИЕ**: Для внутренней энергии (I.3.38—xt22a) имеем:

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_{u\partial}}{\theta^2} = -\frac{a}{v\theta^2}.$$

Следовательно, по формуле (I.3.40—xt23) получим

$$\frac{f - f_{u\partial}}{\theta} = -\frac{a}{v} \int_{\theta}^{+\infty} \frac{d\vartheta}{\vartheta^2} = -\frac{a}{v\theta}.$$

Следовательно,

$$f = f_{u\partial} - \frac{a}{v}.$$

Получаем формулу (I.3.6—xt5) для свободной энергии газа Ван-дер-Ваальса при  $b = 0$ .

**■ ПРИМЕР 1**: Для классического разреженного газа с короткодействием Боголюбов предложил модель с зависимостью  $\varepsilon(\theta, v)$  вида

$$\varepsilon(\theta, v) = \varepsilon_0 + \frac{3}{2}\theta + \frac{a_1(\theta)}{v}, \quad [xt25] \quad (I.3.41)$$

где  $a_1(\theta)$  — некоторая функция, и обосновал эту зависимость методами статистической физики. Также обосновывается и граничное условие (I.3.39—xt21).

**● ЗАДАЧА I.22 НА ДОМ**: z37a! Для модели Боголюбова (I.3.41—xt25) рассчитать зависимость  $f(\theta, v)$ . Рассмотреть общий случай и частный случай  $a_1(\theta) = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \Phi(r) e^{-\Phi(r)/\theta}$ .

**▲ ОТВЕТ**: В общем случае

$$f(\theta, v) = f_{u\partial}(\theta, v) + \frac{b_1(\theta)}{v}, \quad b_1(\theta) = \theta \int_{\theta}^{+\infty} \frac{a_1(\vartheta)}{\vartheta^2} d\vartheta.$$

В частном случае получается формула Майера (I.3.9—xt6).

**■ ПРИМЕР 2**: Для слабонеидеальной плазмы – системы  $N$  электронов и  $N$  ионов с зарядами  $\pm e$  в объеме  $V$  – Боголюбов обосновал методами статистической физики модель со следующей зависимостью внутренней энергии  $\mathcal{E}$  от  $\theta, V, N$ :

$$\mathcal{E}(\theta, V, N) = 3N\theta - \alpha \frac{e^3 N^{3/2}}{\theta^{1/2} V^{1/2}}, \quad [xt26] \quad (I.3.42)$$

и рассчитал значение коэффициента  $\alpha$  (это число порядка единицы). Формула (I.3.42—xt26) дополняется граничным условием

$$\frac{F(\theta, V, N) - F_{u\partial}(\theta, V, N)}{\theta} \rightarrow_{\theta \rightarrow \infty} 0, \quad [xt26a] \quad (I.3.43)$$

где

$$F_{u\partial}(\theta, V, N) = 2N(\varepsilon_0 + \frac{3}{2}\theta) - 2N\theta \left( \frac{3}{2} \ln \theta + \ln \frac{V}{N} + s_0 \right)$$

свободная энергия идеальной плазмы.

● ЗАДАЧА I.23 НА ДОМ: z38! Рассчитать  $F(\theta, V, N)$ ,  $p(\theta, V, N)$  для слабонеидеальной плазмы в модели Боголюбова.

▲ ОТВЕТ:

$$F(\theta, V, N) = F_{ид}(\theta, V, N) - \frac{2}{3}\alpha \frac{e^3 N^{3/2}}{\theta^{1/2} V^{1/2}}, \quad p(\theta, V, N) = -\frac{\partial F}{\partial \theta} = \frac{2N\theta}{V} + \frac{\alpha}{3} \frac{e^3 N^{3/2}}{\theta^{1/2} V^{3/2}}.$$

### 3.2 Как измерить внутреннюю энергию и энтропию?

Рассмотрим теперь вопрос о том, как измерить внутреннюю энергию и энтропию термодинамической системы непосредственно на опыте.

#### 3.2.1 Измерение эмпирической температуры. Термическое уравнение состояния

Как показано выше, две термодинамические системы находятся в состоянии теплового равновесия друг с другом тогда и только тогда, когда у них совпадают величины  $\frac{\partial S}{\partial \mathcal{E}}$ ; следовательно, в качестве эмпирической температуры можно принять любую функцию  $T = \tau\left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{E}}\right)$ .

Рассмотрим некоторую газовую систему постоянного объема и числа частиц — ”термометр”, достаточно малую по сравнению с другими системами, над которыми производятся измерения. Используя этот ”термометр”, можно выбрать следующую шкалу эмпирической температуры: назовем эмпирической температурой термометра давление внутри него. Тогда, проводя процесс теплообмена данного термометра с любой другой термодинамической системой, дожидаясь установления равновесия (рис. I.5—fg5), можно измерить зависимость эмпирической температуры термодинамической системы от ее термодинамического состояния.

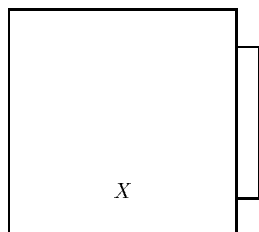


Рисунок I.5: fg5 ! Термометр, обменивающийся теплом с газовой системой. В состоянии равновесия эмпирическая температура газовой системы равна эмпирической температуре термометра. С помощью данного метода можно измерить зависимость  $T = T(p, V, N|X)$  для любой газовой системы  $X$ .

Поскольку  $S$  и  $\mathcal{E}$  при увеличении системы в  $\lambda$  раз также увеличиваются в  $\lambda$  раз, эмпирическая температура  $\tau\left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{E}}\right)$  при таком увеличении системы останется неизменной; поэтому она зависит только от давления и удельного объема:

$$T = T(p, v|X). \quad [ta1] \tag{I.3.44}$$

Соотношение (I.3.44—ta1) называется *термическим уравнением состояния* для газовой системы  $X$ . При этом непринципиально, какую из трех величин  $(T, p, v)$  выражать через две другие, поэтому термическое уравнение состояния для газа  $X$  можно также записать еще в двух эквивалентных видах:

$$p = p(T, v), \quad v = v(T, p). \quad [ta2] \tag{I.3.45}$$

Используя термическое уравнение состояния, можно задавать состояние газовой системы с помощью любого из наборов параметров  $(p, V, N)$ ,  $(p, T, N)$ ,  $(T, V, N)$ .

### 3.2.2 Бесконечно малый теплообмен и теплоемкости. Калорические уравнения состояния

Одного лишь термического уравнения состояния недостаточно для задания термодинамической системы. В качестве другой группы опытов по определению термодинамических характеристик можно рассмотреть опыты по бесконечно малому теплообмену.

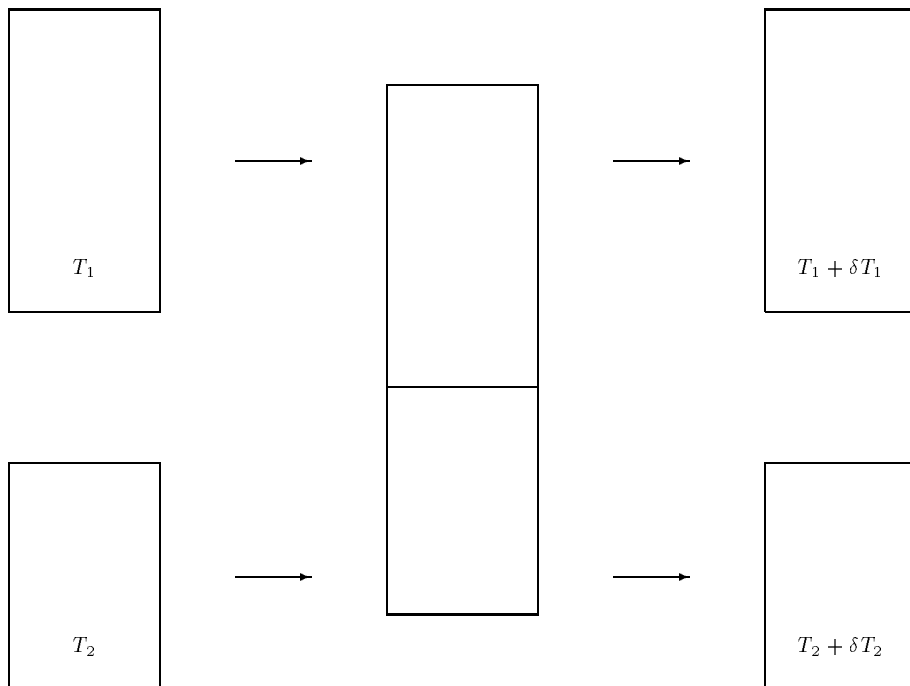


Рисунок I.6: fg6 ! Процесс бесконечно малого теплообмена. Газы в состояниях  $(T_1, V_1, N_1|X_1)$  и  $(T_2, V_2, N_2|X_2)$ , обмениваясь теплом в течение короткого промежутка времени, переходят в состояния  $(T_1 + \delta T_1, V_1, N_1|X_1)$  и  $(T_2 + \delta T_2, V_2, N_2|X_2)$ .

Их можно осуществить следующим образом (рис. I.6—fg6). Имеются две газовые системы  $X_1$  и  $X_2$  в сосудах с жесткими стенками в начальных состояниях  $(T_1, V_1, N_1)$  и  $(T_2, V_2, N_2)$ . Они начинают обмениваться теплом, но лишь в течение достаточно короткого времени, чтобы их температуры изменились на малые величины, после чего газы вновь теплоизолируют друг от друга. В результате газы переходят в состояния  $(T_1 + \delta T_1, V_1, N_1)$  и  $(T_2 + \delta T_2, V_2, N_2)$ .

Недостаток этого способа с точки зрения равновесной термодинамики заключается в том, что рассматриваемый процесс не может быть исследован в рамках этой теории, которая в состоянии предсказать лишь конечное равновесное состояние, но не процесс его достижения. Изучение процесса на рис. I.6—fg6 требует методов неравновесной термодинамики.

Чтобы остаться в рамках равновесной термодинамики, заменим процесс на рис. I.6—fg6 на более сложный (рис. I.7—fg7): отделим от газовой системы  $X_2$  малую подсистему из  $\alpha N_2$  частиц, где  $\alpha \ll 1$ , приведем ее в состояние теплообмена с системой  $X_1$ , дождемся установления состояния равновесия (температура станет равной  $T_1 + \delta T_1$ ) и вновь вернем подсистему на прежнее место, соединив с газом  $X_2$  (температура станет равной  $T_2 + \delta T_2$ ),

Отметим, что процесс на рис. I.7—fg7 можно рассматривать как модель процесса на рис. I.6—fg6: при теплообмене в течение короткого времени каждая из газовых систем фактически обменивается теплом не с другой газовой системой, а с малым слоем вблизи поверхности.

● ЗАДАЧА I.24: *zta1!* Получить следствия закона сохранения энергии, связывающее  $\delta T_1$  и  $\delta T_2$ . Внутренние энергии газов  $X_1$  и  $X_2$  равны  $\mathcal{E}_1(T_1, V_1, N_1) \equiv \mathcal{E}(T_1, V_1, N_1|X_1)$  и  $\mathcal{E}_2(T_2, V_2, N_2) \equiv \mathcal{E}(T_2, V_2, N_2|X_2)$  соответственно.

□ РЕШЕНИЕ : Суммарная энергия в начале процесса равна

$$\mathcal{E}_1(T_1, V_1, N_1) + \mathcal{E}_2(T_2, V_2, N_2),$$

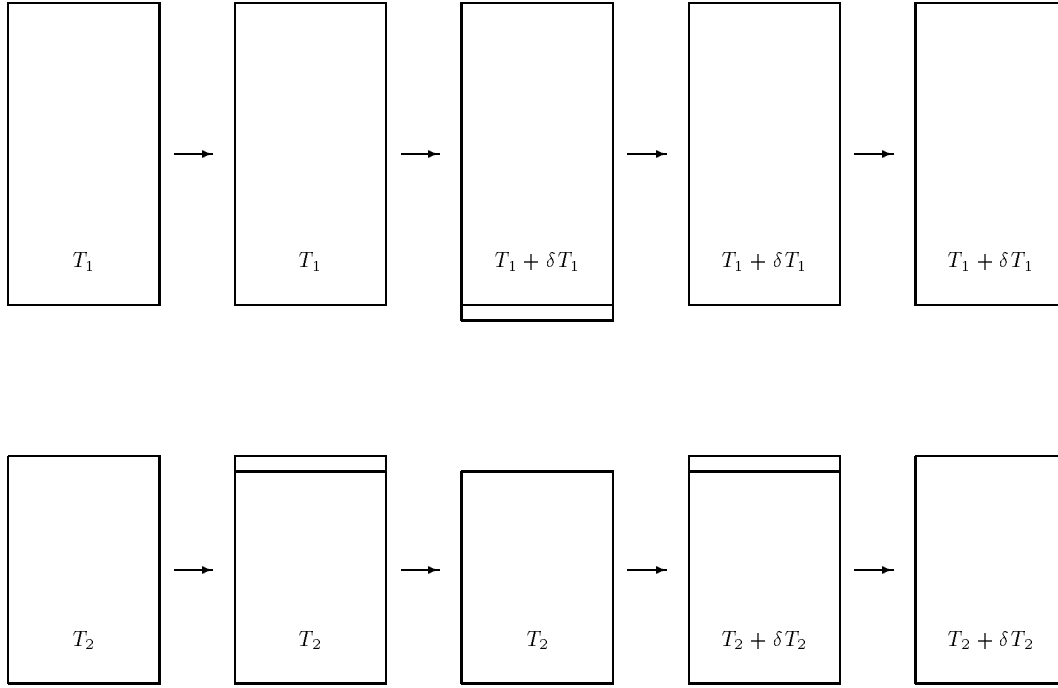


Рисунок I.7: fg7 ! Процесс бесконечно малого теплообмена, исследуемый только методами равновесной термодинамики. В начале процесса имеются газы в состояниях  $(T_1, V_1, N_1|X_1)$  и  $(T_2, V_2, N_2|X_2)$ . От газовой системы  $X_2$  отделяется малая подсистема, которая обменивается теплом с газовой системой  $X_1$  (температура становится равной  $T_1 + \delta T_1$ ) и возвращается на прежнее место (температура газа  $X_2$  становится равной  $T_2 + \delta T_2$ ). В результате газы переходят в состояния  $(T_1 + \delta T_1, V_1, N_1)$  и  $(T_2 + \delta T_2, V_2, N_2)$ .

в конце процесса

$$\mathcal{E}_1(T_1 + \delta T_1, V_1, N_1) + \mathcal{E}_2(T_2 + \delta T_2, V_2, N_2).$$

Следовательно, по закону сохранения энергии

$$\mathcal{E}_1(T_1, V_1, N_1) + \mathcal{E}_2(T_2, V_2, N_2) = \mathcal{E}_1(T_1 + \delta T_1, V_1, N_1) + \mathcal{E}_2(T_2 + \delta T_2, V_2, N_2). \quad [ta3] \quad (I.3.46)$$

Поскольку  $\delta T_i$  малы, воспользуемся разложением

$$\mathcal{E}(T_i + \delta T_i, V_i, N_i) \simeq \mathcal{E}(T_i, V_i, N_i) + \frac{\partial \mathcal{E}_i}{\partial T_i}(T_i, V_i, N_i) \delta T_i + \dots \quad [ta3a] \quad (I.3.47)$$

Поэтому условие (I.3.46—ta3) можно записать в виде

$$\frac{\partial \mathcal{E}_1}{\partial T_1}(T_1, V_1, N_1) \delta T_1 + \frac{\partial \mathcal{E}_2}{\partial T_2}(T_2, V_2, N_2) \delta T_2 = 0. \quad [ta4] \quad (I.3.48)$$

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: Введем важное понятие теплоемкости при постоянном объеме. Определим его как

$$C_v(T, V, N|X) \equiv \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T}(T, V, N|X). \quad [ta5] \quad (I.3.49)$$

Тогда соотношение (I.3.48—ta4) запишется в виде

$$C_{v1} \delta T_1 + C_{v2} \delta T_2 = 0, \quad [ta6] \quad (I.3.50)$$

где  $C_{v1} \equiv C_v(T_1, V_1, N_1|X_1)$ ,  $C_{v2} \equiv C_v(T_2, V_2, N_2|X_2)$ . Поскольку изменения температур  $\delta T_1$  и  $\delta T_2$  измеряются на опыте непосредственно, то и отношение теплоемкостей при постоянном объеме

$$\frac{C_v(T_1, V_1, N_1|X_1)}{C_v(T_2, V_2, N_2|X_2)}$$

также измеримо. Следовательно, зависимость  $C_v$  от вида термодинамической газовой системы и ее термодинамического состояния определяется из опыта однозначно с точностью до числового множителя, одного и того же для всех термодинамических систем. Как вытекает из принципа термодинамической аддитивности, удельная теплоемкость при постоянном объеме

$$c_v \equiv \frac{C_v}{N} = \frac{\partial \varepsilon(T, v|X)}{\partial T} \quad [ta6a] \quad (I.3.51)$$

зависит только от температуры  $T$  и удельного объема  $v = V/N$ :

$$c_v = c_v(T, v|X). \quad [ta7] \quad (I.3.52)$$

Соотношение (I.3.52—ta7) называется *калорическим уравнением состояния* газа  $X$ .

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ:** Исторически соотношение (I.3.50—ta6) интерпретировалось с точки зрения теории теплорода: величина  $C_{v1}\delta T_1$  интерпретировалось как количество теплорода, полученное первой системой;  $C_{v2}\delta T_2$  — второй системой. Отсюда и наименование понятия: теплоемкость понималась как количество теплорода, требуемого для нагревания системы на один градус. Позже теория теплорода оказалась несостоятельной, однако термин "теплоемкость" прижился. В настоящее время представляется более естественным определять понятие теплоемкости при постоянном объеме непосредственно из соотношения (I.3.49—ta5), принимая его за определение данного понятия.

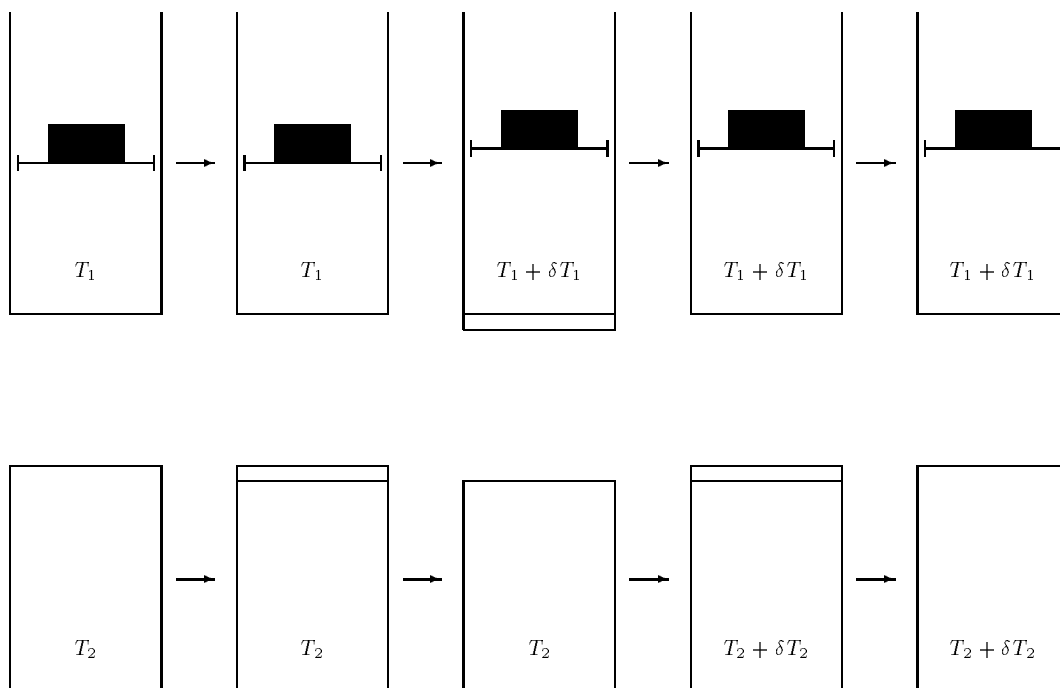


Рисунок I.8: fg8 ! Процесс бесконечно малого теплообмена системы с жесткими стенками и системы под поршнем. В начале процесса имеются: газ в цилиндре под поршнем с грузом в состоянии  $(T_1, p_1, N_1|X_1)$  и газ в сосуде с жесткими стенками в состоянии  $(T_2, V_2, N_2|X_2)$ . От газовой системы  $X_2$  отделяется малая подсистема, которая обменивается теплом с газовой системой  $X_1$  (температура становится равной  $T_1 + \delta T_1$ ) и возвращается на прежнее место (температура газа  $X_2$  становится равной  $T_2 + \delta T_2$ ). В результате газы переходят в состояния  $(T_1 + \delta T_1, p_1, N_1)$  и  $(T_2 + \delta T_2, V_2, N_2)$ .

Рассмотрим еще один процесс теплообмена (рис.I.8—fg8). Пусть газовая система  $X_2$  по-прежнему находится в сосуде с жесткими стенками, тогда как газовая система  $X_1$  помещена в цилиндр под поршнем с грузом. Проведем процесс бесконечно малого теплообмена этих систем и обозначим начальные и конечные состояния как  $(T_1, p_1, N_1|X_1)$ ,  $(T_2, V_2, N_2|X_2)$  и  $(T_1 + \delta T_1, p_1, N_1|X_1)$  и  $(T_2 + \delta T_2, V_2, N_2)$ .



• ЗАДАЧА I.25: *Задача! Получить следствие закона сохранения энергии, связывающее  $\delta T_1$  и  $\delta T_2$ .*

□ РЕШЕНИЕ : Суммарная энергия систем складывается из их внутренних энергий  $\mathcal{E}_1$  и  $\mathcal{E}_2$  и потенциальной энергии груза в поле тяжести  $Mgz = \frac{Mg}{\Sigma}\Sigma z = p_1 V_1$ , где  $Mg$  — вес груза,  $\Sigma$  — площадь основания цилиндра,  $z$  — высота поршня. Тем самым должна сохраняться величина

$$\mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2 + p_1 V_1 = H_1 + \mathcal{E}_2,$$

где  $H_1$  — энтальпия первой системы. Запишем закон сохранения энергии как

$$H_1(T_1, p_1, N_1) + \mathcal{E}_2(T_2, V_2, N_2) = H_1(T_1 + \delta T_1, p_1, N_1) + \mathcal{E}_2(T_2 + \delta T_2, V_2, N_2). \quad [ta8] \quad (I.3.53)$$

Записывая разложение (I.3.47—та3а) для внутренней энергии второй системы и аналогичное разложение для энтальпии первой системы, приведем (I.3.53—та8) к виду

$$\frac{\partial H_1}{\partial T_1}(T_1, p_1, N_1)\delta T_1 + \frac{\partial \mathcal{E}_2}{\partial T_2}(T_2, V_2, N_2)\delta T_2 = 0. \quad [ta9] \quad (I.3.54)$$

▲ ЗАМЕЧАНИЕ : Определим понятие теплоемкости при постоянном давлении как

$$C_p(T, p, N|X) \equiv \frac{\partial H}{\partial T}(T, p, N|X). \quad [ta10] \quad (I.3.55)$$

Тогда соотношение (I.3.54—та9) запишется в виде

$$C_{p1}\delta T_1 + C_{v2}\delta T_2 = 0, \quad [ta11] \quad (I.3.56)$$

где  $C_{p1} \equiv C_p(T_1, p_1, N_1|X_1)$ ,  $C_{v2} \equiv C_v(T_2, V_2, N_2|X_2)$ . Историческая интерпретация соотношения (I.3.56—та11) на основе теории теплорода аналогична интерпретации соотношения (I.3.50—та6). Используя соотношение (I.3.56—та11), можно на опыте определить отношение теплоемкостей  $C_{p1}/C_{v2}$ , а значит — и саму теплоемкость  $C_{p1}$  с точностью до того же числового множителя, одного и того же для всех термодинамических систем. При этом из принципа термодинамической аддитивности вытекает, что удельная теплоемкость при постоянном давлении

$$c_p \equiv \frac{C_p}{N} = \frac{\partial h(T, p|X)}{\partial T} \quad [ta11a] \quad (I.3.57)$$

зависит только от температуры и давления:

$$c_p = c_p(T, p|X). \quad [ta12] \quad (I.3.58)$$

Соотношение (I.3.58—та12) также называется калорическим уравнением состояния газа  $X$ .

Если известно также и термическое уравнение состояния (I.3.44—та1), можно представить теплоемкость  $c_p$  и как функцию  $T$  и  $v$ .

### 3.2.3 Определение механического эквивалента теплоты, внутренней энергии, абсолютной температуры и энтропии по уравнениям состояния

Как показано выше, непосредственно из опыта для каждой газовой системы  $X$  могут быть определены:

- ★ термическое уравнение состояния  $p = p(T, v)$ ;
- ★ калорическое уравнение состояния для теплоемкости при постоянном объеме с точностью до неизвестного числового множителя  $I$ :  $c_v = I\tilde{c}_v(T, v)$ , где  $I$  — неизвестная константа,  $\tilde{c}_v$  — известная функция;
- ★ калорическое уравнение состояния для теплоемкости при постоянном давлении с точностью до того же числового множителя  $I$ :  $c_p = I\tilde{c}_s(T, v)$ , где  $I$  — неизвестная константа,  $\tilde{c}_s$  — известная функция.

Параметр  $I$  называется *механическим эквивалентом теплоты*. Если теплоемкость измерять в калориях на градус, как это было исторически, параметр  $I$  определяет, сколько джоулей содержится в одной калории.

• ЗАДАЧА I.26: <sup>15</sup> По определенным из опыта зависимостям  $p = p(T, v)$ ,  $\tilde{c}_v(T, v)$ ,  $\tilde{c}_p(T, v)$  рассчитать механический эквивалент теплоты  $I$ , удельную внутреннюю энергию  $\varepsilon(T, v)$ , зависимость абсолютной температуры от эмпирической  $\theta(T)$  и удельную энтропию  $s(T, v)$ . При каких условиях задача разрешима? Насколько однозначно решение?

□ РЕШЕНИЕ : Сначала получим систему уравнений для расчета  $I$ ,  $\varepsilon(T, v)$ . Запишем формулы (I.3.51—таба) и (I.3.57—та11а) для удельных теплоемкостей:

$$\frac{\partial \varepsilon(T, v)}{\partial T} = c_v, \quad \frac{\partial h(T, p)}{\partial T} = c_p. \quad [ta13] \quad (I.3.59)$$

По определению энтальпии,

$$h(T, p) = \varepsilon(T, v(T, p)) + pv(T, p).$$

Следовательно, по правилу дифференцирования сложной функции

$$c_p = \frac{\partial}{\partial T}(\varepsilon(T, v(T, p)) + pv(T, p)) = \frac{\partial \varepsilon(T, v)}{\partial T} + \frac{\partial \varepsilon(T, v)}{\partial v} \times \frac{\partial v(T, p)}{\partial T} + p \frac{\partial v(T, p)}{\partial T} = c_v + \left[ \frac{\partial \varepsilon(T, v)}{\partial v} + p \right] \frac{\partial v(T, p)}{\partial T}. \quad [ta13a] \quad (I.3.60)$$

Учитывая (I.3.59—та13), получим следующую систему уравнений для удельной внутренней энергии:

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} = c_v = I \tilde{c}_v; \quad \frac{\partial \varepsilon}{\partial v} + p = \frac{c_p - c_v}{\frac{\partial v(T, p)}{\partial T}} = I \frac{\tilde{c}_p - \tilde{c}_v}{\frac{\partial v(T, p)}{\partial T}}. \quad [ta14] \quad (I.3.61)$$

Обозначим

$$\alpha \equiv \tilde{c}_v, \quad \beta \equiv \frac{\tilde{c}_p - \tilde{c}_v}{\frac{\partial v(T, p)}{\partial T}} \quad [ta15] \quad (I.3.62)$$

и преобразуем систему уравнений (I.3.61—та14) для  $\varepsilon = \varepsilon(T, v)$  к виду

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} = I \alpha; \quad \frac{\partial \varepsilon}{\partial v} = I \beta - p. \quad [ta16] \quad (I.3.63)$$

Для расчета механического эквивалента теплоты  $I$  воспользуемся свойством

$$\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial T \partial v} = \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial v \partial T},$$

или

$$\frac{\partial}{\partial v}(I \alpha) = \frac{\partial}{\partial T}(I \beta - p); \quad [ta16a] \quad (I.3.64)$$

отсюда получим:

$$I = \frac{\frac{\partial p}{\partial T}}{\frac{\partial \beta}{\partial T} - \frac{\partial \alpha}{\partial v}}. \quad [ta17] \quad (I.3.65)$$

Здесь  $\alpha, \beta, p$  рассматриваются как функции  $T, v$ . Условие  $I = const$  является важным следствием начал термодинамики в теоретическом подходе, которое непосредственно проверяется на опыте.

При условии (I.3.64—та16а) зависимость  $\varepsilon(T, v)$  однозначно определяется из системы (I.3.63—та16) с точностью до аддитивной константы.

Для нахождения  $\theta(T)$  и  $s(T, v)$  запишем основное уравнение равновесной термодинамики

$$\theta ds = d\varepsilon + pdv.$$

Для дифференциалов  $\varepsilon(T, v)$  и  $s(T, v)$  имеем:

$$ds = \frac{\partial s}{\partial T} dT + \frac{\partial s}{\partial v} dv; \quad d\varepsilon = \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} dT + \frac{\partial \varepsilon}{\partial v} dv.$$

Подставляя данные разложения в основное уравнение равновесной термодинамики, получим

$$\theta \frac{\partial s}{\partial T} dT + \theta \frac{\partial s}{\partial v} dv = \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} dT + \frac{\partial \varepsilon}{\partial v} dv + pdv.$$

<sup>15</sup>Решение этой задачи с помощью аппарата дифференциальных форм приведено в [I2003](приложение А, параграф А.1)

Приравнивая коэффициенты при  $dT$  и  $dv$ , преобразуем систему к виду

$$\theta \frac{\partial s}{\partial T} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial T}; \quad \theta \frac{\partial s}{\partial v} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial v} + p. \quad [ta18] \quad (I.3.66)$$

Используя (I.3.63—ta16), получим:

$$\frac{\partial s}{\partial T} = \frac{1}{\theta(T)} I\alpha(T, v); \quad \frac{\partial s}{\partial v} = \frac{1}{\theta(T)} I\beta(T, v). \quad [ta19] \quad (I.3.67)$$

Для расчета зависимости  $\theta(T)$  воспользуемся соотношением

$$\frac{\partial^2 s}{\partial T \partial v} = \frac{\partial^2 s}{\partial v \partial T},$$

или

$$\frac{\partial}{\partial v} \left\{ \frac{\alpha(T, v)}{\theta(T)} \right\} = \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \frac{\beta(T, v)}{\theta(T)} \right\}.$$

Поскольку

$$\frac{\partial}{\partial T} \left\{ \frac{\beta}{\theta} \right\} = \frac{1}{\theta} \frac{\partial \beta}{\partial T} - \frac{\theta'(T)}{\theta^2(T)} \beta, \quad \frac{\partial}{\partial v} \left\{ \frac{\alpha}{\theta} \right\} = \frac{1}{\theta} \frac{\partial \alpha}{\partial v},$$

имеем

$$\frac{1}{\theta} \left[ \frac{\partial \alpha}{\partial v} - \frac{\partial \beta}{\partial T} \right] = -\frac{\theta'(T)}{\theta^2(T)} \beta,$$

или

$$\frac{d \ln \theta}{dT} = \frac{1}{\beta} \left[ \frac{\partial \beta}{\partial T} - \frac{\partial \alpha}{\partial v} \right]. \quad [ta20] \quad (I.3.68)$$

Важным следствием начал термодинамики является независимость правой части (I.3.68—ta20) от  $v$ . При этом условии зависимость  $\theta(T)$  определяется однозначно с точностью до числового множителя. Подставляя  $\theta(T)$  в (I.3.67—ta19), находим  $s(T, v)$  с точностью до аддитивной константы.

Таким образом,  $I$  определяется однозначно по формуле (I.3.65—ta17),  $\varepsilon(T, v)$  — с точностью до аддитивной константы из системы (I.3.63—ta16),  $\theta(T)$  — с точностью до числового множителя из (I.3.68—ta20),  $s(T, v)$  — с точностью до аддитивной константы из (I.3.66—ta18). Задача разрешима, если правая часть соотношения (I.3.65—ta17) постоянна, правая часть (I.3.68—ta20) — зависит только от  $T$ . Функции  $\alpha$  и  $\beta$  определены из (I.3.62—ta15).

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: Числовой множитель, с точностью до которого определяется абсолютная температура, связан с единицей измерения для абсолютной температуры. Ее можно измерять, например, в кельвинах или в энергетических единицах (джоулях). При этом на соответствующий числовой множитель домножается и энтропия системы.

Предпочтительного выбора единицы измерения с точки зрения равновесной термодинамики не существует. Только при исследовании систем статистическими методами измерение абсолютной температуры в энергетических единицах оказывается предпочтительным.

**● ЗАДАЧА I.27 НА ДОМ**: *zta4!* Для некоторого газа уравнение состояния имеет вид  $p = kT/v$ , а теплоемкости  $\tilde{c}_v, \tilde{c}_p$  — константы. Рассчитать  $I$ ,  $\theta(T)$ ,  $\varepsilon(T, v)$ ,  $s(T, v)$ .

**▲ ОТВЕТ**:

$$I = \frac{k}{\tilde{c}_p - \tilde{c}_v}, \quad \varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{\tilde{c}_v}{\tilde{c}_p - \tilde{c}_v} kT, \quad \theta = \lambda T, \quad s = s_0 + \frac{\tilde{c}_v}{\tilde{c}_p - \tilde{c}_v} \frac{k}{\lambda} \ln T + \frac{k}{\lambda} \ln v,$$

где  $\lambda, \varepsilon_0, s_0$  — константы.

**● ЗАДАЧА I.28 НА ДОМ**: *zta5!* Теплоемкости 1 г водорода и 1 г гелия равны:

$$\begin{array}{lll} H_2, 1г(1/2\text{моль}) & \tilde{C}_p = 3.42 \frac{\kappa a. a}{K} & \tilde{C}_v = 2.44 \frac{\kappa a. a}{K} \\ He, 1г(1/4\text{моль}) & \tilde{C}_p = 1.25 \frac{\kappa a. a}{K} & \tilde{C}_v = 0.75 \frac{\kappa a. a}{K} \end{array}$$

Постоянная Больцмана  $k$  удовлетворяет соотношению  $kN_A = R = 8.31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ , где  $N_A = 6 \cdot 10^{23} \text{моль}^{-1}$  — число частиц в одном моле. Рассчитать механические эквиваленты теплоты  $I$  для водорода и гелия, показать, что они совпадают с хорошей точностью.

△ Конец семинара 3

• Возможное задание на дом: задачи I.14—z1q1, I.22—z37a, I.23—z38, I.27—zta4, I.28—zta5.

△ Начало семинара 4

### 3.3 Метод уравнений состояния

В случае, если механический эквивалент теплоты  $I$  и зависимость абсолютной температуры от эмпирической температуры уже определены для какой-то одной термодинамической системы, другую термодинамическую систему можно задать с помощью меньшего числа уравнений состояния, поскольку  $I$  и  $\theta(T)$  для всех видов термодинамических системы должны быть одинаковы.

Выберем в качестве системы единиц такую, где  $I = 1$ ; под температурой  $T$  будем понимать абсолютную температуру  $\theta$ . Тогда, по определению теплоемкостей,

$$c_v = \frac{\partial \varepsilon(\theta, v)}{\partial \theta}, \quad c_p = \frac{\partial h(\theta, p)}{\partial \theta}. \quad [ta21] \quad (I.3.69)$$

Оказывается, что термодинамическую газовую систему можно задать с помощью любого из следующих наборов уравнений состояний;

★ уравнения состояния  $p = p(\theta, v)$ ,  $c_v = c_v(\theta, v)$ ;

★ уравнения состояния  $v = v(\theta, p)$ ,  $c_p = c_p(\theta, p)$ .

#### 3.3.1 Расчет внутренней энергии, энтропии и свободной энергии по известным зависимостям $c_v(\theta, v)$ , $p(\theta, v)$

● ЗАДАЧА I.29: ztb1! <sup>16</sup> Для некоторой газовой системы известны зависимости  $p = p(\theta, v)$ ,  $c_v = c_v(\theta, v)$ . Рассчитать зависимости  $\varepsilon = \varepsilon(\theta, v)$ ,  $s = s(\theta, v)$ ,  $f = f(\theta, v)$ .

□ РЕШЕНИЕ : Вспомним соотношения (I.3.4—xt3), (I.3.5—xt4), связывающие  $\varepsilon, s, p$  со свободной энергией  $f = f(\theta, v)$ :

$$s = -\frac{\partial f}{\partial \theta}, \quad p = -\frac{\partial f}{\partial v}, \quad \varepsilon = f - \theta \frac{\partial f}{\partial \theta}. \quad [tb1] \quad (I.3.70)$$

Используя соотношение (I.3.70—tb1) и определение теплоемкости  $c_v$  (I.3.69—ta21), для производных  $\varepsilon$  и  $s$  по  $\theta, v$  получим:

$$\begin{aligned} c_v &= \frac{\partial \varepsilon}{\partial \theta} = \frac{\partial}{\partial \theta} (f - \theta \frac{\partial f}{\partial \theta}) = -\theta \frac{\partial^2 f}{\partial \theta^2}; \\ \frac{\partial \varepsilon}{\partial v} &= \frac{\partial}{\partial v} (f - \theta \frac{\partial f}{\partial \theta}) = \frac{f}{v} - \theta \frac{\partial^2 f}{\partial \theta \partial v} = -p + \theta \frac{\partial p}{\partial \theta}; \\ \frac{\partial s}{\partial \theta} &= -\frac{\partial^2 f}{\partial \theta^2} = -\frac{c_v}{\theta}; \quad \frac{\partial s}{\partial v} = -\frac{\partial^2 f}{\partial \theta \partial v} = \frac{\partial p}{\partial \theta}. \end{aligned}$$

Окончательно получаем следующие системы уравнений для расчета внутренней энергии, энтропии и свободной энергии:

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial \theta} = c_v, \quad \frac{\partial \varepsilon}{\partial v} = \theta \frac{\partial p}{\partial \theta} - p. \quad [tb2] \quad (I.3.71)$$

$$\frac{\partial s}{\partial \theta} = -\frac{c_v}{\theta}, \quad \frac{\partial s}{\partial v} = \frac{\partial p}{\partial \theta}. \quad [tb3] \quad (I.3.72)$$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial \theta^2} = -\frac{c_v}{\theta}, \quad \frac{\partial f}{\partial v} = -p. \quad [tb4] \quad (I.3.73)$$

<sup>16</sup>Решение этой задачи с использованием аппарата дифференциальных форм приведено в [I2003](приложение А, параграф А.1)

Эти системы разрешимы при выполнении следующих условий:

$$\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \theta \partial v} = \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial v \partial \theta}; \quad \frac{\partial^2 s}{\partial \theta \partial v} = \frac{\partial^2 s}{\partial v \partial \theta}; \quad \frac{\partial^3 f}{\partial \theta^2 \partial v} = \frac{\partial^3 f}{\partial v \partial \theta^2}$$

соответственно, или

$$\frac{\partial}{\partial v} c_v = \frac{\partial}{\partial \theta} [\theta \frac{\partial p}{\partial \theta} - p], \quad \frac{\partial}{\partial v} \left( \frac{c_v}{\theta} \right) = \frac{\partial}{\partial \theta} \frac{\partial p}{\partial \theta}, \quad \frac{\partial}{\partial v} \left( -\frac{c_v}{\theta} \right) = \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} (-p).$$

Но эти три условия эквивалентны друг другу, поскольку все они приводятся к одному виду

$$\frac{\partial c_v}{\partial v} = \theta \frac{\partial^2 p}{\partial \theta^2}. \quad [tb5] \quad (I.3.74)$$

Решение каждой из систем (I.3.71—tb2), (I.3.72—tb3) определено однозначно с точностью до аддитивной константы, системы (I.3.73—tb4) — с точностью до линейной функции температуры.

**• ЗАДАЧА I.30:** *zbt1a!* По известным зависимостям  $p = p(\theta, v)$ ,  $c_v = c_v(\theta, v)$  рассчитать зависимость  $c_p = c_p(\theta, v)$ .

**□ РЕШЕНИЕ :** Аналогично (I.3.60—ta13a), по формуле (I.3.69—ta21) и определению энтальпии  $h = \varepsilon + pv$  с учетом соотношений (I.3.71—tb2) получим:

$$c_p = \frac{\partial}{\partial \theta} (\varepsilon(\theta, v(\theta, p)) + pv(\theta, p)) = \frac{\partial \varepsilon}{\partial \theta} + \frac{\partial \varepsilon}{\partial v} \times \frac{\partial v(\theta, p)}{\partial \theta} + p \frac{\partial v(\theta, p)}{\partial \theta} = c_v + \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial v} + p \right) \frac{\partial v(\theta, p)}{\partial \theta} = c_v + \theta \frac{\partial p}{\partial \theta} \times \frac{\partial v(\theta, p)}{\partial \theta}.$$

Для получения ответа осталось найти  $\frac{\partial v(\theta, p)}{\partial \theta}$ . Для этого воспользуемся тождеством

$$p(\theta, v(\theta, p)) = p$$

и продифференцируем левую и правую части по  $\theta$ . Производная правой части будет равна нулю, производная левой части

$$\frac{\partial p}{\partial \theta} + \frac{\partial p}{\partial v} \times \frac{\partial v(\theta, p)}{\partial \theta} = 0.$$

Следовательно,

$$\frac{\partial v(\theta, p)}{\partial \theta} = -\frac{\partial p / \partial \theta}{\partial p / \partial v}.$$

Отсюда

$$c_p = c_v - \theta \frac{\left( \frac{\partial p}{\partial \theta} \right)^2}{\frac{\partial p}{\partial v}}. \quad [tb4a] \quad (I.3.75)$$

**■ ПРИМЕР :** Альтернативное определение газа Ван-дер-Ваальса в терминах уравнений состояния имеет вид:

$$p = \frac{\theta}{v-b} - \frac{a}{v^2}, \quad c_v = \text{const}. \quad [tb6] \quad (I.3.76)$$

**• ЗАДАЧА I.31:** *zbt2!* Для газа с уравнениями состояния (I.3.76—tb6) рассчитать  $\varepsilon(\theta, v)$ ,  $s(\theta, v)$ . Получить отсюда формулу для свободной энергии газа Ван-дер-Ваальса (I.3.6—xt5).

**□ РЕШЕНИЕ :** Запишем системы (I.3.71—tb2) и (I.3.72—tb3):

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial \theta} = c_v, \quad \frac{\partial \varepsilon}{\partial v} = \theta \frac{1}{v-b} - \left( \frac{\theta}{v-b} - \frac{a}{v^2} \right) = \frac{a}{v^2},$$

$$\frac{\partial s}{\partial \theta} = \frac{c_v}{\theta}, \quad \frac{\partial s}{\partial v} = \frac{1}{v-b}.$$

Интегрируя эти системы, получим

$$\varepsilon(\theta, v) = \varepsilon_0 + c_v \theta - \frac{a}{v}, \quad s(\theta, v) = s_0 + c_v \ln \theta + \ln(v-b),$$

где  $s_0, \varepsilon_0$  — постоянные интегрирования. Отсюда получаем соотношение (I.3.6—xt5) для  $f = \varepsilon - \theta s$ .

● ЗАДАЧА I.32 НА ДОМ: ztb3! При достаточно низких температурах с идеальным бозе-газом происходит существенно квантовое явление бозе-эйнштейновской конденсации. При этом давление бозе-газа зависит только от температуры  $p = p(\theta)$  и перестает зависеть от  $v$ , а  $p, v, \varepsilon$  в нерелятивистском случае связаны соотношением  $pv = \frac{2}{3}\varepsilon$ . Из этих данных получить, что  $p = A\theta^{5/2}$ , где  $A = \text{const}$ . Найти  $\varepsilon(\theta, v)$ ,  $s(\theta, v)$ ,  $\mu(\theta, v)$ .

▲ ОТВЕТ :

$$\varepsilon = \frac{3}{2}Av\theta^{5/2}, \quad s = s_0 + \frac{5}{2}Av\theta^{3/2}, \quad \mu = -\theta s_0.$$

При выборе константы  $s_0 = 0$  химический потенциал равен нулю.

□ УКАЗАНИЕ К РЕШЕНИЮ : 1. Воспользуйтесь вторым уравнением системы (I.3.71—tb2) для  $p = p(\theta)$ ,  $\varepsilon = \frac{3}{2}p(\theta)v$ .  
2. Найдите из (I.3.71—tb2)  $c_v$ , воспользуйтесь системой (I.3.72—tb3) для нахождения  $s$ .

### 3.3.2 Расчет энтальпии, энтропии и химического потенциала по известным зависимостям $c_p(\theta, p)$ , $v(\theta, p)$

● ЗАДАЧА I.33: ztb4! Для некоторой газовой системы известны зависимости  $v = v(\theta, p)$ ,  $c_p = c_p(\theta, p)$ . Рассчитать зависимости  $h = h(\theta, p)$ ,  $s = s(\theta, p)$ ,  $\mu = \mu(\theta, p)$ .

□ РЕШЕНИЕ : Вспомним соотношения (I.3.21—xt11), (I.3.22—xt12), связывающие  $h, s, p$  с химическим потенциалом  $\mu = \mu(\theta, p)$ :

$$s = -\frac{\partial \mu}{\partial \theta}, \quad v = \frac{\partial \mu}{\partial p}, \quad h = \mu - \theta \frac{\partial \mu}{\partial \theta}. \quad [tb7] \quad (I.3.77)$$

Используя соотношение (I.3.77—tb7) и определение теплоемкости  $c_p$  (I.3.69—ta21), для производных  $h$  и  $s$  по  $\theta, p$  получим:

$$\begin{aligned} c_p &= \frac{\partial h}{\partial \theta} = \frac{\partial}{\partial \theta}(\mu - \theta \frac{\partial \mu}{\partial \theta}) = -\theta \frac{\partial^2 \mu}{\partial \theta^2}; \\ \frac{\partial h}{\partial p} &= \frac{\partial}{\partial p}(\mu - \theta \frac{\partial \mu}{\partial \theta}) = v - \theta \frac{\partial v}{\partial \theta}; \\ \frac{\partial s}{\partial \theta} &= -\frac{\partial^2 \mu}{\partial \theta^2} = -\frac{c_p}{\theta}; \quad \frac{\partial s}{\partial p} = -\frac{\partial^2 \mu}{\partial \theta \partial p} = -\frac{\partial v}{\partial \theta}. \end{aligned}$$

Окончательно получаем следующие системы уравнений для расчета внутренней энергии, энтропии и свободной энергии:

$$\frac{\partial h}{\partial \theta} = c_p, \quad \frac{\partial h}{\partial p} = v - \theta \frac{\partial v}{\partial \theta}.$$

$$\frac{\partial s}{\partial \theta} = \frac{c_p}{\theta}, \quad \frac{\partial s}{\partial p} = -\frac{\partial v}{\partial \theta}.$$

$$\frac{\partial^2 \mu}{\partial \theta^2} = -\frac{c_p}{\theta}, \quad \frac{\partial \mu}{\partial p} = v.$$

Эти системы разрешимы при выполнении условия

$$\frac{\partial c_p}{\partial p} = -\theta \frac{\partial^2 v}{\partial \theta^2}.$$

Решение систем для  $h, s$  определено однозначно с точностью до аддитивной константы, системы для  $\mu$  — с точностью до линейной функции температуры.

● ЗАДАЧА I.34 НА ДОМ: ztb5! При фазовых переходах  $\lambda$ -типа теплоемкость  $c_p$  вблизи точки фазового перехода  $\theta_\lambda(p)$  имеет логарифмическую особенность при  $\theta \rightarrow \theta_\lambda(p)$ :

$$c_p(\theta, p) \sim -\alpha(p) \ln \left| \frac{\theta - \theta_\lambda(p)}{\theta_\lambda(p)} \right|.$$

Какие особенности при  $\theta \rightarrow \theta_\lambda(p)$  имеют энтропия  $s$ , энтальпия  $h$  и химический потенциал  $\mu$ ?

**▲ ОТВЕТ**: При  $\tau = \frac{\theta - \theta_\lambda(p)}{\theta_\lambda(p)} \rightarrow 0$  особенности следующие:

$$s \sim -\alpha \tau \ln|\tau|, \quad h \sim -\alpha \theta_\lambda \tau \ln|\tau|, \quad \mu \sim -\alpha \theta_\lambda \frac{\tau^2}{2} \ln|\tau|.$$

Рассмотренные способы задания термодинамических газовых систем на основе уравнений состояния объединены в таблице I.4—t1-4.

Таблица I.4: t1-4! Определение термодинамических характеристик газовых систем из уравнений состояния (в предположении, что абсолютная шкала температур введена, а механический эквивалент теплоты равен единице

Набор уравнений состояния	Термодинамические величины для расчета	Система для расчета	Условия разрешимости системы
$c_v = c_v(\theta, v), \quad p = p(\theta, v)$	$\varepsilon(\theta, v)$	$\frac{\partial \varepsilon}{\partial \theta} = c_v, \quad \frac{\partial \varepsilon}{\partial v} = \theta \frac{\partial p}{\partial \theta} - p$	$\frac{\partial c_v}{\partial v} = \theta \frac{\partial^2 p}{\partial \theta^2}$
	$s(\theta, v)$	$\frac{\partial s}{\partial \theta} = \frac{c_v}{\theta}, \quad \frac{\partial s}{\partial v} = \frac{\partial p}{\partial \theta}.$	
	$f(\theta, v)$	$\frac{\partial^2 f}{\partial \theta^2} = -\frac{c_v}{\theta}, \quad \frac{\partial f}{\partial v} = -p.$	
$c_p = c_p(\theta, p), \quad v = v(\theta, p)$	$h(\theta, p)$	$\frac{\partial h}{\partial \theta} = c_p, \quad \frac{\partial h}{\partial p} = v - \theta \frac{\partial v}{\partial \theta}$	$\frac{\partial c_p}{\partial \theta} = -\theta \frac{\partial^2 v}{\partial \theta^2}$
	$s(\theta, p)$	$\frac{\partial s}{\partial \theta} = \frac{c_p}{\theta}, \quad \frac{\partial s}{\partial p} = -\frac{\partial v}{\partial \theta}.$	
	$\mu(\theta, p)$	$\frac{\partial^2 \mu}{\partial \theta^2} = -\frac{c_p}{\theta}, \quad \frac{\partial \mu}{\partial p} = v.$	

3.3.3 Третье начало термодинамики и задание термодинамических систем

Обсудим теперь роль III начала термодинамики в задании термодинамических систем. Оно формулируется как граничное условие на энтропию при  $\theta \rightarrow 0$ .

**▲ III**: При стремлении  $\theta \rightarrow 0$  энтропия  $s(\theta, v)$  стремится к некоторой константе  $s_0$  вне зависимости от  $v$ .

Поскольку энтропия определяется с точностью до аддитивной константы, можно положить  $s_0 = 0$ . Сразу же отметим, что газ Ван-дер-Ваальса и классический идеальный газ не удовлетворяют III началу термодинамики, поскольку для этих систем при стремлении к абсолютному нулю  $s \rightarrow -\infty$ . Это связано с тем, что модель газа Ван-дер-Ваальса согласуется с опытом только при температурах, далеких от абсолютного нуля. Что касается моделей идеального квантового газа, твердого тела по Эйнштейну и Дебаю, то они удовлетворяют III началу термодинамики.

Используя III начало в виде

$$s|_{\theta=0} = 0, \quad [tb8] \quad (I.3.78)$$

можно задать термодинамическую систему, используя другие наборы уравнений состояния:

★ калорическое уравнение состояния  $c_v = c_v(\theta, v)$  и зависимость энергии основного состояния  $\varepsilon_0(v)$  от удельного объема

★ калорическое уравнение состояния  $c_p = c_p(\theta, p)$  и зависимость энтальпии при  $\theta = 0$  от давления  $h_0(p)$

Поскольку эти способы похожи, разберем один из них.

● **ЗАДАЧА I.35**: *zfb6! По известным зависимостям  $c_v(\theta, v)$  и  $\varepsilon_0(v)$  рассчитать  $s(\theta, v)$ ,  $\varepsilon(\theta, v)$ ,  $f(\theta, v)$ ,  $p(\theta, v)$ ,  $\mu(\theta, v)$ . При каких условиях задача разрешима? Решить задачу в общем случае и в частном случае  $c_v(\theta, v) = a(v)\theta^\alpha$ . Показать, что в последнем случае  $c_p - c_v < c_v$  при низких температурах.*

□ **РЕШЕНИЕ**: Воспользуемся первыми уравнениями состояний (I.3.71—tb2), (I.3.72—tb3). С учетом граничного условия (I.3.78—tb8) получим

$$\varepsilon(\theta, v) = \varepsilon_0(v) + \int_0^\theta d\vartheta c_v(\vartheta, v), \quad s(\theta, v) = \int_0^\theta \frac{d\vartheta}{\vartheta} c_v(\vartheta, v).$$

При этом интеграл для энтропии должен сходиться при  $\theta \rightarrow 0$ , следовательно, теплоемкость в этом пределе также должна равняться нулю. Свободная энергия  $f = \varepsilon - \theta s$ , давление  $p = -\partial f / \partial v$ , химический потенциал  $\mu = \varepsilon - \theta s + pv$ .

В частном случае  $c_v(\theta, v) = a(v)\theta^\alpha$  имеем:

$$\begin{aligned} \varepsilon(\theta, v) &= \varepsilon_0(v) + a(v) \frac{\theta^{\alpha+1}}{\alpha+1}, & s(\theta, v) &= a(v) \frac{\theta^\alpha}{\alpha}; & f(\theta, v) &= \varepsilon_0(v) - a(v) \frac{\theta^{\alpha+1}}{\alpha(\alpha+1)}; \\ p(\theta, v) &= -\varepsilon'_0(v) + a'(v) \frac{\theta^{\alpha+1}}{\alpha(\alpha+1)}; & \mu(\theta, v) &= (\varepsilon_0(v) - v\varepsilon'_0(v)) + (va'(v) - a(v)) \frac{\theta^{\alpha+1}}{\alpha(\alpha+1)}; \end{aligned}$$

При  $\theta \rightarrow 0$  по формуле (I.3.75—tb4a) получаем:

$$c_p - c_v = -\theta \frac{(a'(v)\theta^\alpha/\alpha)^2}{-\varepsilon''(v) + \dots} \simeq \left(\frac{a'(v)}{\alpha}\right)^2 \frac{\theta^{2\alpha+1}}{\varepsilon''(v)}$$

Основные формулы приведены в таблице I.5—t1-5.

● **ЗАДАЧА I.36 НА ДОМ**: *zfb7! Методами равновесной статистической физики удастся показать, что для нерелятивистского электронного газа при низких температурах  $c_v(\theta, v) = a(v)\theta$ , а  $pv = \frac{2}{3}\varepsilon$ . Установить, что  $\varepsilon_0 = \frac{3}{5}\varepsilon_F$ ,  $a(v) = \lambda\varepsilon_F^{-1}$ , где  $\varepsilon_F \equiv Av^{-2/3}$ ,  $A, \lambda$  — константы. Выразить  $s(\theta, v)$ ,  $\varepsilon(\theta, v)$ ,  $f(\theta, v)$ ,  $p(\theta, v)$ ,  $\mu(\theta, v)$  через  $\varepsilon_F$ .*

▲ **ОТВЕТ**:

$$\begin{aligned} s &= \lambda \frac{\theta}{\varepsilon_F}; & \varepsilon &= \frac{3}{5}\varepsilon_F \left\{ 1 + \frac{5}{6}\lambda \left( \frac{\theta}{\varepsilon_F} \right)^2 \right\}; & p &= \frac{2}{3} \frac{\varepsilon}{v}. \\ f &= \frac{3}{5}\varepsilon_F \left\{ 1 - \frac{5}{6}\lambda \left( \frac{\theta}{\varepsilon_F} \right)^2 \right\}; & \mu &= \varepsilon_F \left\{ 1 - \frac{1}{6}\lambda \left( \frac{\theta}{\varepsilon_F} \right)^2 \right\}. \end{aligned}$$

□ **УКАЗАНИЕ К РЕШЕНИЮ**: Воспользуйтесь формулами предыдущей задачи и подставьте их в соотношение  $pv = \frac{2}{3}\varepsilon$ .

● **ЗАДАЧА I.37 НА ДОМ**: *zfb8! Методами равновесной статистической физики удастся показать, что для бозе-газа при низких температурах  $c_v(\theta, v) = a(v)\theta^{3/2}$ , а  $pv = \frac{2}{3}\varepsilon$ . При этом энергия основного состояния равна нулю. Показать, что  $a(v) = Av$ . Найти  $s(\theta, v)$ ,  $\varepsilon(\theta, v)$ ,  $f(\theta, v)$ ,  $p(\theta, v)$ ,  $\mu(\theta, v)$ .*



Таблица I.5: t1-5! Задание термодинамических систем с учетом третьего начала термодинамики

Набор уравнений состояния	Термодинамические величины для расчета	Система для расчета	Условия разрешимости системы
$c_v = c_v(\theta, v), \quad \varepsilon_0 = \varepsilon_0(v)$	$\varepsilon(\theta, v)$  $s(\theta, v)$  $f(\theta, v)$	$\frac{\partial \varepsilon}{\partial \theta} = c_v, \quad \varepsilon _{\theta=0} = \varepsilon_0$  $\frac{\partial s}{\partial \theta} = \frac{c_v}{\theta}, \quad s _{\theta=0} = 0.$  $\frac{\partial^2 f}{\partial \theta^2} = -\frac{c_v}{\theta},$ $f _{\theta=0} = \varepsilon_0, \quad \frac{\partial f}{\partial \theta} _{\theta=0} = 0.$	$c_v \rightarrow_{\theta \rightarrow 0} 0.$
$c_p = c_p(\theta, p), \quad h_0 = h_0(p)$	$h(\theta, p)$  $s(\theta, p)$  $\mu(\theta, p)$	$\frac{\partial h}{\partial \theta} = c_p, \quad h _{\theta=0} = h_0$  $\frac{\partial s}{\partial \theta} = \frac{c_p}{\theta}, \quad s _{\theta=0} = 0.$  $\frac{\partial^2 \mu}{\partial \theta^2} = -\frac{c_p}{\theta},$ $\mu _{\theta=0} = h_0, \quad \frac{\partial \mu}{\partial \theta} _{\theta=0} = 0.$	$c_p \rightarrow_{\theta \rightarrow 0} 0.$

**▲ ОТВЕТ** :

$$s = \frac{2}{3}Av\theta^{3/2}, \quad \varepsilon = \frac{2}{5}Av\theta^{5/2};$$

$$f = -\frac{4}{15}Av\theta^{5/2}, \quad p = \frac{4}{15}A\theta^{5/2}, \quad \mu = 0.$$

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ** : Таким образом, для задания термодинамической газовой системы достаточно задать энергию основного состояния  $\varepsilon_0(v)$  и теплоемкость  $c_v(\theta, v)$ , стремящуюся к нулю при  $\theta \rightarrow 0$ . Поскольку расчет энергии основного состояния считается задачей квантовой механики, основная проблема переносится на нахождение теплоемкостей систем. В следующем пункте рассматриваются задачи на эту тему.

### 3.3.4 Задачи на расчет теплоемкостей

Этот пункт состоит целиком из домашних заданий.

Рассчитаем по формулам (I.3.69—та21) теплоемкости различных систем.

**● ЗАДАЧА I.38 НА ДОМ** : zfb10a! Рассчитать теплоемкости  $c_p$  и  $c_v$  для невырожденного идеального квантового газа с учетом первой поправки.

**▲ ОТВЕТ** : При  $a = +1$  для бозонного случая и  $a = -1$  для фермионного

$$c_p \simeq \frac{5}{2} + \frac{15}{4} \frac{a}{2^{5/2}} \frac{p(2\pi\hbar)^3}{\gamma(2\pi m\theta)^{3/2}\theta}, \quad \varepsilon \simeq \frac{3}{2} + \frac{3}{4} \frac{a}{2^{5/2}} \frac{(2\pi\hbar)^3}{\gamma(2\pi m\theta)^{3/2}v}.$$

**● ЗАДАЧА I.39 НА ДОМ** : zfb10b! Рассчитать  $c_p$  и  $c_v$  для сильно вырожденного идеального ферми-газа.

**▲ ОТВЕТ** :

$$c_p \simeq c_v \simeq \frac{\pi^2}{2} \frac{\theta}{\mu}.$$

**● ЗАДАЧА I.40 НА ДОМ** : zfb9! Для моделей Эйнштейна и Дебая твердого тела рассчитать теплоемкость  $c_v(\theta, v)$ . При высоких температурах ( $\theta \gg \hbar\omega_E$  или  $\theta \gg \hbar\omega_D$ ) получить формулу  $c_v \simeq 3(1 - \lambda/\theta^2)$ . Найти  $\lambda$ . Показать, что в модели Эйнштейна при  $\theta \rightarrow 0$  теплоемкость стремится к нулю экспоненциально, а в модели Дебая  $c_v \simeq bv\theta^3$ . Найти  $b$ .

**▲ ОТВЕТ** : В модели Эйнштейна

$$c_v = 3 \left( \frac{\hbar\omega_E}{\theta} \right)^2 \frac{1}{(e^{\hbar\omega_E/2\theta} - e^{-\hbar\omega_E/2\theta})^2}, \quad \lambda = \frac{1}{12}(\hbar\omega_E)^2.$$

В модели Дебая

$$c_v = v \int_0^{\omega_D} \frac{3\omega^2 d\omega}{2\pi^2 c^3} \left( \frac{\hbar\omega}{\theta} \right)^2 \frac{1}{(e^{\hbar\omega/2\theta} - e^{-\hbar\omega/2\theta})^2}, \quad \lambda = \frac{1}{20}(\hbar\omega_D)^2, \quad b = \frac{3}{2\pi} \frac{A}{\hbar^3 c^3}, \quad A = \int_0^\infty \frac{x^4 dx}{(e^x - 1)^2} = \frac{\pi^4}{15}.$$

□ УКАЗАНИЕ К РЕШЕНИЮ : Высокотемпературный предел исследуется с помощью формулы

$$\frac{x^2}{(e^{x/2} - e^{-x/2})^2} \simeq 1 - \frac{x^2}{12}$$

(обоснуйте ее разложением в ряд!). Низкотемпературный предел в модели Дебая исследуется с помощью замены  $\hbar\omega_D/\theta = x$ . Для расчета интеграла воспользуйтесь вычисленными ранее интегралами. Можно заметить, что

$$\frac{e^x}{(e^x - 1)^2} = \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} + 2\frac{e^{2x}}{(e^{2x} - 1)^2}.$$

Отсюда

$$A = \int_0^\infty dx x^4 \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} + \int_0^\infty 2dx x^4 \frac{e^{2x}}{(e^{2x} - 1)^2}.$$

С помощью замены  $2x = u$  покажите, что последний интеграл равен  $A/8$ ; получите отсюда, что

$$A = \frac{8}{7} \int_0^\infty dx x^4 \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} = \frac{4}{7} \int_{-\infty}^\infty dx x^4 \frac{e^x}{(e^x + 1)^2}.$$

Раскладывая результат (I.3.37—res22) по  $\alpha$  и приравнявая коэффициент при  $\alpha^4$ , установите, что

$$\int_{-\infty}^\infty dx x^4 \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} = \frac{7\pi^4}{15}.$$

Отсюда получите ответ.

## §4 Примеры равновесных и неравновесных процессов в термодинамике

Выше мы рассматривали различные способы задания термодинамических газовых систем. Применим полученные результаты к исследованию некоторых равновесных и неравновесных, обратимых и необратимых процессов.<sup>17</sup>

### 4.1 Необратимое сжатие (расширение) газа при скачкообразном изменении внешних параметров

В качестве примера рассмотрим процесс на рис. I.9—fgr1 .

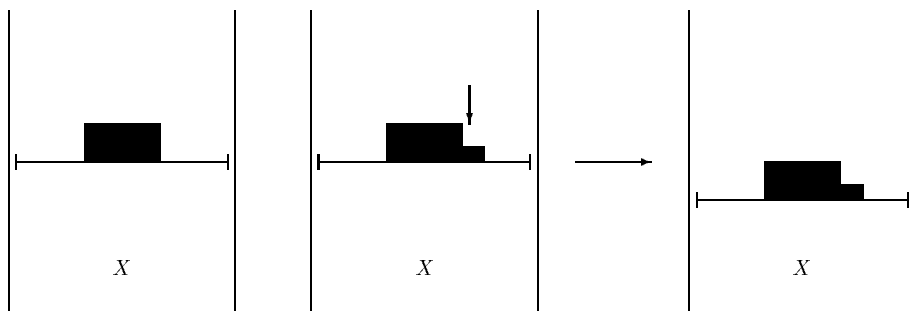


Рисунок I.9: fgr1 ! Сжатие (расширение) газа при резком изменении веса груза на поршне.

Пусть газовая система находится в цилиндре площадью поперечного сечения  $\Sigma$  под поршнем, на котором стоит груз веса  $Mg$ . Вес груза на поршне резко изменяют на  $M'g$  (например, путем добавления перегрузка весом  $(M' - M)g$ ). В данной системе возникнут колебания, описать которые методами равновесной термодинамики нельзя; зато можно найти конечное равновесное состояние, которое установится после затухания колебаний. Это состояние равновесия может быть найдено из принципа максимума энтропии при условии постоянства полной энергии системы. Как было показано в пункте 2.1, из принципа максимума энтропии

<sup>17</sup>Некоторые другие примеры равновесных и неравновесных процессов разобраны в [I2003](глава 1, параграф 1.3, пункт 3)

вытекает равенство давления газа и давления груза на поршень (I.2.3—xs1). Из этого уравнения можно найти конечное равновесное состояние.

Будем относить процесс достижения равновесия при резком изменении внешних условий к *неравновесным процессам*.

● **ЗАДАЧА I.41**: zpr1! Для случая классического идеального газа по известному начальному состоянию  $(p, V, N)$  и конечному давлению  $p'$  найти конечный объем  $V'$ .

□ РЕШЕНИЕ : Обозначим через  $\mathcal{E}$  начальную внутреннюю энергию газа,  $\mathcal{E}'$  — конечный вес груза на поршне,  $z$  и  $z'$  — начальную и конечную высоту поршня. Тогда сразу после добавления перегрузка энергия системы станет равна

$$\mathcal{E} + M'gz = \mathcal{E} + p'V,$$

а в конце процесса

$$\mathcal{E}' + M'gz' = \mathcal{E}' + p'V'.$$

Следовательно, по закону сохранения энергии

$$\mathcal{E} + p'V = \mathcal{E}' + p'V'. \quad [pr1] \quad (I.4.1)$$

По формуле (I.2.6—xs2b)  $\mathcal{E} = N\varepsilon_0 + c_v pV$ ; следовательно, соотношение (I.4.1—pr1) перепишется как

$$N\varepsilon_0 + c_v pV + p'V = N\varepsilon_0 + c_v p'V' + p'V';$$

отсюда

$$V' = V \left\{ \frac{c_v}{c_v + 1} \frac{p}{p'} + \frac{1}{c_v + 1} \right\}. \quad [pr2] \quad (I.4.2)$$

▲ **ЗАМЕЧАНИЕ** : Рассматриваемый процесс сжатия (расширения) газа при резком изменении внешних условий необратим. Действительно, снимем дополнительный перегрузок. Как вытекает из формулы (I.4.2—pr2), система возвратится не в прежнее состояние, а в состояние с объемом

$$V'' = V' \left\{ \frac{c_v}{c_v + 1} \frac{p'}{p} + \frac{1}{c_v + 1} \right\} = V \left\{ \frac{c_v}{c_v + 1} \frac{p}{p'} + \frac{1}{c_v + 1} \right\} \left\{ \frac{c_v}{c_v + 1} \frac{p'}{p} + \frac{1}{c_v + 1} \right\} \neq V.$$

Процессы перехода изображены на рис. I.10—fgp2.

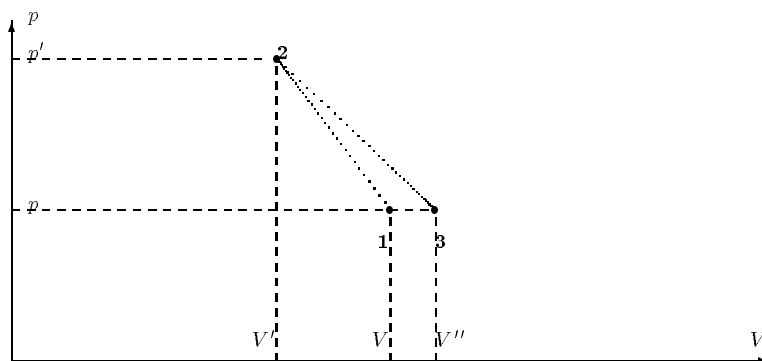


Рисунок I.10: fgp2 ! Переход газа  $(p, V, N) \Rightarrow (p', V', N) \Rightarrow (p, V'', N)$ . Данный процесс нельзя изобразить линией, а можно изобразить только набором из трех точек.

● **ЗАДАЧА I.42**: zpr2! Для случая классического идеального газа рассчитать изменение энтропии в процессе на рис. I.9—fgp1.

□ РЕШЕНИЕ : Поскольку для идеального газа энтропия выражается через  $p, V$  по формулам (I.2.1—alg) и (I.2.6—xs2b) как

$$S = N c_v \ln \frac{c_v p V}{N} + N \ln \frac{V}{N} + N \bar{s}_0, \quad [pr2a] \quad (I.4.3)$$

имеем:

$$\Delta S = N c_v \ln \frac{p'}{p} + N (c_v + 1) \ln \frac{V'}{V}.$$

Используя формулу (I.4.2—pr2), получим:

$$\Delta S = -N c_v \ln \frac{p}{p'} + N (c_v + 1) \ln \left\{ \frac{c_v}{c_v + 1} \frac{p}{p'} + \frac{1}{c_v + 1} \right\}. \quad [pr3] \quad (I.4.4)$$

● ЗАДАЧА I.43 НА ДОМ: *zfpr3!* Показать, что  $\Delta S \geq 0$ , причем равенство достигается только в случае  $p' = p$ .

□ УКАЗАНИЕ К РЕШЕНИЮ : Чтобы проверить, что функция  $f(\alpha)$  вида

$$f(\alpha) = -c_v \ln \alpha + N (c_v + 1) \ln \left\{ \frac{c_v}{c_v + 1} \alpha + \frac{1}{c_v + 1} \right\}$$

неотрицательна, покажите, что ее производная имеет тот же знак, что и  $\alpha - 1$ , поэтому минимум функции  $f$  достигается при  $\alpha = 1$ ; при этом  $f(1) = 0$ .

▲ ЗАМЕЧАНИЕ : Возрастание энтропии в процессах с резким изменением внешних условий можно объяснить из принципа максимума энтропии. Действительно, в начальный момент времени параметры, характеризующие систему (координата поршня  $z$ ), соответствует максимуму энтропии  $S(z)$  как функции  $z$  (рис. I.11—fgr3); При изменении внешних условий (веса груза) зависимость  $S(z)$  также изменяется, и система перестает находиться в точке максимума, который смещается в точку  $z'$ . При достижении нового равновесия система смещается в новый максимум энтропии, которая возрастает.

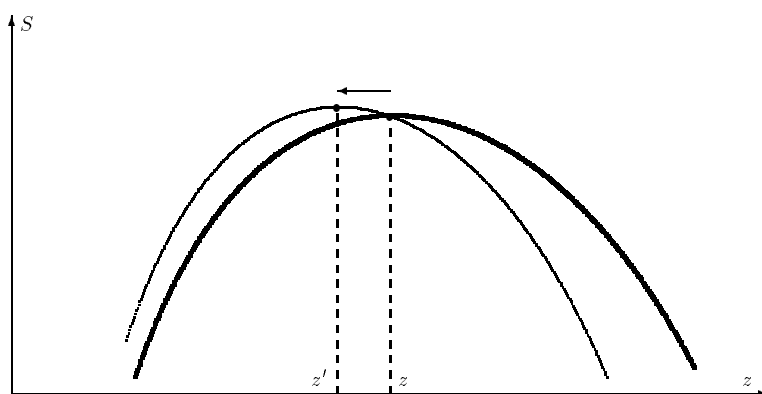


Рисунок I.11: fgr3 ! В начале процесса параметр  $z$  (высота поршня) соответствовал максимуму энтропии  $S(z) = S(\mathcal{E}_0 - Mgz, \Sigma z, N)$  (толстая линия). Изменение внешних условий (веса груза на поршне с  $Mg$  на  $M'g$  и суммарной энергии) привело к изменению вида зависимости  $S(z)$  на  $S(\mathcal{E}'_0 - M'gz, \Sigma z, N)$  (тонкая линия) с максимумом в другой точке  $z'$ . Система перейдет в новый максимум, и энтропия возрастет.

▲ ЗАМЕЧАНИЕ : Из возрастания энтропии вытекает, что неравновесные процессы являются необратимыми. Действительно, из принципа максимума энтропии вытекает, что в любом процессе энтропия либо остается неизменной, либо возрастает. Если энтропия возросла, то вернуть систему в прежнее состояние уже невозможно без изменения состояния других термодинамических систем.

## 4.2 Равновесный процесс как предельный случай неравновесного процесса

Рассмотрим теперь процесс плавного изменения давления на поршень. Именно, будем увеличивать вес груза на поршне с  $Mg$  до  $M'g$  за большое число  $n$  шагов; при этом на каждом шаге вес груза будет увеличиваться в  $\alpha = (M'/M)^{1/n} = (p'/p)^{1/n}$  раз.

● **ЗАДАЧА I.44**: *Найти конечный объем  $\bar{V}$  для процесса из очень большого числа  $n$  шагов.*

□ **РЕШЕНИЕ** : На каждом шаге по формуле (I.4.2—pr2) объем газа будет увеличиваться в  $\frac{c_v}{c_v+1} \frac{1}{\alpha} + \frac{1}{c_v+1}$  раз; следовательно, через  $n$  шагов объем газа станет равным

$$\bar{V} = V \left\{ \frac{c_v}{c_v+1} \frac{1}{\alpha} + \frac{1}{c_v+1} \right\}^n.$$

При больших  $n$  для  $1/\alpha$  имеем:

$$\frac{1}{\alpha} = \left( \frac{p}{p'} \right)^{1/n} = \exp \left\{ \frac{1}{n} \ln \frac{p}{p'} \right\} \simeq 1 + \frac{1}{n} \ln \frac{p}{p'};$$

отсюда по второму замечательному пределу имеем

$$\bar{V} = V \left\{ 1 + \frac{1}{n} \frac{c_v}{c_v+1} \ln \frac{p}{p'} \right\}^n \simeq V \exp \left\{ \frac{c_v}{c_v+1} \ln \frac{p}{p'} \right\} = V \left( \frac{p}{p'} \right)^{\frac{c_v}{c_v+1}}. \quad [pr4] \quad (I.4.5)$$

▲ **ЗАМЕЧАНИЕ** : Из формулы (I.4.5—pr4) вытекает, что при больших  $n$  процесс постепенного изменения давления на поршень обратим, так как при его проведении в обратном направлении объем газа будет равен  $\bar{V} \left( \frac{p'}{p} \right)^{\frac{c_v}{c_v+1}} = V$ , и система вернется в прежнее состояние. Процесс из  $n$  стадий можно изобразить на  $pV$ -диаграмме (рис. I.12—fgp4) как совокупность  $n$  точек, в отличие от неравновесного процесса из предыдущего пункта, изображаемого лишь начальной и конечной точкой. При больших  $n$  эти точки образуют непрерывную кривую.

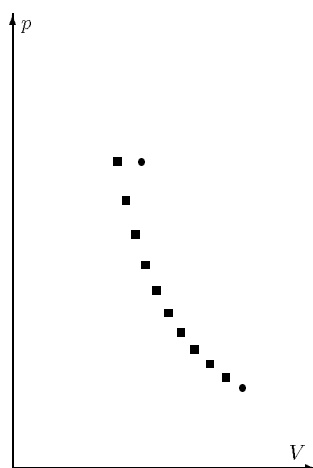


Рисунок I.12: fgp4 ! Процесс плавного изменения давления на поршень изображается  $n$  точками (маленькие квадраты), образующими непрерывную кривую при больших  $n$ . В то же время, процесс резкого изменения давления изображается начальной и конечной точками (маленькие круги).

Процесс, состоящий из большого числа близких друг к другу равновесных состояний, называют *равновесным*. В отличие от неравновесных процессов, изображаемых начальной и конечной точками, равновесные процессы изображаются в виде непрерывных кривых.

• ЗАДАЧА I.45: *zfpr5!* Рассчитать изменение энтропии в процессе плавного изменения давления на поршень.

□ РЕШЕНИЕ : Как вытекает из формулы (I.4.3—pr2a), изменение энтропии в данном процессе равно нулю:

$$\Delta S = N c_V \ln \frac{p'}{p} + N (c_v + 1) \ln \frac{\bar{V}}{V} = 0.$$

▲ ЗАМЕЧАНИЕ : При конечных  $n$  изменение энтропии, разумеется, конечно; однако при неограниченном увеличении  $n$  оно может быть сделано сколь угодно малым. Утверждение о том, что  $\Delta S = 0$  в равновесном процессе, допускает следующую геометрическую интерпретацию (рис. I.11—fgr3). На каждом шаге параметр  $z$ , отвечающий максимуму энтропии, смещается на величину порядка  $1/n$  (в этом случае суммарное смещение за  $n$  шагов порядка единицы). Вблизи максимума функция  $S(z)$  может быть аппроксимирована параболой, поэтому изменение  $S$  оказывается пропорциональным  $(\Delta z)^2 \sim 1/n^2$ . Следовательно, суммарное изменение энтропии за  $n$  шагов порядка  $1/n$  и стремится к нулю при больших  $n$ . Отсюда вытекает, что процесс постепенного изменения давления на поршень описывается дифференциальным уравнением

$$dS = 0 \quad [pr5] \quad (I.4.6)$$

не только в случае идеального газа, но и в случае произвольной газовой системы. Такой процесс называется адиабатическим. Поскольку решение дифференциального уравнения (I.4.6—pr5) обратимо, рассматриваемый равновесный процесс является обратимым.

### 4.3 Бесконечно малый необратимый процесс

*При нехватке времени этот пункт можно опустить.*

Из изложенного складывается впечатление о том, что любой процесс, состоящий из большого числа близких равновесных состояний (равновесный процесс) является обратимым. В большинстве случаев это действительно так. Тем не менее, рассмотрим контрпример, показывающий, в каком случае возможны исключения из правила.

Рассмотрим идеальный газ, находящийся в цилиндре площадью поперечного сечения  $\Sigma$ , и пусть на высотах  $z, z\alpha, z\alpha^2, \dots, z\alpha^n = \bar{z}$  имеется  $n + 1$  горизонтальная перегородка (рис. I.13—fgra1); сам же газ находится в начальном состоянии под нижней перегородкой, имея параметры  $(\mathcal{E}, \underline{V} = \Sigma \underline{z}, N)$ , а между перегородками в начале ничего нет. Будем последовательно убирать  $n$  перегородок, начиная с нижней, — газ будет расширяться; согласно I началу, внутренняя энергия газа будет оставаться постоянной и равной  $\mathcal{E}$ . Таким образом, газ будет последовательно проходить через состояния  $(\mathcal{E}, \underline{V}\alpha^k, N)$ ; этот процесс можно изобразить на  $pV$ -диаграмме в виде гиперболы  $pV = \mathcal{E}/c_v = \text{const}$ ; но обратимым этот процесс являться не будет: если вновь последовательно поставить перегородки, то между ними будет оставаться газ, так что вернуться в прежнее состояние не удастся даже при больших  $n$ .

Однако приведенное выше рассуждение о постоянстве энтропии в равновесном процессе к рассматриваемому процессу неприменимо. Действительно, на каждом шаге новое равновесное состояние не ищется из принципа максимума энтропии, а однозначно определяется законом сохранения энергии. Поэтому нет ничего удивительного в том, что изменение энтропии оказывается порядка  $1/n$ , а не порядка  $1/n^2$ .

### 4.4 Процесс теплообмена идеальных газов

*При нехватке времени этот пункт можно опустить.*

Рассмотрим два классических идеальных газа  $X_1$  и  $X_2$  с теплоемкостями при постоянном объеме  $c_{v1}$  и  $c_{v2}$ , находящиеся в сосудах с жесткими стенками. Пусть начальные состояния газов  $(\theta_1, V_1, N_1)$  и  $(\theta_2, V_2, N_2)$ . Газы начинают обмениваться теплом. В результате их температуры выравниваются.

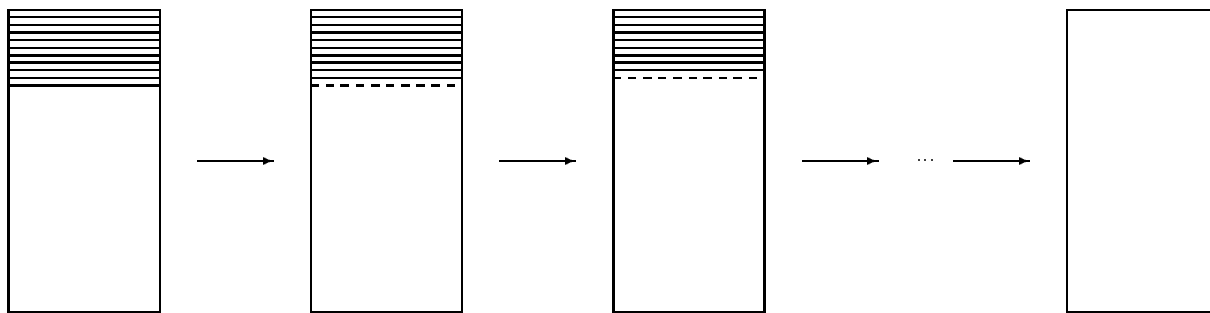


Рисунок I.13: fgpa1! К примеру необратимого процесса, состоящего из большого числа близких равновесных состояний.

• ЗАДАЧА I.46: *zfr6!* Найти конечную температуру  $\theta$  газов. Рассчитать изменение энтропии  $\Delta S$  в процессе теплообмена.

□ РЕШЕНИЕ : По формулам для внутренней энергии и энтропии идеального газа (формула (I.3.8—xt5a) при  $\theta = 0$ )

$$\varepsilon_i(\theta_i, v_i) = \varepsilon_{0i} + c_{vi}\theta_i, \quad s_i(\theta_i, v_i) = s_{0i} + c_{vi}\ln\theta_i + \ln v_i.$$

Следовательно, начальная внутренняя энергия

$$N_1[\varepsilon_{01} + c_{v1}\theta_1] + N_2[\varepsilon_{02} + c_{v2}\theta_2],$$

конечная —

$$N_1[\varepsilon_{01} + c_{v1}\theta] + N_2[\varepsilon_{02} + c_{v2}\theta].$$

По закону сохранения энергии эти величины должны быть равны. Таким образом,

$$N_1c_{v1}\theta_1 + N_2c_{v2}\theta_2 = N_1c_{v1}\theta + N_2c_{v2}\theta;$$

отсюда

$$\theta = \frac{N_1c_{v1}\theta_1 + N_2c_{v2}\theta_2}{N_1c_{v1} + N_2c_{v2}}.$$

Аналогично, начальная энтропия равна

$$N_1[s_{01} + c_{v1}\ln\theta_1 + \ln\frac{V_1}{N_1}] + N_2[s_{02} + c_{v2}\ln\theta_2 + \ln\frac{V_2}{N_2}],$$

конечная энтропия —

$$N_1[s_{01} + c_{v1}\ln\theta + \ln\frac{V_1}{N_1}] + N_2[s_{02} + c_{v2}\ln\theta + \ln\frac{V_2}{N_2}],$$

поэтому изменение энтропии

$$\Delta S = c_{v1}N_1\ln\frac{\theta}{\theta_1} + c_{v2}N_2\ln\frac{\theta}{\theta_2} = c_{v1}N_1\ln\frac{N_1c_{v1}\theta_1 + N_2c_{v2}\theta_2}{(N_1c_{v1} + N_2c_{v2})\theta_1} + c_{v2}N_2\ln\frac{N_1c_{v1}\theta_1 + N_2c_{v2}\theta_2}{(N_1c_{v1} + N_2c_{v2})\theta_2}. \quad [pr6] \quad (I.4.7)$$

• ЗАДАЧА I.47 НА ДОМ: *fpr7!* Показать, что  $\Delta S \geq 0$ , причем равенство достигается только в том случае, если  $\theta = \theta_1 = \theta_2$ .

□ УКАЗАНИЕ К РЕШЕНИЮ : Положите  $\theta_2 = \text{const}$  и исследуйте знак производной  $\frac{\partial}{\partial\theta_1}\Delta S$ .



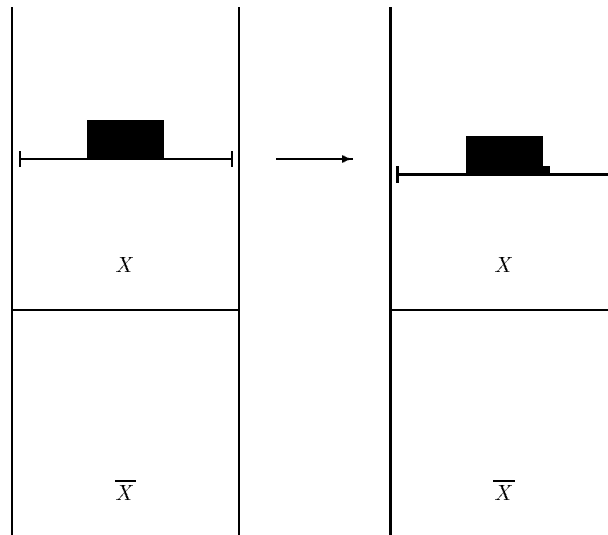


Рисунок I.14: fgpr6 ! Газ  $X$  находится в цилиндре площадью поперечного сечения  $\Sigma$  под поршнем с грузом веса  $Mg$  и обменивается теплом с другой газовой системой  $\overline{X}$ . Вес груза на поршне изменяют на малую величину, делая равным  $(M + \delta M)g$ , и дожидаются установления равновесия.

#### 4.5 Равновесный процесс сжатия (расширения) газа, обменивающегося теплом с другой системой

Выше мы уже рассматривали процесс равновесного сжатия (расширения) газа при плавном изменении давления на поршень. Предположим теперь, что цилиндр с газом при этом обменивается теплом с другой газовой системой в сосуде с жесткими стенками (рис.I.14—fgpr6).

• **ЗАДАЧА I.48:** *zfpr8!* Получить следствие закона сохранения энергии, связывающее величины:  $\delta\overline{\mathcal{E}}$  — изменение энергии газа  $\overline{X}$  в данном процессе,  $\delta\mathcal{E}$  — изменение энергии газа  $X$ ,  $\delta V$  — изменение объема газа  $X$ .

□ **РЕШЕНИЕ :** Закон сохранения энергии можно записать как

$$\delta\mathcal{E} + \delta\mathcal{E}_{\text{груза}} + \delta\overline{\mathcal{E}} = 0,$$

где  $\delta\mathcal{E}_{\text{груза}} = (M + \delta M)gz = (p + \delta p)\delta V \simeq p\delta V$  — изменение потенциальной энергии груза в поле тяжести. Следовательно, из закона сохранения энергии вытекает, что

$$\delta\mathcal{E} + p\delta V + \delta\overline{\mathcal{E}} = 0. \quad [pr7] \quad (I.4.8)$$

▲ **ЗАМЕЧАНИЕ :** Величины  $\mathcal{E}$  и  $\overline{\mathcal{E}}$  можно однозначно выразить через температуру систем  $T$  и объем газа в цилиндре  $V$ , поскольку объем газа  $\overline{V}$  и числа частиц в сосудах фиксированы. Следовательно, закон сохранения энергии (I.4.8—pr7) записывается в виде дифференциального уравнения, связывающего  $dT$  и  $dV$ . Решение такого дифференциального уравнения описывает обратимый равновесный процесс. Таким образом, на основе только закона сохранения энергии и принципа термодинамической транзитивности показано, что процесс бесконечно медленного изменения давления на поршень обратим. Этот вывод играет важную роль при эмпирическом построении термодинамики, когда сначала устанавливается справедливость закона сохранения энергии как обобщения опытных фактов; для введения же понятия энтропии необходимо использовать свойство обратимости равновесного процесса.

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ** : Поскольку по основному уравнению равновесной термодинамики (I.2.11—xs6)

$$d\mathcal{E} + pdV = \theta dS, \quad d\mathcal{E} = \theta d\bar{S},$$

где  $S, \bar{S}$  — энтропии газов  $X$  и  $\bar{X}$ , соотношение (I.4.8—pr7) можно преобразовать к виду

$$\delta S + \delta \bar{S} = 0. \quad [pr10] \quad (I.4.9)$$

Формулу (I.4.9—pr10) можно было бы написать сразу — на основе приведенных выше рассуждений о бесконечной малости изменения энтропии в равновесном процессе. Однако это потребовало бы использования как первого, так и второго начал термодинамики; приведенный же выше в решении задачи I.48—zfpr8 вывод не использует второго начала термодинамики.

Немного усложним пример на рис. I.14—fgr6 — рассмотрим процесс на рис. I.15—fgr6a, с дополнительным нагреванием газа  $\bar{X}$ .

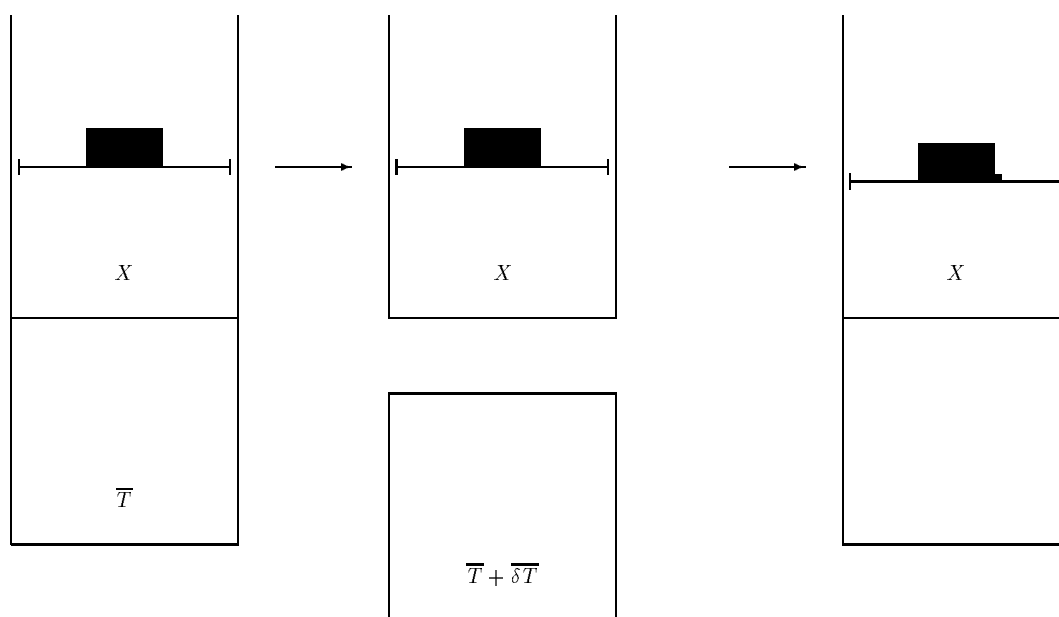


Рисунок I.15: fgr6a ! Газ  $X$  находится в цилиндре площадью поперечного сечения  $\Sigma$  под поршнем с грузом веса  $Mg$  и обменивается теплом с другой газовой системой  $\bar{X}$ . Системы теплоизолировали друг от друга, температуру газа  $\bar{X}$  увеличили на  $\delta\bar{T}$ , вес груза на поршне изменили на величину  $\delta Mg$ ; после этого системы вновь начали обмениваться теплом, а поршень отпустили. В результате установилось новое равновесное состояние.

**● ЗАДАЧА I.49** : zfpr8a! Получить следствие закона сохранения энергии, связывающее величины:  $\delta\bar{\mathcal{E}}$  — изменение энергии газа  $\bar{X}$  на этапе установления равновесия,  $\delta\mathcal{E}$  — изменение энергии газа  $X$  на этом же этапе,  $\delta V$  — изменение объема газа  $X$  на этом этапе.

□ РЕШЕНИЕ : Все рассуждения задачи (I.48—zfpr8), а также формула (I.4.9—pr10) остаются в силе.

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ** : Соотношение (I.4.8—pr7) допускает следующую интерпретацию. Величина  $-\delta\bar{\mathcal{E}} \equiv \delta Q$  называется количеством теплоты, полученном газом  $X$  в данном процессе, величина  $\delta\mathcal{E}_{\text{груза}} = p\delta V \equiv \delta W$  — работой, совершенной газом  $X$  в этом процессе.

В этих обозначениях из закона сохранения энергии вытекает следующее важное свойство равновесных процессов:

$$\delta Q = \delta\mathcal{E} + \delta W, \quad \delta W = p\delta V. \quad [pr8] \quad (I.4.10)$$

Соотношение (I.4.10—pr8) иногда называют дифференциальной формой первого начала термодинамики. Однако закон сохранения энергии применительно к тепловым процессам — несомненно более общее утверждение,

чем его частный случай (I.4.10—pr8), который позволяет исследовать только равновесные процессы.

Комбинируя соотношение (I.4.10—pr8) с основным уравнением равновесной термодинамики (I.2.11—xs6), получаем важное следствие закона сохранения энергии и принципа максимума энтропии для равновесных процессов:

$$\delta Q = \theta dS. \quad [pr9] \quad (I.4.11)$$

Его иногда называют дифференциальной формой второго начала термодинамики.

Понятия количества теплоты и работы введены здесь только для процесса, изображенного на рис. I.15—fgr6a. В общем случае определять эти понятия надо с осторожностью: не всегда возможно разделить изменение внутренней энергии на теплопередачу и работу. Встречающиеся в литературе "универсальные" определения понятий количества теплоты и работы при более внимательном рассмотрении оказываются применимы лишь к ограниченному классу процессов (например, к процессам, состоящим из большого числа "элементарных" шагов, изображенных на рис. I.15—fgr6a).

## 4.6 Теплоемкость процесса

*Этот пункт целиком состоит из домашних заданий и предназначен для самостоятельного изучения студентами*

Часто используется понятие теплоемкости равновесного процесса (состоящего из большого числа шагов, представленных на рис. I.15—fgr6a): под ней понимают отношение количества теплоты, сообщаемого системе, к изменению температуры:

$$C = \frac{\delta Q}{\delta \theta}.$$

Как вытекает из (I.4.10—pr8), удельная теплоемкость процесса  $c = C/N$  равна

$$c = \frac{\delta \varepsilon + p \delta v}{\delta \theta}.$$

**■ ПРИМЕР**: При  $v = \text{const}$

$$c = \left. \frac{\delta \varepsilon}{\delta \theta} \right|_{v=\text{const}} = c_v;$$

при  $p = \text{const}$

$$c = \left. \frac{\delta(\varepsilon + p \delta v)}{\delta \theta} \right|_{p=\text{const}} = \left. \frac{\delta h}{\delta \theta} \right|_{p=\text{const}} = c_p.$$

**● ЗАДАЧА I.50 НА ДОМ**: *zfpr10! Рассчитать теплоемкость процесса, если:*

(а) известны уравнения состояния газа  $c_v = c_v(\theta, v)$ ,  $p = p(\theta, v)$ , а также график процесса  $\theta = \theta(\alpha)$ ,  $v = v(\alpha)$  в  $\theta v$ -координатах; (б) известны уравнения состояния газа  $c_p = c_p(\theta, p)$ ,  $v = v(\theta, p)$ , а также его график  $p = p(\alpha)$ ,  $\theta = \theta(\alpha)$  в  $p\theta$ -координатах.

**▲ ОТВЕТ**:

$$c = c_v + \theta \frac{\partial p}{\partial \theta} \frac{dv}{d\theta}; \quad c = c_p - \theta \frac{\partial v}{\partial \theta} \frac{dp}{d\theta}.$$

**□ УКАЗАНИЕ К РЕШЕНИЮ**: Воспользуйтесь формулой

$$c = \theta \frac{ds}{d\theta}$$

и соотношениями таблицы I.4—t1-4.

● ЗАДАЧА I.51 НА ДОМ: *zfp11!* Для некоторой газовой системы известно, что  $\varepsilon = \kappa v$ ,  $\kappa = \text{const}$ . Записать уравнение адиабаты ( $c = 0$ ) в  $pv$ -,  $p\theta$ -,  $\theta v$ - координатах.

▲ ОТВЕТ:

$$pv^{\frac{\kappa+1}{\kappa}} = \text{const}; \quad v\theta^\kappa = \text{const}; \quad p^{-1}\theta^{\kappa+1} = \text{const}.$$

□ УКАЗАНИЕ К РЕШЕНИЮ : В  $pv$ -координатах все очевидно; в  $\theta v$ -координатах запишите уравнение адиабаты  $\theta \frac{\partial s}{\partial \theta} d\theta + \theta \frac{\partial s}{\partial v} dv = 0$ , преобразуете его к виду  $\frac{\partial \varepsilon}{\partial \theta} d\theta + \theta \frac{\partial p}{\partial \theta} dv = 0$  (воспользуйтесь уравнениями таблицы I.4—t1-4!), воспользуйтесь свойством  $\varepsilon = \kappa v$ .

В  $p\theta$ -координатах для  $s(\theta, p)$  запишите соотношение  $\theta \frac{\partial s}{\partial \theta} d\theta + \theta \frac{\partial s}{\partial p} dp = 0$ , преобразуйте его к виду  $\frac{\partial h}{\partial \theta} d\theta - \theta \frac{\partial v}{\partial \theta} dp = 0$  (воспользуйтесь уравнениями таблицы I.4—t1-4!), воспользуйтесь свойством  $h = (\kappa + 1)pv$ .

△ Конец семинара 4

● Возможное задание на дом: задачи I.34—ztb5, I.16—zfq3, I.36—zfb7, I.37—zfb8, I.43—zfp3, I.50—zfp10.

△ Начало семинара 5

## §5 Термодинамика диэлектриков, магнетиков, равновесного излучения, двухфазных систем, газов во внешнем поле и газовых смесей

Выше мы построили термодинамику газовых систем в "теоретическом" подходе. Специфика газовых систем заключалась в том, что из состояния описывалось набором трех параметров  $(\mathcal{E}, V, N)$ . В этом параграфе рассматриваются другие виды термодинамических систем:

- ★ диэлектрики;
- ★ магнетики;
- ★ двухфазные системы;
- ★ газовые системы во внешнем поле;
- ★ газовые смеси.

Состояние этих системы задаются другими наборами параметров.

### 5.1 Диэлектрики в термодинамике

При построении термодинамики газовых систем они помещались в сосуды с жесткими или подвижными стенками. Аналогично, поместим диэлектрик в плоский конденсатор с площадью пластин  $\Sigma$  и расстоянием между ними  $l$ . Для простоты будем пренебрегать тепловым расширением диэлектрика (можно было бы рассматривать и газовую систему с диэлектрическими свойствами, но тогда состояние описывалось бы большим числом параметров). Будем предполагать, что состояние конденсатора с диэлектриком при заданных размерах конденсатора  $\Sigma, l$  однозначно определяется его энергией  $\mathcal{E}$  и зарядом на пластинах  $q$ . В отличие от конденсатора без диэлектрика, емкость  $C$  конденсатора с диэлектриком зависит от температуры, поэтому формулой  $\mathcal{E} = \frac{q^2}{2C}$ , полученной в предположении  $C = \text{const}$ , пользоваться нельзя.

Все термодинамические свойства конденсатора с диэлектриком однозначно определяются зависимостью его энтропии от термодинамического состояния

$$S = S(\mathcal{E}, q; \Sigma, l).$$

Рассмотрим соответствующие примеры решения задач на основе принципов сохранения энергии и максимума энтропии.

● **ЗАДАЧА I.52**: z501! Заряженный конденсатор с диэлектриком с известными  $\Sigma, l, q$  и известной зависимостью  $S(\mathcal{E}, q; \Sigma, l)$ , отключенный от источника, обменивается теплом с газовой системой  $\bar{X}$  из  $\bar{N}$  частиц в объеме  $\bar{V}$  с жесткими стенками. Зависимость  $\bar{S}(\bar{\mathcal{E}}, \bar{V}, \bar{N})$  для газа  $\bar{X}$  также задана. Суммарная энергия систем равна  $\mathcal{E}_0$ . Найти равновесное состояние.

□ **РЕШЕНИЕ** : Рассуждения полностью повторяют решение задачи I.3—z23. Обозначая за  $\mathcal{E}$  энергию конденсатора с диэлектриком, за  $\bar{\mathcal{E}} = \mathcal{E}_0 - \mathcal{E}$  — энергию газа  $\bar{X}$ , запишем принцип максимума энтропии:

$$f(\mathcal{E}) = S(\mathcal{E}, q; \Sigma, l) + \bar{S}(\mathcal{E}_0 - \mathcal{E}, \bar{V}, \bar{N}) \rightarrow \max.$$

Повторяя рассуждения задачи I.3—z23, из соотношения  $f'(\mathcal{E}) = 0$  находим условие равновесия

$$\frac{\partial S}{\partial \mathcal{E}}(\mathcal{E}, q; \Sigma, l) = \frac{\partial \bar{S}}{\partial \bar{\mathcal{E}}}(\bar{\mathcal{E}}, \bar{V}, \bar{N}). \quad [u01] \quad (I.5.1)$$

▲ **ЗАМЕЧАНИЕ** : Таким образом, диэлектрик и газовая система находятся в состоянии теплового равновесия, если у них одинаковы величины  $\frac{\partial S}{\partial \mathcal{E}}$ . Если для газовой системы принята абсолютная шкала температур, то  $\frac{\partial \bar{S}}{\partial \bar{\mathcal{E}}} = \theta^{-1}$ , тогда и абсолютная температура диэлектрика будет определяться из условия

$$\frac{\partial S}{\partial \mathcal{E}}(\mathcal{E}, q; \Sigma, l) = \frac{1}{\theta}. \quad [u02] \quad (I.5.2)$$

● **ЗАДАЧА I.53**: z502! Конденсатор с известными размерами  $\Sigma, l$ , заполненный диэлектриком, подключен к конденсатору без диэлектрика, постоянной электроемкости  $C_0$  (электрическая схема цепи изображена на рис. I.16—fg501). Полная энергия системы равна  $\mathcal{E}_0$ , суммарный заряд на конденсаторах  $q_0$ . Найти состояние равновесия системы. Зависимость  $S(\mathcal{E}, q; \Sigma, l)$  для конденсатора с диэлектриком. Считать, что тепло, выделяемое в проводах (на резисторе), полностью идет на нагревание диэлектрика.

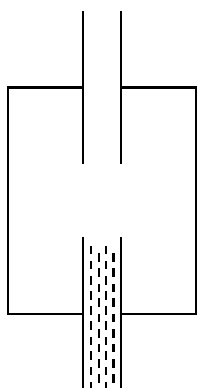


Рисунок I.16: fg501 ! Конденсатор с диэлектриком подсоединен к конденсатору без диэлектрика.

□ **РЕШЕНИЕ** : Рассуждения аналогичны решению задачи I.1—z21. Данная система имеет одну степень свободы. Действительно, полная энергия  $\mathcal{E}_0$  складывается из энергии конденсатора с диэлектриком  $\mathcal{E}$  и энергии конденсатора без диэлектрика  $\frac{(q_0 - q)^2}{2C_0}$  ( $q$  — заряд конденсатора с диэлектриком). Поэтому энергия конденсатора с диэлектриком однозначно выражается через  $q$  по формуле

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 - \frac{(q_0 - q)^2}{2C_0}.$$

Равновесное значение параметра  $q$  определяется из принципа максимума энтропии:

$$f(q) = S(\mathcal{E}_0 - \frac{(q_0 - q)^2}{2C_0}, q; \Sigma, l) \rightarrow \max.$$

Запишем условие максимума  $f'(q) = 0$ . Применим правило дифференцирования сложной функции:

$$f'(q) = \frac{\partial S}{\partial \mathcal{E}}(\mathcal{E}_0 - \frac{(q_0 - q)^2}{2C_0}, q; \Sigma, l) \times \left(-\frac{q - q_0}{C_0}\right) + \frac{\partial S}{\partial q}(\mathcal{E}_0 - \frac{(q_0 - q)^2}{2C_0}, q; \Sigma, l).$$

Следовательно, равновесное значение заряда  $q$  определяется из соотношения

$$\frac{q_0 - q}{C_0} = -\frac{\frac{\partial S}{\partial q}(\mathcal{E}, q; \Sigma, l)}{\frac{\partial S}{\partial \mathcal{E}}(\mathcal{E}, q; \Sigma, l)}, \quad \mathcal{E} = \mathcal{E}_0 - \frac{(q_0 - q)^2}{2C_0}. \quad [u03] \quad (I.5.3)$$

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: Условие равновесия (I.5.3—u03) можно проинтерпретировать следующим образом. Левая часть является напряжением на конденсаторе без диэлектрика, которое в равновесном состоянии должно совпадать с напряжением на конденсаторе с диэлектриком. Следовательно, соотношение (I.5.3—u03) позволяет выразить напряжение на конденсаторе с диэлектриком через его термодинамическое состояние

$$U = -\frac{\frac{\partial S}{\partial q}(\mathcal{E}, q; \Sigma, l)}{\frac{\partial S}{\partial \mathcal{E}}(\mathcal{E}, q; \Sigma, l)}, \quad [u04] \quad (I.5.4)$$

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: Комбинируя формулы (I.5.2—u02) и (I.5.4—u04), получим

$$\frac{\partial S}{\partial \mathcal{E}} = \frac{1}{\theta}, \quad \frac{\partial S}{\partial q} = -\frac{U}{\theta}.$$

Эти формулы по аналогии с термодинамикой газовых систем приводятся к более компактному виду. Запишем  $dS$  при  $\Sigma, l = \text{const}$ :

$$dS = \frac{\partial S}{\partial \mathcal{E}} d\mathcal{E} + \frac{\partial S}{\partial q} dq = \frac{1}{\theta} d\mathcal{E} - \frac{U}{\theta} dq;$$

отсюда получаем основное уравнение равновесной термодинамики конденсатора с диэлектриком:

$$dS = \frac{1}{\theta} [d\mathcal{E} - U dq], \quad \Sigma, l = \text{const}. \quad [u05] \quad (I.5.5)$$

Можно рассматривать и различные равновесные и неравновесные процессы с конденсатором с диэлектриком. Характерный пример (аналог примера на рис. I.15—fgp6a) изображен на рис. I.17—fg502).

**● ЗАДАЧА I.54**: z503! Получить следствие закона сохранения энергии, связывающее величины:  $\delta\bar{\mathcal{E}}$  — изменение энергии газа  $\bar{X}$  на этапе установления равновесия,  $\delta\mathcal{E}$  — изменение энергии конденсатора с диэлектриком  $X$  на этом же этапе,  $\delta q$  — изменение заряда на конденсаторе с диэлектриком  $X$  на этом этапе.

**□ РЕШЕНИЕ**: Закон сохранения энергии можно записать как

$$\delta\mathcal{E} + \delta\mathcal{E}_0 + \delta\bar{\mathcal{E}} = 0,$$

где  $\delta\mathcal{E}_0$  — изменение энергии  $\mathcal{E}_0$  конденсатора без диэлектрика. Поскольку  $\mathcal{E}_0$  выражается через заряд  $q_0$  на конденсаторе без диэлектрика как  $\mathcal{E}_0 = \frac{q_0^2}{2C_0}$ ,

$$\delta\mathcal{E}_0 = \frac{1}{C_0} q_0 \delta q_0 = -\frac{q_0}{C_0} \delta q = -U \delta q,$$

где  $U$  — напряжение на конденсаторах. Следовательно,

$$\delta\mathcal{E} - U \delta q + \delta\bar{\mathcal{E}} = 0. \quad [u06] \quad (I.5.6)$$

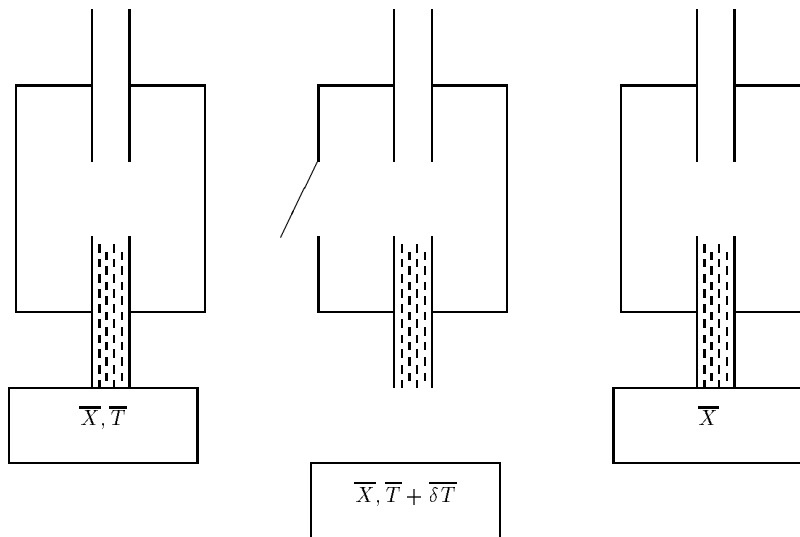


Рисунок I.17: fg502 ! В исходном состоянии конденсатор с диэлектриком  $X$  подсоединен (ключ замкнут) к конденсатору постоянной электроемкости и обменивается теплом с газовой системой  $\bar{X}$ . Системы теплоизолируют, ключ размыкают, температуру газа  $\bar{X}$  увеличивают на  $\delta T$ , заряд конденсатора без диэлектрика — на  $\delta q'$ . После этого системы вновь начинают обмениваться теплом, а ключ замыкают. Устанавливается новое равновесное состояние.

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: По аналогии с газовыми системами, величина  $-\delta\bar{\mathcal{E}} \equiv \delta Q$  называется количеством теплоты, полученным конденсатором с диэлектриком, изменение энергии конденсатора без диэлектрика  $\delta\mathcal{E}_0 = -U\delta q \equiv \delta W$  — работой, совершенной конденсатором с диэлектриком. В этих обозначениях с учетом (I.5.5—u05) получаем важные следствия начал термодинамики:

$$\delta Q = \delta\mathcal{E} + \delta W, \quad \delta W = -U\delta q,$$

$$\delta Q = \theta dS.$$

## 5.2 Магнетики в термодинамике

Построение термодинамики магнетиков полностью аналогично термодинамике диэлектриков. Поместим магнетик в катушку индуктивности с площадью поперечного сечения  $\Sigma$ , длиной  $l$  и числом витков  $n$ . Будем предполагать, что катушка индуктивности сверхпроводящая, тогда магнитный поток  $\Phi$  через короткозамкнутую катушку будет являться сохраняющейся величиной.

Пренебрежем тепловым расширением магнетика и предположим, что состояние катушки индуктивности с магнетиком при заданных  $\Sigma, l, n$  однозначно определяется ее энергией  $\mathcal{E}$  и магнитным потоком  $\Phi$  через нее. Все термодинамические свойства катушки индуктивности с магнетиком однозначно определяются зависимостью ее энтропии от термодинамического состояния:

$$S = S(\mathcal{E}, \Phi; \Sigma, l, n).$$

Рассмотрим соответствующие примеры решения задач на основе принципов сохранения энергии и максимума энтропии.

**● ЗАДАЧА I.55**: z504! Короткозамкнутая катушка индуктивности с магнетиком с известными  $\Sigma, l, n$  и заданным магнитным потоком  $\Phi$  и известной зависимостью  $S(\mathcal{E}, \Phi; \Sigma, l, n)$  обменивается теплом с газовой

системой  $\bar{X}$  из  $\bar{N}$  частиц в объеме  $\bar{V}$  с жесткими стенками. Зависимость  $\bar{S}(\bar{\mathcal{E}}, \bar{V}, \bar{N})$  для газа  $\bar{X}$  также задана. Суммарная энергия систем равна  $\mathcal{E}_0$ . Найти равновесное состояние.

□ РЕШЕНИЕ : Рассуждения полностью повторяют решение задач I.3—z23 и I.52—z501. Обозначая за  $\mathcal{E}$  энергию катушки индуктивности с магнетиком, за  $\bar{\mathcal{E}} = \mathcal{E}_0 - \mathcal{E}$  — энергию газа  $\bar{X}$ , запишем принцип максимума энтропии:

$$f(\mathcal{E}) = S(\mathcal{E}, \Phi; \Sigma, l, n) + \bar{S}(\mathcal{E}_0 - \mathcal{E}, \bar{V}, \bar{N}) \rightarrow \max.$$

Повторяя рассуждения задач I.3—z23, I.52—z501, из соотношения  $f'(\mathcal{E}) = 0$  находим условие равновесия

$$\frac{\partial S}{\partial \mathcal{E}}(\mathcal{E}, q; \Sigma, l) = \frac{\partial \bar{S}}{\partial \bar{\mathcal{E}}}(\bar{\mathcal{E}}, \bar{V}, \bar{N}). \quad [u01a] \quad (I.5.7)$$

▲ ЗАМЕЧАНИЕ : Таким образом, магнетик и газовая система находятся в состоянии теплового равновесия, если у них одинаковы величины  $\frac{\partial S}{\partial \mathcal{E}}$ . Если для газовой системы принята абсолютная шкала температур, то  $\frac{\partial \bar{S}}{\partial \bar{\mathcal{E}}} = \theta^{-1}$ , тогда и абсолютная температура диэлектрика будет определяться из условия

$$\frac{\partial S}{\partial \mathcal{E}}(\mathcal{E}, \Phi; \Sigma, l, n) = \frac{1}{\theta}. \quad [u02a] \quad (I.5.8)$$

● ЗАДАЧА I.56 : z502a! Сверхпроводящая катушка индуктивности с известными параметрами  $\Sigma, l, n$ , запитанная магнетиком, подключена к другой сверхпроводящей катушке без магнетика, постоянной индуктивности  $L_0$  (электрическая схема цепи изображена на рис. I.18—fg501a). Полная энергия системы равна  $\mathcal{E}_0$ , сохраняющийся суммарный магнитный поток через катушки равен  $\Phi_0$ . Найти состояние равновесия системы. Зависимость  $S(\mathcal{E}, \Phi; \Sigma, l, n)$  для катушки с магнетиком известна. Считать, что тепло, выделяемое в проводках (на резисторе), полностью идет на нагревание магнетика.

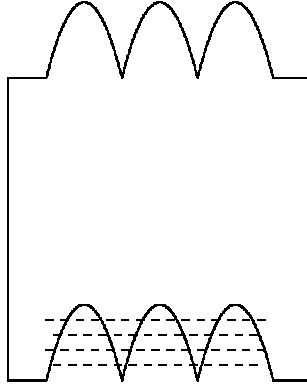


Рисунок I.18: fg501a ! Катушка индуктивности с магнетиком подсоединена к катушке индуктивности без магнетика.

□ РЕШЕНИЕ : Рассуждения аналогичны решениям задач I.1—z21 и I.53—z502. Данная система имеет одну степень свободы. Действительно, полная энергия  $\mathcal{E}_0$  складывается из энергии катушки с магнетиком  $\mathcal{E}$  и энергии катушки без магнетика  $\frac{(\Phi_0 - \Phi)^2}{2L_0}$  ( $\Phi$  — магнитный поток через катушку с магнетиком). Поэтому энергия катушки с магнетиком однозначно выражается через  $\Phi$  по формуле

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 - \frac{(\Phi_0 - \Phi)^2}{2L_0}.$$

Равновесное значение параметра  $\Phi$  определяется из принципа максимума энтропии:

$$f(\Phi) = S\left(\mathcal{E}_0 - \frac{(\Phi_0 - \Phi)^2}{2L_0}, q; \Sigma, l, n\right) \rightarrow \max.$$



Запишем условие максимума  $f'(q) = 0$ . Применим правило дифференцирования сложной функции:

$$f'(\Phi) = \frac{\partial S}{\partial \mathcal{E}}(\mathcal{E}_0 - \frac{(\Phi_0 - \Phi)^2}{2L_0}, \Phi; \Sigma, l, n) \times \left( -\frac{\Phi - \Phi_0}{l_0} \right) + \frac{\partial S}{\partial \Phi}(\mathcal{E}_0 - \frac{(\Phi_0 - \Phi)^2}{2L_0}, q; \Sigma, l, n).$$

Следовательно, равновесное значение заряда  $\Phi$  определяется из соотношения

$$\frac{\Phi_0 - \Phi}{L_0} = -\frac{\frac{\partial S}{\partial \Phi}(\mathcal{E}, \Phi; \Sigma, l, n)}{\frac{\partial S}{\partial \mathcal{E}}(\mathcal{E}, \Phi; \Sigma, l, n)}, \quad \mathcal{E} = \mathcal{E}_0 - \frac{(\Phi_0 - \Phi)^2}{2L_0}. \quad [u03a] \quad (I.5.9)$$

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: Условие равновесия (I.5.9—u03a) можно проинтерпретировать следующим образом. Левая часть пропорциональна току через катушку индуктивности без магнетика (в систему СГС индуктивность определена как  $\Phi_0 - \Phi = \frac{L_0 I}{c}$ , где  $c$ —скорость света,  $I$  — ток через катушку). Следовательно, соотношение (I.5.9—u03a) позволяет выразить ток через катушку с магнетиком через ее термодинамическое состояние:

$$\frac{I}{c} = -\frac{\frac{\partial S}{\partial \Phi}(\mathcal{E}, \Phi; \Sigma, l, n)}{\frac{\partial S}{\partial \mathcal{E}}(\mathcal{E}, \Phi; \Sigma, l, n)}. \quad [u04a] \quad (I.5.10)$$

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: Комбинируя формулы (I.5.8—u02a) и (I.5.10—u04a), получим

$$\frac{\partial S}{\partial \mathcal{E}} = \frac{1}{\theta}, \quad \frac{\partial S}{\partial \Phi} = -\frac{I}{c\theta}.$$

Эти формулы по аналогии с термодинамикой газовых систем приводятся к более компактному виду. Запишем  $dS$  при  $\Sigma, l, n = const$ :

$$dS = \frac{\partial S}{\partial \mathcal{E}} d\mathcal{E} + \frac{\partial S}{\partial \Phi} d\Phi = \frac{1}{\theta} d\mathcal{E} - \frac{I}{c\theta} d\Phi;$$

отсюда получаем основное уравнение равновесной термодинамики катушки с магнетиком:

$$dS = \frac{1}{\theta} [d\mathcal{E} - \frac{I}{c} d\Phi], \quad \Sigma, l, n = const. \quad [u05a] \quad (I.5.11)$$

Можно рассматривать и различные равновесные и неравновесные процессы с катушкой с магнетиком. Характерный пример (аналог примера на рис. I.15—fgr6a) изображен на рис. I.19—fgr502a).

**● ЗАДАЧА I.57**: z503a! Получить следствие закона сохранения энергии, связывающее величины:  $\delta \bar{\mathcal{E}}$  — изменение энергии газа  $\bar{X}$  на этапе установления равновесия,  $\delta \mathcal{E}$  — изменение энергии катушки с магнетиком  $X$  на этом же этапе,  $\delta \Phi$  — изменение потока через катушку с магнетиком  $X$  на этом этапе.

**□ РЕШЕНИЕ** : Закон сохранения энергии можно записать как

$$\delta \mathcal{E} + \delta \mathcal{E}_0 + \delta \bar{\mathcal{E}} = 0,$$

где  $\delta \mathcal{E}_0$  — изменение энергии  $\mathcal{E}_0$  катушки без магнетика. Поскольку  $\mathcal{E}_0$  выражается через поток  $\Phi_0$  через катушку без магнетика, как  $\mathcal{E}_0 = \frac{\Phi_0^2}{2L_0}$ , имеем:

$$\delta \mathcal{E}_0 = \frac{1}{L_0} \Phi_0 \delta \Phi_0 = -\frac{\Phi_0}{L_0} \delta \Phi = -\frac{I}{c} \delta \Phi,$$

где  $I$  — токи через катушки. Следовательно,

$$\delta \mathcal{E} - \frac{I}{c} \delta \Phi + \delta \bar{\mathcal{E}} = 0. \quad [u06a] \quad (I.5.12)$$

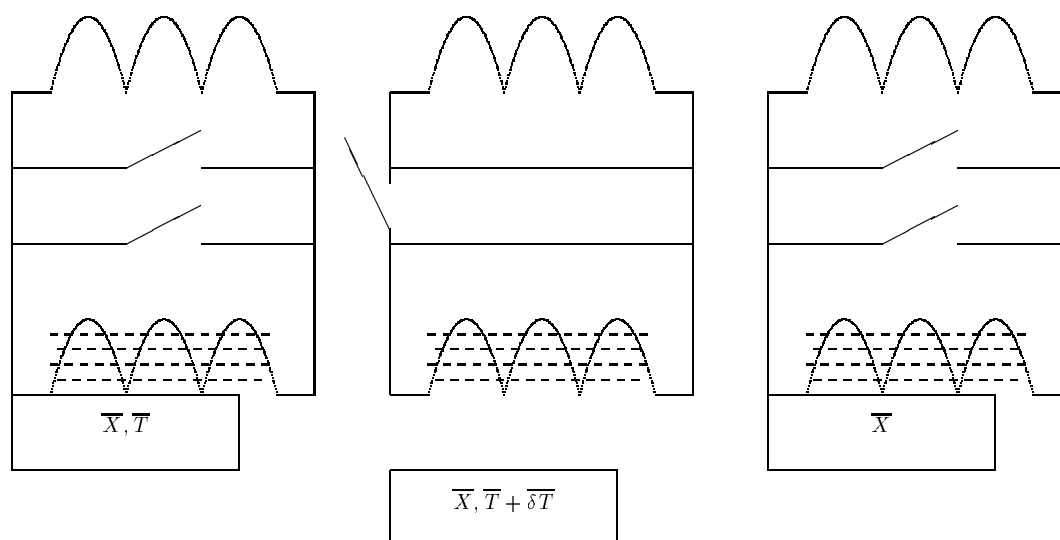


Рисунок I.19: fg502a ! В исходном состоянии катушка индуктивности с магнетиком  $X$  подсоединена к другой катушке без магнетика (ключ  $K1$  замкнут, ключи  $K2$  и  $K3$  разомкнуты) и обменивается теплом с газовой системой  $\overline{X}$ . Системы теплоизолируют, ключи  $K2$  и  $K3$  замыкают (это обеспечивает сохранение потоков через катушки), ключ  $K1$  размыкают, температуру газа  $\overline{X}$  увеличивают на  $\delta T$ , поток через катушку без магнетика — на  $\delta \Phi'$  (например, путем ее подсоединения в другую электрическую цепь). После этого системы вновь начинают обмениваться теплом, ключ  $K1$  замыкают, ключи  $K2$  и  $K3$  размыкают. Устанавливается новое равновесное состояние.

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: По аналогии с газовыми системами, величина  $-\delta \overline{\mathcal{E}} \equiv \delta Q$  называется количеством теплоты, полученным катушкой с магнетиком, изменение энергии катушки без магнетика  $\delta \mathcal{E}_0 = -U \delta q \equiv \delta W$  — работой, совершенной катушкой с магнетиком. В этих обозначениях с учетом (I.5.11—и05a) получаем важные следствия начал термодинамики:

$$\delta Q = \delta \mathcal{E} + \delta W, \quad \delta W = \frac{I}{c} \delta \Phi,$$

$$\delta Q = \theta dS.$$

### 5.3 Термодинамические потенциалы и уравнения состояния для диэлектриков и магнетиков

#### 5.3.1 Основное уравнение равновесной термодинамики диэлектриков и магнетиков для удельных величин

Запишем основное уравнение равновесной термодинамики диэлектриков (I.5.5—и05) (магнетиков (I.5.11—и05a)) для удельных величин: обозначим через  $\sigma = \frac{S}{V} = \frac{S}{\Sigma l}$  энтропию единицы объема,  $u = \frac{\mathcal{E}}{V} = \frac{\mathcal{E}}{\Sigma l}$  — внутреннюю энергию единицы объема диэлектрика (магнетика).

**● ЗАДАЧА I.58**: z511! Переписать уравнения (I.5.5—и05) и (I.5.11—и05a) в переменных  $\sigma, u$ , а также  $E, D$  (для диэлектрика) или  $H, B$  (для магнетика).

**□ РЕШЕНИЕ**: Рассмотрим конденсатор с диэлектриком. По определению напряжения  $U$ , оно связано с напряженностью  $E$  электрического поля внутри конденсатора как

$$U = El.$$

Далее, согласно одному из уравнений Максвелла,  $\text{div} \vec{D} = 4\pi\rho$ , и поток вектора  $\vec{D}$  через любую замкнутую поверхность  $\Sigma$  связан с зарядом  $Q_\Sigma$  внутри поверхности по формуле  $\oint \vec{D} d\vec{\Sigma} = 4\pi Q_\Sigma$ . Если поверхность  $\Sigma$  окружает одну из пластин

конденсатора, то

$$D\Sigma = 4\pi q.$$

Деля уравнение (I.5.5—u05) на  $\Sigma l$ , находим

$$d\sigma = \frac{1}{\theta} [du - \frac{1}{4\pi} EdD]. \quad [u11a] \quad (I.5.13)$$

Аналогичным образом исследуется и катушка индуктивности с магнетиком. По определению магнитного потока, он выражается через магнитную индукцию  $B$  и число витков катушки  $n$  по формуле

$$\Phi = B\Sigma n. \quad [u11ax] \quad (I.5.14)$$

Далее, по одному из уравнений Максвелла  $rot \vec{H} = \frac{4\pi}{c} \vec{j}$ , и циркуляция вектора  $\vec{H}$  вдоль любого замкнутого контура  $C$  пропорциональна электрическому току  $I_C$  через поверхность, натянутую на контур:  $\oint \vec{H} d\vec{l} = \frac{4\pi}{c} I_C$ . Выбирая контур  $C$  так, как показано на рис. I.20—fg511, находим:

$$Hl = \frac{4\pi}{c} In. \quad [u11ay] \quad (I.5.15)$$

Деля уравнение (I.5.11—u05a) на  $\Sigma l$ , находим

$$d\sigma = \frac{1}{\theta} [du - \frac{1}{4\pi} HdB]. \quad [u11b] \quad (I.5.16)$$

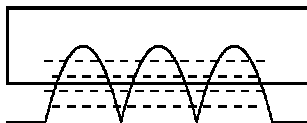


Рисунок I.20: fg511! Контур интегрирования.

### 5.3.2 Термодинамические потенциалы для диэлектриков и магнетиков

Термодинамические потенциалы для диэлектриков и магнетиков приведены в таблице I.6—t1-6.

Функции  $\phi$ ,  $\phi_H$ ,  $\phi_M$ ,  $\phi_E$ ,  $\phi_P$  являются аналогами свободной энергии единицы объема газовых систем. Величины  $P = \frac{D-E}{4\pi}$  и  $M = \frac{B-H}{4\pi}$  называются поляризацией диэлектрика и намагниченностью магнетика соответственно.

• **ЗАДАЧА I.59**: z512! Обоснуйте формулы из таблицы I.6—t1-6.

□ **РЕШЕНИЕ** : Формулы для  $d\sigma$  уже получены выше. Для остальных термодинамических потенциалов из (I.5.13—u11a) в случае диэлектрика получим:

$$d\phi = d(u - \theta\sigma) = du - \theta d\sigma - \sigma d\theta = -\sigma d\theta + \frac{1}{4\pi} EdD;$$

$$d\phi_P = d(\phi - \frac{E^2}{8\pi}) = d\phi - \frac{EdE}{4\pi} = -\sigma d\theta + Ed\frac{D-E}{4\pi} = -\sigma d\theta + EdP,$$

$$d\phi_E = d(\phi_P - PE) = d\phi_P - PdE - EdP = -\sigma d\theta - PdE.$$

Для магнетиков проверка свойств аналогична.

Таблица I.6: t1-6! Некоторые термодинамические потенциалы для диэлектриков и магнетиков

Термодинамический потенциал для диэлектрика	Термодинамический потенциал для магнетика
$\sigma = \sigma(u, D)$ $d\sigma = \frac{1}{\theta}[du - \frac{1}{4\pi}EdD]$ $\frac{1}{\theta} = \frac{\partial\sigma}{\partial u}; \quad -\frac{E}{4\pi\theta} = \frac{\partial\sigma}{\partial D}.$	$\sigma = \sigma(u, B)$ $d\sigma = \frac{1}{\theta}[du - \frac{1}{4\pi}HdB]$ $\frac{1}{\theta} = \frac{\partial\sigma}{\partial u}; \quad -\frac{H}{4\pi\theta} = \frac{\partial\sigma}{\partial B}.$
$\phi = u - \theta\sigma = \phi(\theta, D)$ $d\phi = -\sigma d\theta + \frac{E}{4\pi}dD$ $\sigma = -\frac{\partial\phi}{\partial\theta}, \quad \frac{E}{4\pi} = \frac{\partial\phi}{\partial D}$	$\phi = u - \theta\sigma = \phi(\theta, B)$ $d\phi = -\sigma d\theta + \frac{H}{4\pi}dB$ $\sigma = -\frac{\partial\phi}{\partial\theta}, \quad \frac{H}{4\pi} = \frac{\partial\phi}{\partial B}$
$\phi_P = \phi - \frac{E^2}{8\pi} = \phi_P(\theta, P), \quad P = \frac{D - E}{4\pi}$ $d\phi_P = -\sigma d\theta + EdP$ $\sigma = -\frac{\partial\phi_P}{\partial\theta}, \quad E = \frac{\partial\phi_P}{\partial P}$	$\phi_M = \phi - \frac{H^2}{8\pi} = \phi_M(\theta, M), \quad M = \frac{B - H}{4\pi}$ $d\phi_M = -\sigma d\theta + HdM$ $\sigma = -\frac{\partial\phi_M}{\partial\theta}, \quad H = \frac{\partial\phi_M}{\partial M}$
$\phi_E = \phi_P - PE = \phi - \frac{ED}{4\pi} + \frac{E^2}{8\pi} = \phi_E(\theta, E).$ $d\phi_E = -\sigma d\theta - PdE$ $\sigma = -\frac{\partial\phi_P}{\partial\theta}, \quad P = -\frac{\partial\phi_E}{\partial E}$	$\phi_H = \phi_M - MH = \phi - \frac{BH}{4\pi} + \frac{H^2}{8\pi} = \phi_H(\theta, H).$ $d\phi_H = -\sigma d\theta - MdH$ $\sigma = -\frac{\partial\phi_H}{\partial\theta}, \quad M = -\frac{\partial\phi_H}{\partial H}$

### 5.3.3 Задание диэлектриков и магнетиков с помощью уравнений состояния

Формулы термодинамики диэлектриков и магнетиков полностью идентичны аналогичным соотношениям термодинамики газовых систем с точностью до переобозначений. Например, уравнение (I.5.13—u11a) является аналогом соотношения  $ds = \frac{1}{\theta}[d\varepsilon + pdv]$  для газовых систем, если  $D$  считать аналогом объема, а  $-\frac{E}{4\pi}$  — давления. Исходя из данной аналогии, можно заключить, что для задания диэлектрика (магнетика) достаточно следующих уравнений состояния:

★ для диэлектрика — любого из наборов

- теплоемкость  $c_D = c_D(\theta, D)$  при  $D = const$ ,  $E = E(\theta, D)$ ;
- теплоемкость  $c_P = c_P(\theta, P)$  при  $P = const$ ,  $E = E(\theta, P)$ ;
- теплоемкость  $c_E = c_E(\theta, E)$  при  $E = const$ ,  $P = P(\theta, E)$ ;

★ для магнетика — любого из наборов

- теплоемкость  $c_B = c_B(\theta, B)$  при  $B = const$ ,  $H = H(\theta, B)$ ;
- теплоемкость  $c_M = c_M(\theta, M)$  при  $M = const$ ,  $H = H(\theta, M)$ ;
- теплоемкость  $c_H = c_H(\theta, H)$  при  $H = const$ ,  $M = M(\theta, H)$ .

Однако электрические и магнитные свойства веществ начинают обычно исследовать уже после того, как изучены термодинамические свойства в отсутствие внешнего поля. В этом случае свободную энергию при нулевом поле  $\phi_0(\theta)$  можно считать изначально заданной. Тогда для задания диэлектрика (магнетика) достаточно одного термического уравнения состояния  $E = E(\theta, D)$  или  $H = H(\theta, B)$ . Действительно, из соотношений

$$\frac{\partial \phi}{\partial D} = \frac{E}{4\pi}, \quad \frac{\partial \phi}{\partial B} = \frac{H}{4\pi}$$

термодинамические потенциалы  $\phi(\theta, D)$  и  $\phi(\theta, B)$ , а значит, и все остальные термодинамические свойства определены однозначно.

● ЗАДАЧА I.60 НА ДОМ: z513! Для некоторого диэлектрика известны зависимость  $\phi_0 = \phi_0(\theta)$  и термическое уравнение состояния  $E = D/\epsilon(\theta)$ . Найти  $\phi(\theta, D)$ ,  $u(\theta, D)$ ,  $\sigma(\theta, D)$ .

▲ ОТВЕТ:

$$\begin{aligned} \phi(\theta, D) &= \phi_0(\theta) + \frac{D^2}{8\pi\epsilon(\theta)}; & \sigma(\theta, D) &= -\phi'_0(\theta) - \frac{D^2}{8\pi}(\epsilon^{-1}(\theta))'; \\ u(\theta, D) &= \phi_0(\theta) - \theta\phi'_0(\theta) + \frac{D^2}{8\pi} \left\{ \frac{1}{\epsilon(\theta)} - \theta \left( \frac{1}{\epsilon(\theta)} \right)' \right\} \end{aligned}$$

● ЗАДАЧА I.61 НА ДОМ: z514! Парамагнетиком Кюри-Вейсса называется система с зависимостью  $M$  от  $\theta, H$  вида  $M = \frac{bH}{\theta - \theta_0}$ . Рассчитать для него  $\sigma(\theta, M)$ ,  $\phi_M(\theta, M)$ ,  $u_M(\theta, M)$ , где  $u_M = u - \frac{H^2}{8\pi}$ . Зависимость  $\phi_0 = \phi_0(\theta)$  задана.

▲ ОТВЕТ:

$$\begin{aligned} \phi_M(\theta, M) &= \phi_0(\theta) + \frac{\theta - \theta_0}{b} \frac{M^2}{2}; & \sigma(\theta, M) &= -\phi'_0(\theta) - \frac{M^2}{2b}; \\ u_M(\theta, M) &= u_0(\theta) - \frac{\theta_0 M^2}{2b}, & u_0(\theta) &= \phi_0(\theta) - \theta\phi'_0(\theta). \end{aligned}$$

## 5.4 Равновесное излучение в термодинамике

Специфика равновесного излучения заключается в том, что фотоны могут свободно испускаться и поглощаться стенками полости, в которой это равновесное излучение находится. Поэтому число фотонов равновесного излучения не является независимым термодинамическим параметром, а определяется температурой стенок полости. Поэтому термодинамическое состояние равновесного излучения определяется двумя параметрами  $(\mathcal{E}, V)$ , а не тремя  $(\mathcal{E}, V, N)$ .

● **ЗАДАЧА I.62**: *z521! Выразить абсолютную температуру и давление равновесного излучения через  $\mathcal{E}$ ,  $V$ . Зависимость  $S(\mathcal{E}, V)$  энтропии равновесного излучения от его термодинамического состояния считать заданной.*

□ **РЕШЕНИЕ** : Рассматривая равновесное излучение в цилиндре под поршнем (рис.I.1—fg1), с помощью рассуждений задачи I.1—z21 приходим к соотношению (I.2.4—xs2):

$$p = \frac{\frac{\partial S}{\partial V}(\mathcal{E}, V)}{\frac{\partial S}{\partial \mathcal{E}}(\mathcal{E}, V)}. \quad [w521] \quad (I.5.17)$$

Рассматривая же теплообмен равновесного излучения с газовой системой  $\overline{X}$  (рис.I.2—fg2), с помощью рассуждений задачи I.3—z23 приходим к соотношению (I.2.9—xs5)

$$\theta = \left[ \frac{\partial S}{\partial \mathcal{E}}(\mathcal{E}, V) \right]^{-1} \quad [w522] \quad (I.5.18)$$

в предположении, что для газа  $\overline{X}$  используется абсолютная шкала температур.

▲ **ЗАМЕЧАНИЕ** : Из соотношений (I.5.17—w521) и (I.5.18—w522) воспроизводим формулы

$$\frac{\partial S}{\partial \mathcal{E}} = \frac{1}{\theta}, \quad \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{p}{\theta} \quad [w522a] \quad (I.5.19)$$

и основное уравнение равновесной термодинамики излучения

$$dS = \frac{1}{\theta} [d\mathcal{E} + p dV]. \quad [w523] \quad (I.5.20)$$

В отличие от аналогичной формулы для газовой системы (I.2.11—xs6),, никакого дополнительного условия  $N = \text{const}$  для равновесного излучения не накладывается, так как  $S$  в данном случае однозначно определяется лишь двумя переменными  $\mathcal{E}, V$ .

Исследуем следствия принципа термодинамической аддитивности для равновесного излучения. Рассмотрим удельные величины в расчете на единицу объема

$$\sigma = \frac{S}{V}, \quad u = \frac{\mathcal{E}}{V}.$$

Принцип термодинамической аддитивности означает, что при увеличении системы в  $\lambda$  раз  $\sigma$  и  $u$  остаются неизменными, а  $V$  увеличивается в  $\lambda$  раз. Поэтому  $\sigma$  однозначно определяется  $u$  и не зависит от  $V$ :  $\sigma(u, \lambda V) = \sigma(u, V)$ . Отсюда

$$S = V \sigma(\mathcal{E}/V). \quad [w524] \quad (I.5.21)$$

● **ЗАДАЧА I.63**: *z522! Получить аналог формулы (I.5.20—w523) для  $\sigma$  и  $u$ . Выразить давление  $p$  через  $\theta, \sigma, u$ .*

□ **РЕШЕНИЕ** : Дифференцируя (I.5.21—w524) по правилу дифференцирования сложной функции, получим

$$\frac{\partial S}{\partial \mathcal{E}} = V \times \sigma'(u) \times \frac{1}{V}, \quad \frac{\partial S}{\partial V} = \sigma(u) + V \times \sigma'(u) \times \left( -\frac{\mathcal{E}}{V^2} \right) = \sigma(u) - u \sigma'(u).$$

Из (I.5.19—w522a) получим, что

$$\sigma'(u) = \frac{1}{\theta}, \quad \sigma(u) - u\sigma'(u) = \frac{p}{\theta},$$

и

$$d\sigma = \frac{1}{\theta}du, \quad p = \theta\sigma - u. \quad [w525] \quad (I.5.22)$$

Покажем, что для равновесного излучения  $p(\theta)$  является термодинамическим потенциалом.

● ЗАДАЧА I.64: z523! По заданной зависимости  $p = p(\theta)$  рассчитать  $u(\theta), \sigma(\theta)$ . Решить задачу в общем случае и в частном случае  $p = A\theta^4$ .

□ РЕШЕНИЕ : Из (I.5.22—w525) получим

$$dp = \theta d\sigma + \sigma d\theta - du = \sigma d\theta;$$

отсюда

$$\begin{aligned} \sigma(\theta) &= \frac{dp(\theta)}{d\theta}; \\ u(\theta) &= \theta\sigma - p = \theta \frac{dp(\theta)}{d\theta} - p. \quad [w526] \end{aligned} \quad (I.5.23)$$

В частном случае  $p = A\theta^4$

$$\sigma = 4A\theta^3, \quad u = 3A\theta^4.$$

● ЗАДАЧА I.65 НА ДОМ: z524! Методом кинетической теории, рассматривая соударения фотонов со стенками, удастся показать, что  $p = u/3$ . Получить отсюда формулу  $p = A\theta^4$ .

□ УКАЗАНИЕ К РЕШЕНИЮ : Воспользуйтесь соотношением (I.5.23—w526).

## 5.5 Термодинамика двухфазных систем

При нехватке времени этот пункт можно опустить, так как фазовые переходы обсуждаются также ниже (в параграфе 7) при изучении экстремальных свойств потенциала Гиббса.

В приложениях часто встречаются системы, состоящие из двух фаз (например, жидкой и газообразной). Чтобы задать состояние такой системы, нужно определить параметры  $(\mathcal{E}, V, N)$  для каждой из фаз — тем самым состояние системы ”жидкость-газ” описывается набором параметров  $(\mathcal{E}_{жс}, V_{жс}, N_{жс})$  (для жидкой фазы) и  $(\mathcal{E}_г, V_г, N_г)$  (для газообразной).

● ЗАДАЧА I.66: z531! Двухфазная система ”жидкость-газ” из  $N_0$  частиц находится в объеме  $V_0$ ; ее полная энергия  $\mathcal{E}_0$  задана. Записать уравнения для расчета равновесного состояния такой системы. Зависимости  $S_{жс}(\mathcal{E}_{жс}, V_{жс}, N_{жс})$  и  $S_г(\mathcal{E}_г, V_г, N_г)$  энтропий жидкой и газообразной фаз от их термодинамических состояний известны.

□ РЕШЕНИЕ : Данная система обладает тремя степенями свободы. Действительно, обозначим через  $(\mathcal{E}_г, V_г, N_г)$  энергию, объем и число частиц в газообразной фазе. Тогда  $\mathcal{E}_{жс} = \mathcal{E}_0 - \mathcal{E}_г$ ;  $V_{жс} = V_0 - V_г$ ;  $N_{жс} = N_0 - N_г$ . Запишем для этой газовой системы принцип максимума энтропии:

$$f(\mathcal{E}_г, V_г, N_г) = S_г(\mathcal{E}_г, V_г, N_г) + S_{жс}(\mathcal{E}_0 - \mathcal{E}_г, V_0 - V_г, N_0 - N_г). \quad [w531] \quad (I.5.24)$$

Запишем три условия экстремума

$$\frac{\partial}{\partial \mathcal{E}_г} f(\mathcal{E}_г, V_г, N_г) = 0; \quad \frac{\partial}{\partial V_г} f(\mathcal{E}_г, V_г, N_г) = 0; \quad \frac{\partial}{\partial N_г} f(\mathcal{E}_г, V_г, N_г) = 0. \quad [w532] \quad (I.5.25)$$

По правилу дифференцирования сложной функции

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial \mathcal{E}_e} f(\mathcal{E}_e, V_e, N_e) &= \frac{\partial S_e}{\partial \mathcal{E}_e} + \frac{\partial S_{жс}}{\partial \mathcal{E}_e} \times (-1); \\ \frac{\partial}{\partial V_e} f(\mathcal{E}_e, V_e, N_e) &= \frac{\partial S_e}{\partial V_e} + \frac{\partial S_{жс}}{\partial V_e} \times (-1); \\ \frac{\partial}{\partial N_e} f(\mathcal{E}_e, V_e, N_e) &= \frac{\partial S_e}{\partial N_e} + \frac{\partial S_{жс}}{\partial N_e} \times (-1).\end{aligned}\quad [w534] \quad (I.5.26)$$

Воспользуемся формулами (I.2.10—xs5a), (I.2.17—xs11a), согласно которым для каждой из фаз

$$\frac{\partial S}{\partial \mathcal{E}} = \frac{1}{\theta}; \quad \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{p}{\theta}; \quad \frac{\partial S}{\partial N} = -\frac{\mu}{\theta}. \quad [w534a] \quad (I.5.27)$$

Приведем (I.5.26—w534) к виду

$$\frac{1}{\theta_e} = \frac{1}{\theta_{жс}}; \quad \frac{p_e}{\theta_e} = \frac{p_{жс}}{\theta_{жс}}; \quad -\frac{\mu_e}{\theta_e} = -\frac{\mu_{жс}}{\theta_{жс}}.$$

Следовательно, в равновесном состоянии температуры, давления и химические потенциалы фаз должны совпадать:

$$\theta_{жс} = \theta_e; \quad p_{жс} = p_e; \quad \mu_{жс} = \mu_e. \quad [w535] \quad (I.5.28)$$

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: Поскольку для каждой фазы  $\mu$  является функцией  $\theta, p$ , условие равновесия фаз можно также записать в виде

$$\mu_{жс}(\theta, p) = \mu_e(\theta, p). \quad [w536] \quad (I.5.29)$$

Кривая на  $(p\theta)$ -диаграмме, задаваемая уравнением (I.5.29—w536), называется кривой равновесия фаз.

Следствия условия (I.5.29—w536) излагаются в параграфе 7.

## 5.6 Термодинамика газовых систем во внешнем поле

*При нехватке времени этот пункт можно опустить, так как газовые системы во внешнем поле обсуждаются также ниже (в параграфе 7) при изучении экстремальных свойств термодинамических потенциалов.*

Газовые системы во внешнем поле также часто встречаются в приложениях. В качестве примера можно рассмотреть газ в поле тяжести. Чтобы проиллюстрировать специфику таких систем, рассмотрим простейший случай, когда потенциал  $U(\mathbf{r})$ , в котором находится газ, является ступенчатой функцией (рис. I.21—fg531) и равен  $u_1$  в объеме  $V_1$  и  $u_2$  в оставшейся части сосуда  $V_2$ :

$$U(\mathbf{r}) = \begin{cases} u_1, & \mathbf{r} \in V_1; \\ u_2, & \mathbf{r} \in V_2. \end{cases}$$

Тогда в каждом из объемов ( $V_1$  и  $V_2$ ) газ распределен равномерно; будем предполагать, что состояния объемов однозначно определены наборами параметров  $(\mathcal{E}_1, N_1)$  и  $(\mathcal{E}_2, N_2)$ , где  $\mathcal{E}_i$  — внутренняя энергия объема  $V_i$ ,  $N_i$  — число частиц в объеме  $V_i$ .

**● ЗАДАЧА I.67**: z532! Записать условие равновесия газа во внешнем поле  $U(\mathbf{r})$  — ступенчатом потенциале. Полная энергия системы  $\mathcal{E}_0$ , суммарное число частиц  $N_0$  заданы. Зависимость энтропии газа  $S(\mathcal{E}, V, N)$  от  $(\mathcal{E}, V, N)$  известна.

**□ РЕШЕНИЕ**: Данная система имеет две степени свободы —  $\mathcal{E}_1$  и  $N_1$ . Действительно,  $N_2 = N_0 - N_1$ , так как суммарное число частиц задано. Далее, полная энергия  $\mathcal{E}_0$  складывается из внутренних энергий  $\mathcal{E}_1$  и  $\mathcal{E}_2$  объемов  $V_1$  и  $V_2$  и потенциальных энергий  $N_1 u_1$  и  $N_2 u_2$  взаимодействий объемов  $V_1$  и  $V_2$  с внешним полем:

$$\mathcal{E}_0 = \mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2 + N_1 u_1 + N_2 u_2 = \mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2 + N_1 u_1 + (N_0 - N_1) u_2.$$

Следовательно, энергия второй системы выражается через  $\mathcal{E}_1$  и  $N_1$  как

$$\mathcal{E}_2 = \mathcal{E}_0 - \mathcal{E}_1 - N_1 u_1 - (N_0 - N_1) u_2.$$



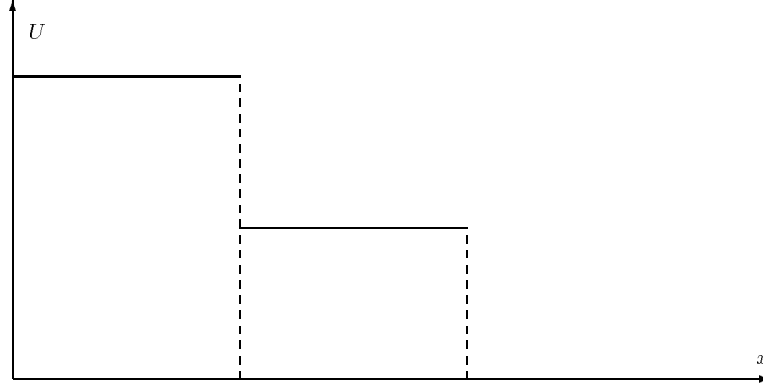


Рисунок I.21: fg531 ! Ступенчатый потенциал, в котором находится газ.

Запишем принцип максимума энтропии:

$$f(\mathcal{E}_1, N_1) = S(\mathcal{E}_1, V_1, N_1) + S(\mathcal{E}_0 - \mathcal{E}_1 - N_1 u_1 - (N_0 - N_1) u_2, V_2, N_2) \rightarrow \max.$$

Исследуем условие максимума

$$\frac{\partial f}{\partial \mathcal{E}_1}(\mathcal{E}_1, N_1) = 0, \quad \frac{\partial f}{\partial N_1}(\mathcal{E}_1, N_1) = 0.$$

По правилу дифференцирования сложной функции,

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial \mathcal{E}_1} &= \frac{\partial S}{\partial \mathcal{E}_1}(\mathcal{E}_1, V_1, N_1) + \frac{\partial S}{\partial \mathcal{E}_2}(\mathcal{E}_2, V_2, N_2) \times (-1); \\ \frac{\partial f}{\partial N_1} &= \frac{\partial S}{\partial N_1}(\mathcal{E}_1, V_1, N_1) + \frac{\partial S}{\partial \mathcal{E}_2}(\mathcal{E}_2, V_2, N_2) \times (u_2 - u_1) + \frac{\partial S}{\partial N_2}(\mathcal{E}_2, V_2, N_2) \times (-1). \end{aligned}$$

Первое условие равновесия запишется как

$$\frac{\partial S}{\partial \mathcal{E}_1}(\mathcal{E}_1, V_1, N_1) = \frac{\partial S}{\partial \mathcal{E}_2}(\mathcal{E}_2, V_2, N_2).$$

С учетом (I.5.27—w534a) отсюда вытекает, что температуры объемов  $V_1$  и  $V_2$  совпадают; обозначим их за  $\theta$ :

$$\frac{1}{\theta_1} = \frac{1}{\theta_2} = \frac{1}{\theta}. \quad [w537] \quad (I.5.30)$$

Второе условие равновесия запишется в виде

$$\frac{\partial S}{\partial N_1}(\mathcal{E}_1, V_1, N_1) + \frac{1}{\theta}(u_2 - u_1) = \frac{\partial S}{\partial N_2}(\mathcal{E}_2, V_2, N_2),$$

или, с учетом (I.5.27—w534a),

$$-\frac{\mu_1}{\theta} + \frac{1}{\theta}(u_2 - u_1) = -\frac{\mu_2}{\theta}.$$

Таким образом, второе условие для определения равновесного состояния имеет вид

$$\mu_1 + u_1 = \mu_2 + u_2. \quad [w538] \quad (I.5.31)$$

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: Условия (I.5.30—w537) и (I.5.31—w538) обобщаются на случай ступенчатого потенциала с произвольным числом ступенек: в этом случае они имеют вид:

$$\theta_i = \theta_j, \quad \mu_i + u_i = \mu_j + u_j,$$

или

$$\theta = \text{const}, \quad \mu + u = \text{const}.$$

Считая, что произвольный потенциал  $u(\mathbf{r})$  можно аппроксимировать ступенчатым, обобщим приведенные условия на случай газа в произвольном потенциале  $u(\mathbf{r})$ :

$$\theta(\mathbf{r}) = \text{const}; \quad \mu(\mathbf{r}) + u(\mathbf{r}) = \text{const}. \quad [w539] \quad (I.5.32)$$

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: В частном случае идеального газа условие (I.5.32—w539) можно записать в более наглядном виде. Действительно, химический потенциал идеального газа согласно (I.3.6—xt5) при  $a = 0, b = 0$  с учетом уравнения  $pv = \theta$  равен

$$\mu = f + pv = \varepsilon_0 + (c_v + 1)\theta - \theta(s_0 + c_v \ln \theta - \ln n).$$

При  $\theta = \text{const}$  условие (I.5.32—w539) запишется в виде

$$\theta \ln n(\mathbf{r}) + u(\mathbf{r}) = \text{const}.$$

Следовательно,

$$n(\mathbf{r}) = \text{const} \exp\left[-\frac{u(\mathbf{r})}{\theta}\right]. \quad [w540] \quad (I.5.33)$$

Распределение (I.5.33—w540) называют барометрической формулой Больцмана.

#### △ Конец семинара 5

• *Возможное задание на дом:* задачи I.17—ziq4, I.38—zfb10a, I.15—ziq2, I.60—z513, I.61—z514, I.65—z524, I.32—ztb3.

#### △ Начало семинара 6

### 5.7 Термодинамика газовых смесей

Специфика смеси газов  $X_1, \dots, X_k$  заключается в том, что ее термодинамическое состояние описывается набором параметров  $(\mathcal{E}, V, N_1, \dots, N_k)$ :  $\mathcal{E}$  — полная энергия,  $V$  — объем,  $N_1, \dots, N_k$  — числа частиц каждого из типов. Термодинамические свойства газовой смеси однозначно определяются зависимостью ее энтропии от термодинамического состояния:

$$S = S(\mathcal{E}, V, N_1, \dots, N_k).$$

#### 5.7.1 Зависимость температуры и давления газовой смеси от ее термодинамического состояния

Некоторые соотношения для газовых смесей получаются аналогично соотношениям для "чистых" газов.

**• ЗАДАЧА I.68**: z541! Выразить абсолютную температуру и давление газовой смеси через  $\mathcal{E}, V, N_1, \dots, N_k$ . Зависимость  $S = S(\mathcal{E}, V, N_1, \dots, N_k)$  энтропии газовой смеси от ее термодинамического состояния считать заданной.

□ РЕШЕНИЕ : Рассматривая газовую смесь в цилиндре под поршнем (рис.I.1—fg1), с помощью рассуждений задачи I.1—z21 приходим к соотношению (I.2.4—xs2):

$$p = \frac{\frac{\partial S}{\partial V}(\mathcal{E}, V, N_1, \dots, N_k)}{\frac{\partial S}{\partial \mathcal{E}}(\mathcal{E}, V, N_1, \dots, N_k)}. \quad [w541] \quad (I.5.34)$$

Рассматривая же теплообмен газовой смеси с газом  $\overline{X}$  (рис.I.2—fg2), с помощью рассуждений задачи I.3—z23 приходим к соотношению (I.2.9—xs5)

$$\theta = \left[ \frac{\partial S}{\partial \mathcal{E}}(\mathcal{E}, V, N_1, \dots, N_k) \right]^{-1} \quad [w542] \quad (I.5.35)$$

в предположении, что для газа  $\overline{X}$  используется абсолютная шкала температур.

### 5.7.2 Система Вант-Гоффа с полупроницаемыми перегородками. Химический потенциал газа в смеси

Тем не менее, у газовых смесей имеется и своя специфика: можно рассматривать и такие термодинамические задачи, которые для чистых газов нельзя было поставить.

Развивая химическую термодинамику, Вант-Гофф исследовал качественно новый класс задач — с полупроницаемыми перегородками. Приведем простейший пример такой задачи.

Рассмотрим два сосуда объемами  $V$  и  $\bar{V}$ ; предположим, что в объеме  $V$  находится смесь газов  $X_1, \dots, X_k$ ; в объеме  $\bar{V}$  — только газ  $X_1$ ; при этом объемы  $V$  и  $\bar{V}$  разделены перегородкой, которая пропускает частицы газа  $X_1$  и не пропускает частицы газов  $X_2, \dots, X_k$  (рис. I.22—fg541). Будем называть такую систему *системой Вант-Гоффа*.

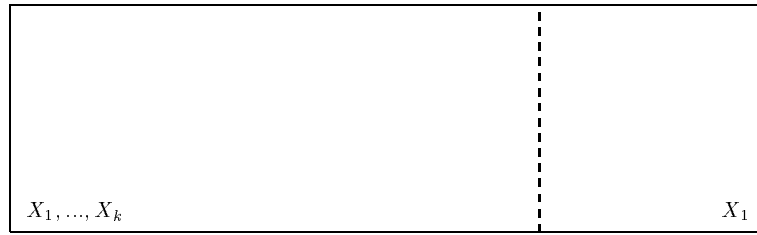


Рисунок I.22: fg541 ! Два объема, разделенных полупроницаемой перегородкой.

• **ЗАДАЧА I.69**: z542! Для системы Вант-Гоффа известны:  $\mathcal{E}_0$  — полная энергия,  $N_{10}$  — полное число частиц газа  $X_1$  (которые распределены между объемами  $V$  и  $\bar{V}$ ),  $N_2, \dots, N_k$  — числа частиц газов  $X_2, \dots, X_k$  в объеме  $V$ . Записать уравнения для определения равновесного состояния системы Вант-Гоффа. Зависимости  $S(\mathcal{E}, V, N_1, \dots, N_k)$  энтропии газовой смеси от ее термодинамического состояния и  $S_1(\bar{\mathcal{E}}, \bar{V}, \bar{N})$  энтропии газа  $X_1$  от ее термодинамического состояния заданы.

□ **РЕШЕНИЕ** : Данная система характеризуется двумя степенями свободы. Пусть  $\mathcal{E}$  — энергия газовой смеси (объем  $V$ ),  $N_1$  — число частиц газа  $X_1$  в смеси. Тогда энергия объема  $\bar{V}$  будет равна  $\bar{\mathcal{E}} = \mathcal{E}_0 - \mathcal{E}$ , число частиц в объеме  $\bar{V}$  равно  $\bar{N} = N_{10} - N_1$ . Следовательно, принцип максимума энтропии запишется в виде:

$$f(\mathcal{E}, N_1) = S(\mathcal{E}, V, N_1, \dots, N_k) + S_1(\mathcal{E}_0 - \mathcal{E}, \bar{V}, N_{10} - N_1) \rightarrow \max.$$

Запишем условие экстремума:

$$\frac{\partial f(\mathcal{E}, N_1)}{\partial \mathcal{E}} = 0, \quad \frac{\partial f(\mathcal{E}, N_1)}{\partial N_1} = 0; \quad [w543] \quad (I.5.36)$$

по правилу дифференцирования сложной функции получим

$$\frac{\partial f}{\partial \mathcal{E}}(\mathcal{E}, N_1) = \frac{\partial S}{\partial \mathcal{E}}(\mathcal{E}, V, N_1, \dots, N_k) + \frac{\partial S_1}{\partial \bar{\mathcal{E}}}(\bar{\mathcal{E}}, \bar{V}, \bar{N}) \times (-1); \quad \frac{\partial f}{\partial N_1}(\mathcal{E}, N_1) = \frac{\partial S}{\partial N_1}(\mathcal{E}, V, N_1, \dots, N_k) + \frac{\partial S_1}{\partial \bar{N}}(\bar{\mathcal{E}}, \bar{V}, \bar{N}) \times (-1).$$

Тем самым условия равновесия (I.5.36—w543) запишутся в виде

$$\frac{\partial S}{\partial \mathcal{E}}(\mathcal{E}, V, N_1, \dots, N_k) = \frac{\partial S_1}{\partial \bar{\mathcal{E}}}(\bar{\mathcal{E}}, \bar{V}, \bar{N}); \quad \frac{\partial S}{\partial N_1}(\mathcal{E}, V, N_1, \dots, N_k) = \frac{\partial S_1}{\partial \bar{N}}(\bar{\mathcal{E}}, \bar{V}, \bar{N}). \quad [w544] \quad (I.5.37)$$

Учтем уже полученные ранее (формулы (I.2.10—xs5a) и (I.2.17—xs11a)) соотношения, выражающие производные от энтропии чистого газа  $X_1$  через его абсолютную температуру  $\bar{\theta}$  и химический потенциал  $\bar{\mu}$ :

$$\frac{\partial S_1}{\partial \bar{\mathcal{E}}}(\bar{\mathcal{E}}, \bar{V}, \bar{N}) = \frac{1}{\bar{\theta}}, \quad \frac{\partial S_1}{\partial \bar{N}}(\bar{\mathcal{E}}, \bar{V}, \bar{N}) = -\frac{\bar{\mu}}{\bar{\theta}},$$

С учетом (I.5.35—w542) приведем условия равновесия к виду:

$$\theta = \bar{\theta}; \quad \frac{\partial S}{\partial N_1}(\mathcal{E}, V, N_1, \dots, N_k) = -\frac{\bar{\mu}}{\bar{\theta}}. \quad [w545] \quad (I.5.38)$$

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: Соотношение (I.5.38—w545) является основанием для того, чтобы ввести понятие химического потенциала  $i$ -го газа в смеси по формуле

$$\mu_i \equiv -\frac{\frac{\partial S}{\partial N_i}(\mathcal{E}, V, N_1, \dots, N_k)}{\frac{\partial S}{\partial \mathcal{E}}(\mathcal{E}, V, N_1, \dots, N_k)}. \quad [w546] \quad (I.5.39)$$

Тогда условия равновесия (I.5.38—w545) запишутся как

$$\theta = \bar{\theta}, \quad \mu_1 = \bar{\mu}. \quad [w547] \quad (I.5.40)$$

Они показывают, что химический потенциал  $i$ -го газа ( $i = 1$ ) в смеси может быть измерен с помощью системы Вант-Гоффа с полупроницаемой перегородкой, так как химический потенциал чистого газа был определен ранее (по формуле  $\varepsilon - \theta s + p v$ ; процедура определения  $\varepsilon$ ,  $s$  уже изучена).

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: Из соотношений (I.5.34—w541), (I.5.35—w542) и (I.5.39—w546) вытекает основное уравнение равновесной термодинамики газовых смесей. Действительно, для функции  $S(\mathcal{E}, V, N_1, \dots, N_k)$  имеем:

$$\frac{\partial S}{\partial \mathcal{E}} = \frac{1}{\theta}, \quad \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{p}{\theta}, \quad \frac{\partial S}{\partial N_i} = -\frac{\mu_i}{\theta}. \quad [w547a] \quad (I.5.41)$$

Следовательно,

$$dS = \frac{\partial S}{\partial \mathcal{E}} d\mathcal{E} + \frac{\partial S}{\partial V} dV + \sum_i \frac{\partial S}{\partial N_i} dN_i = \frac{1}{\theta} d\mathcal{E} + \frac{p}{\theta} dV - \sum_i \frac{\mu_i}{\theta} dN_i,$$

и

$$dS = \frac{1}{\theta} [d\mathcal{E} + p dV - \sum_i \mu_i dN_i]. \quad [w548] \quad (I.5.42)$$

### 5.7.3 Принцип термодинамической аддитивности для газовых смесей

Рассмотрим удельную внутреннюю энергию и энтропию в расчете на единицу объема и концентрацию частиц

$$u = \frac{\mathcal{E}}{V}, \quad \sigma = \frac{S}{V}, \quad n_i = \frac{N_i}{V}.$$

Выразим  $\sigma$  через  $(u, n_1, \dots, n_k, V)$ . Тогда из принципа термодинамической аддитивности вытекает, что при увеличении системы в  $\lambda$  раз  $\sigma, u, n_i$  останутся неизменными, то есть

$$\sigma(u, n_1, \dots, n_k, \lambda V) = \sigma(u, n_1, \dots, n_k, V);$$

следовательно,  $\sigma$  является однозначной функцией  $u, n_1, \dots, n_k$ :

$$S = V \sigma\left(\frac{\mathcal{E}}{V}, \frac{N_1}{V}, \dots, \frac{N_k}{V}\right).$$

**● ЗАДАЧА I.70**: z543! Получить аналог формулы (I.5.42—w548) для удельных величин. выразить давление  $p$  газовой смеси через остальные удельные величины.

□ РЕШЕНИЕ : По правилу дифференцирования сложной функции имеем:

$$\frac{\partial S}{\partial \mathcal{E}} = V \times \frac{\partial \sigma}{\partial u} \times \frac{1}{V}, \quad \frac{\partial S}{\partial N_i} = V \times \frac{\partial \sigma}{\partial n_i} \times \frac{1}{V};$$

$$\frac{\partial S}{\partial V} = \sigma + V \times \frac{\partial \sigma}{\partial u} \times \left(-\frac{\mathcal{E}}{V^2}\right) + \sum_i V \times \frac{\partial \sigma}{\partial n_i} \times \left(-\frac{N_i}{V^2}\right).$$

Сравнивая эти формулы с (I.5.41—w547a), получим

$$\frac{\partial \sigma}{\partial u} = \frac{1}{\theta}; \quad \frac{\partial \sigma}{\partial n_i} = -\frac{\mu_i}{\theta}; \quad [w549a] \quad (I.5.43)$$

$$\frac{p}{\theta} = \sigma - u \frac{\partial \sigma}{\partial u} - \sum_i n_i \frac{\partial \sigma}{\partial n_i} = \sigma - \frac{u}{\theta} + \sum_i \frac{\mu_i n_i}{\theta}.$$

Отсюда

$$p = -u + \theta \sigma + \sum_i \mu_i n_i. \quad [w549b] \quad (I.5.44)$$

Формулы (I.5.43—w549a) можно записать в виде основного уравнения равновесной термодинамики газовых смесей для удельных величин

$$d\sigma = \frac{\partial \sigma}{\partial u} du + \sum_i \frac{\partial \sigma}{\partial n_i} dn_i = \frac{1}{\theta} [du - \sum_i \mu_i dn_i]. \quad [w549c] \quad (I.5.45)$$

#### 5.7.4 Термодинамические потенциалы для газовых смесей

Как вытекает из изложенного, зависимость  $\sigma = \sigma(u, n_1, \dots, n_k)$  однозначно характеризует все термодинамические свойства газовых смесей и является термодинамическим потенциалом. Рассмотрим другие примеры.

**• ЗАДАЧА I.71:** *z544! Для некоторой газовой смеси задана свободная энергия единицы объема  $\phi = u - \theta \sigma$  как функция абсолютной температуры  $\theta$  и концентраций  $\theta, n_1, \dots, n_k$ . Найти  $\sigma, u, \mu_i, p$  как функции этих же переменных.*

**□ РЕШЕНИЕ :** Для дифференциала  $d\phi$  из (I.5.45—w549c) получим

$$d\phi = d(u - \theta \sigma) = du - \theta d\sigma - \sigma d\theta = \sum_i \mu_i dn_i - \sigma d\theta. \quad [w550] \quad (I.5.46)$$

Следовательно, для функции  $\phi = \phi(\theta, n_1, \dots, n_k)$  имеем:

$$\sigma = -\frac{\partial \phi}{\partial \theta}; \quad \mu_i = \frac{\partial \phi}{\partial n_i}, \quad [w551] \quad (I.5.47)$$

и

$$u = \phi + \theta \sigma = \phi - \theta \frac{\partial \phi}{\partial \theta}; \quad p = \theta \sigma - u + \sum_i \mu_i n_i = \sum_i n_i \frac{\partial \phi}{\partial n_i} - \phi. \quad [w552] \quad (I.5.48)$$

**• ЗАДАЧА I.72:** *z545! Для некоторой газовой смеси задана зависимость давления  $p$  от абсолютной температуры  $\theta$  и химических потенциалов  $\mu_1, \dots, \mu_k$  компонент в смеси. Найти  $\sigma, n_i, u, \phi$  как функции этих же переменных.*

**□ РЕШЕНИЕ :** Из (I.5.44—w549b) и (I.5.45—w549c) для дифференциала  $dp$  имеем:

$$dp = d(\theta \sigma - u + \sum_i \mu_i n_i) = \theta d\sigma - du + \sum_i \mu_i dn_i + \sigma d\theta + \sum_i n_i d\mu_i = \sigma d\theta + \sum_i n_i d\mu_i;$$

следовательно, для функции  $p = p(\theta, \mu_1, \dots, \mu_k)$  имеем:

$$\sigma = \frac{\partial p}{\partial \theta}; \quad n_i = \frac{\partial p}{\partial \mu_i}. \quad [w553] \quad (I.5.49)$$

Отсюда

$$u = -p + \theta \sigma + \sum_i \mu_i n_i = \theta \frac{\partial p}{\partial \theta} + \sum_i \mu_i \frac{\partial p}{\partial \mu_i} - p;$$

$$\phi = -p + \sum_i \mu_i n_i = \sum_i \mu_i \frac{\partial p}{\partial \mu_i} - p.$$

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: Как вытекает из задач I.71—z544 и I.72—z545, функции  $\phi(\theta, n_1, \dots, n_k)$  и  $p(\theta, \mu_1, \dots, \mu_k)$  являются термодинамическими потенциалами для газовых смесей. При этом зависимость  $p$  от  $\theta, \mu_1, \dots, \mu_k$  может быть в принципе измерена с помощью системы Вант-Гоффа.

**■ ПРИМЕР**: Смесью идеальных газов называют систему с зависимостью  $p(\theta, \mu_1, \dots, \mu_k)$  вида

$$p(\theta, \mu_1, \dots, \mu_k) = \sum_i p_i(\theta, \mu_i), \quad [w554] \quad (I.5.50)$$

где  $p_i(\theta, \mu_i)$  — парциальное давление классического идеального газа, определенное по формуле (I.3.25—xt12d):

$$p_i = A_i \theta^{c_{vi}+1} e^{\frac{\mu_i - \varepsilon_{0i}}{\theta}}, \quad A_i = \text{const.} \quad [w554a] \quad (I.5.51)$$

**● ЗАДАЧА I.73**: z546! Для смеси классических идеальных газов рассчитать  $\phi, \sigma, u, p, \mu_i$  как функции переменных  $\theta, n_1, \dots, n_k$ .

□ РЕШЕНИЕ : Из (I.5.50—w554) и (I.5.51—w554a) по формулам (I.5.49—w553) получим

$$n_i = \frac{\partial p}{\partial \mu_i} = \frac{\partial p_i}{\partial \mu_i} = A_i \theta^{c_{vi}} e^{\frac{\mu_i - \varepsilon_{0i}}{\theta}}.$$

Отсюда

$$\mu_i = \varepsilon_{0i} + \theta \ln \frac{n_i}{A_i \theta^{c_{vi}}}, \quad p = \sum_i n_i \theta,$$

$$\phi = \sum_i \mu_i n_i - p = \sum_i n_i \left\{ \varepsilon_{0i} + \theta \ln \frac{n_i}{A_i \theta^{c_{vi}}} - \theta \right\}.$$

По формулам (I.5.47—w551) и (I.5.48—w552) получим

$$-\sigma = \frac{\partial \phi}{\partial \theta} = \sum_i n_i \left\{ \ln \frac{n_i}{A_i \theta^{c_{vi}}} - 1 - \theta c_{vi} \frac{1}{\theta} \right\},$$

$$u = \phi + \theta \sigma = \sum_i n_i \{ \varepsilon_{0i} + c_{vi} \theta \}. \quad [w555a] \quad (I.5.52)$$

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: Формулу для энтропии единицы объема можно также преобразовать к виду

$$\sigma = \sum_i n_i \{ s_{0i} + c_{vi} \ln \theta - \ln n_i \}, \quad s_{0i} = \text{const.} \quad [w555b] \quad (I.5.53)$$

В этих обозначениях свободная энергия единицы объема

$$\phi = u - \theta \sigma = \sum_i n_i \{ \varepsilon_{0i} + c_{vi} \theta - \theta [s_{0i} + c_{vi} \ln \theta - \ln n_i] \}, \quad [w555] \quad (I.5.54)$$

а химический потенциал

$$\mu_i = \varepsilon_{0i} + (c_{vi} + 1) \theta - \theta [s_{0i} + c_{vi} \ln \theta - \ln n_i]. \quad [w555c] \quad (I.5.55)$$

Соотношение (I.5.54—w555) можно рассматривать как альтернативный способ задания смеси классических идеальных газов.

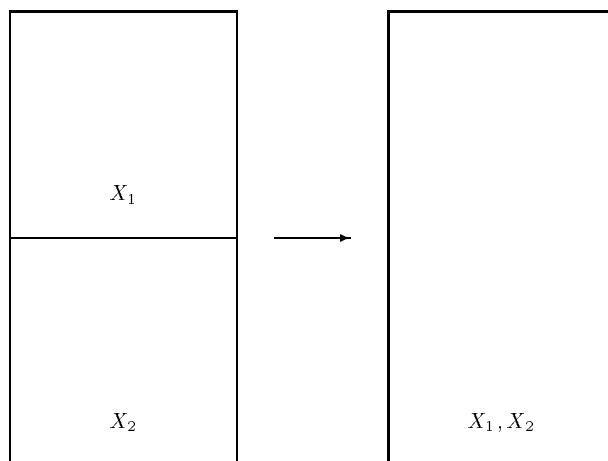


Рисунок I.23: fg542 ! Процесс смешения газов.

### 5.7.5 Парадокс Гиббса

Рассмотрим процесс смешения газов  $X_1$  и  $X_2$  (рис. I.23—fg542).

В начале процесса объем  $2V$  был разделен на две половины объемами  $V$ , в одной из которых находился газ  $X_1$  из  $N$  частиц, в другой — газ  $X_2$  из  $N_2$  частиц. Начальные температуры обоих газов равны  $\theta$ , Перегородку убирают — образуется смесь газов  $X_1$  и  $X_2$ .

• ЗАДАЧА I.74: z547! Найти изменение энтропии  $\Delta S$  в процессе смешения двух идеальных газов  $X_1$  и  $X_2$  с одинаковыми теплоемкостями  $c_{v1} = c_{v2} = c$ .

□ РЕШЕНИЕ : Сначала найдем конечную температуру смеси  $\theta'$ . Начальная энергия системы складывается из внутренних энергий  $\mathcal{E}_1$  и  $\mathcal{E}_2$  газов  $X_1$  и  $X_2$ , при этом по формуле (I.5.52—w555a)

$$\mathcal{E}_1 = V \times \frac{N}{V} [\varepsilon_{01} + c_v \theta]; \quad \mathcal{E}_2 = V \times \frac{N}{V} [\varepsilon_{02} + c_v \theta],$$

так как в начале процесса  $n_1 = n_2 = N/V$ . В конце процесса  $n_1 = n_2 = \frac{N}{2V}$ , и энергия смеси по формуле (I.5.52—w555a)

$$\mathcal{E} = 2V \times \left\{ \frac{N}{2V} [\varepsilon_{01} + c_v \theta'] + \frac{N}{2V} [\varepsilon_{02} + c_v \theta'] \right\}$$

Из условия  $\mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2 = \mathcal{E}$  получаем, что конечная температура смеси равна начальной:

$$\theta' = \theta.$$

Рассчитаем теперь изменение энтропии. Начальная энтропия складывается из энтропий  $S_1$  и  $S_2$  газов  $X_1$  и  $X_2$ . По формуле (I.5.53—w555b) они равны

$$S_1 = V \times \frac{N}{V} [s_{01} + c_v \ln \theta - \ln \frac{N}{V}], \quad S_2 = V \times \frac{N}{V} [s_{02} + c_v \ln \theta - \ln \frac{N}{V}].$$

Конечная энтропия также рассчитывается по формуле (I.5.53—w555b):

$$S = 2V \times \left\{ \frac{N}{2V} [s_{01} + c_v \ln \theta - \ln \frac{N}{2V}] + \frac{N}{2V} [s_{02} + c_v \ln \theta - \ln \frac{N}{2V}] \right\}.$$

Здесь учтено, что в конце процесса  $n_1 = n_2 = \frac{N}{2V}$ . Следовательно, изменение энтропии при смешении

$$\Delta S = S - S_1 - S_2 = 2N \ln 2.$$

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: Если рассматривать процесс смешения двух одинаковых газов  $X$ , то концентрация частиц в конце процесса не изменяется: она остается равной  $\frac{2N}{2V} = \frac{N}{V}$ . Следовательно, конечная энтропия

$$S = 2V \times \frac{2N}{2V} [s_0 + c_v \ln \theta - \ln \frac{2N}{2V}],$$

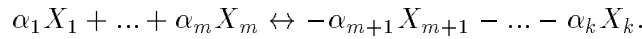
и

$$\Delta S = 0.$$

Таким образом, случаи смешения разных газов с одинаковыми термодинамическими характеристиками и одинаковых газов — качественно различны: в первом случае энтропия увеличивается, во втором — остается неизменной. Это явление (парадокс Гиббса) связано с тем, что первый процесс необратим, второй — обратим. Действительно, если вновь поставить перегородку между объемами  $V$ , то в первом случае получатся две смеси газов  $X_1$  и  $X_2$  вместо чистых газов  $X_1$  и  $X_2$ , а во втором случае — две порции газа  $X$ , то есть начальное состояние.

### 5.7.6 Уравнения химической термодинамики

Как оказалось, значение термодинамики выходит за рамки физики; законы равновесной термодинамики можно применять даже к химическим реакциям. Рассмотрим простейший пример. Пусть в объеме  $V$  в газовой смеси протекает химическая реакция с уравнением



( $\alpha_1, \dots, \alpha_m > 0$ ,  $\alpha_{m+1}, \dots, \alpha_k < 0$ ).

**● ЗАДАЧА I.75**: *z548!* Начальное состояние газовой смеси характеризуется числами частиц  $N_1^0, \dots, N_k^0$  каждого из газов и энергией  $\mathcal{E}_0$ . Записать условие химического равновесия данной системы. Зависимость энтропии от термодинамического состояния газовой смеси задана.

**□ РЕШЕНИЕ**: Пусть с момента начала процесса до установления равновесия произошло  $\xi$  химических реакций с учетом направления (если реакция произошла в прямом направлении,  $\xi$  увеличивается на единицу, если в обратном — уменьшается). Тогда числа частиц

$$N_1 = N_1^0 - \alpha_1 \xi, \quad \dots \quad N_k = N_k^0 - \alpha_k \xi,$$

а энергия остается равной  $\mathcal{E}_0$  из-за закона сохранения энергии. Таким образом, рассматриваемая система имеет только одну степень свободы  $\xi$ . Запишем принцип максимума энтропии

$$f(\xi) = S(\mathcal{E}_0, V, N_1^0 - \alpha_1 \xi, \dots, N_k^0 - \alpha_k \xi) \rightarrow \max.$$

Условие экстремума  $f'(\xi) = 0$  раскроем по правилу дифференцирования сложной функции; воспользуемся соотношением (I.5.41—w547a):

$$f'(\xi) = \frac{\partial S}{\partial N_1} \times (-\alpha_1) + \dots + \frac{\partial S}{\partial N_k} \times (-\alpha_k) = \frac{\alpha_1 \mu_1}{\theta} + \dots + \frac{\alpha_k \mu_k}{\theta}.$$

Тем самым условие химического равновесия имеет вид

$$\sum_i \alpha_i \mu_i = 0. \quad [w556] \quad (I.5.56)$$

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: Соотношение (I.5.56—w556) называют основным уравнением химической термодинамики. Оно иллюстрирует ”химический смысл” химического потенциала. Для частного случая смеси идеальных газов с учетом (I.5.55—w555c) его можно преобразовать к виду

$$\sum_i \alpha_i \left( \frac{\varepsilon_{0i}}{\theta} + (c_{vi} + 1) - [s_{0i} + c_{vi} \ln \theta - \ln n_i] \right) = 0. \quad [w557] \quad (I.5.57)$$

Формулу (I.5.57—w557) называют законом действующих масс. С его помощью можно измерить константы  $\varepsilon_{0i}$  и  $s_{0i}$ , которые в процессах с постоянным числом частиц каждого типа никак себя не проявляют.



## §6 Условия термодинамической устойчивости

Изучая следствия принципа максимума энтропии, приравнявая нулю первые производные, мы фактически исследовали только необходимые, но не достаточные условия экстремума энтропии. Рассмотрим теперь следствия, вытекающие из принципа максимума энтропии для вторых производных энтропии, — термодинамические условия устойчивости.<sup>18</sup>

Прежде всего, рассмотрим две порции газа  $X$  из одинакового числа  $N$  частиц, находящиеся в сосудах одинакового объема  $V$  и обменивающиеся теплом друг с другом (рис. I.24—fgb1). Зависимость  $S(\mathcal{E}, V, N)$  для газа  $X$  будем предполагать заданной. Обозначим через  $2\mathcal{E}$  созраняющуюся полную энергию составной системы, которая имеет одну степень свободы: если энергию первой подсистемы обозначить через  $\mathcal{E} + \delta\mathcal{E}$ , энергия второй подсистемы будет равна  $\mathcal{E} - \delta\mathcal{E}$ .

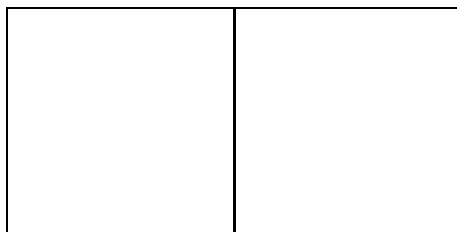


Рисунок I.24: fgb1 ! Два одинаковых газа из одинакового числа частиц в сосудах одинакового объема обмениваются теплом

● **ЗАДАЧА I.76**: zfb1! При каком условии на вторые производные энтропии симметричное состояние с  $\delta\mathcal{E} = 0$  будет соответствовать локальному максимуму, а не локальному минимуму энтропии?

□ **РЕШЕНИЕ** : Принцип максимума энтропии можно записать в виде

$$f(\delta\mathcal{E}) = S(\mathcal{E} + \delta\mathcal{E}, V, N|X) + S(\mathcal{E} - \delta\mathcal{E}, V, N|X) \rightarrow \max. \quad [ea2] \quad (I.6.1)$$

Учитывая, что

$$S(\mathcal{E} \pm \delta\mathcal{E}, V, N) \simeq S(\mathcal{E}, V, N) \pm \frac{\partial S}{\partial \mathcal{E}}(\mathcal{E}, V, N)\delta\mathcal{E} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 S}{\partial \mathcal{E}^2}(\mathcal{E}, V, N)(\delta\mathcal{E})^2 + \dots$$

получаем, что левая часть соотношения (I.6.1—ea2) при малых  $\delta\mathcal{E}$  равна

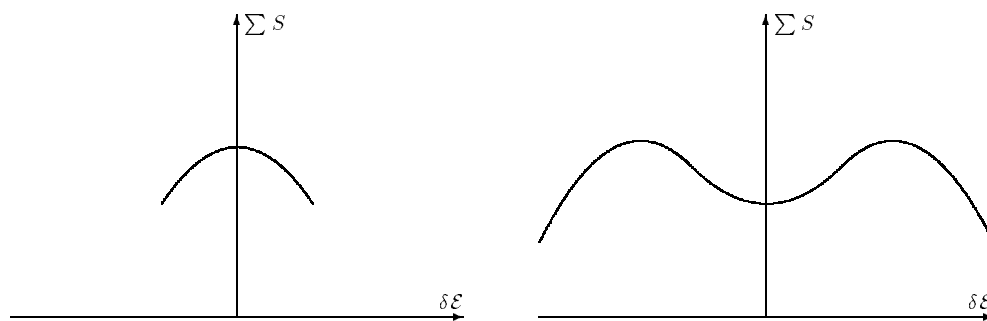
$$2S(\mathcal{E}, V, N) + \frac{\partial^2 S}{\partial \mathcal{E}^2}(\mathcal{E}, V, N)(\delta\mathcal{E})^2 + \dots$$

При  $\frac{\partial^2 S}{\partial \mathcal{E}^2}(\mathcal{E}, V, N) < 0$  данное выражение действительно достигает своего максимума при  $\delta\mathcal{E} = 0$ ; если же  $\frac{\partial^2 S}{\partial \mathcal{E}^2}(\mathcal{E}, V, N) < 0$  — минимума. Случай  $\frac{\partial^2 S}{\partial \mathcal{E}^2}(\mathcal{E}, V, N) = 0$  требует дополнительного исследования.

▲ **ЗАМЕЧАНИЕ** : Тот факт, что состояние с  $\delta\mathcal{E} = 0$  является локальным экстремумом энтропии, вытекает хотя бы из соображений симметрии, поскольку  $f$  — четная функция  $\delta\mathcal{E}$ . Чтобы определить, будет этот экстремум максимумом или минимумом, потребовалось исследовать вторую производную  $f$ . Возможные виды графика функции  $f(\delta\mathcal{E})$  изображены на рис. I.25—fgb2.

В первом случае состояние с  $\delta\mathcal{E} = 0$  является по принципу максимума энтропии состоянием равновесия. Во втором же случае максимум энтропии достигается в других точках (это явление называется спонтанным нарушением симметрии). Тогда, если в начальном состоянии  $\delta\mathcal{E} = 0$ , по принципу максимума энтропии энергия газа в одной из половин сосуда начнет самопроизвольно возрастать, в другой — самопроизвольно убывать, и это приведет к тому, что газ перестанет быть пространственно однородным. Этот процесс, с

<sup>18</sup>Здесь рассматриваются условия устойчивости только для газовых систем. В [I2003](глава 3, параграф 1.3, пункт 2) рассмотрены условия термодинамической устойчивости для диэлектриков и магнетиков.

Рисунок I.25: fgb2 ! Возможные виды зависимости суммарной энтропии от  $\delta\mathcal{E}$ .

увеличением энтропии, будет происходить и в том случае, если стенка отсутствует. Состояние газа нельзя будет описать параметрами  $\mathcal{E}, V, N$ ) — потребуется задавать плотность энергии в каждой точке. Таким образом, соотношение

$$\frac{\partial^2 S}{\partial \mathcal{E}^2}(\mathcal{E}, V, N) \leq 0. \quad [ea3] \quad (I.6.2)$$

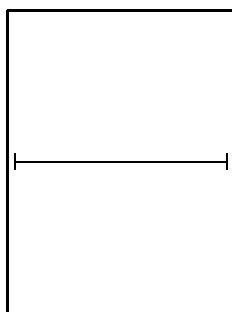
играет роль условия термодинамической устойчивости пространственно однородного состояния. Оно накладывает важное ограничение на зависимость энтропии газовых систем от термодинамического состояния. Если оно не выполнено, приведенное в предыдущих параграфах построение равновесной термодинамики газовых систем перестает быть справедливым: состояние системы требуется описывать большим числом параметров, чем  $(\mathcal{E}, V, N)$ .

Поскольку случай  $\frac{\partial^2 S}{\partial \mathcal{E}^2}(\mathcal{E}, V, N) = 0$  является вырожденным, в дальнейшем в основном будет рассматриваться случай

$$\frac{\partial^2 S}{\partial \mathcal{E}^2}(\mathcal{E}, V, N) < 0.$$

Получим теперь другие условия термодинамической устойчивости.

Рассмотрим сосуд объема  $2V$ , разделенный подвижной теплопроводящей перегородкой на две части, в каждой из которых находится по  $N$  частиц газа  $X$  (рис. I.26—fgb3).

Рисунок I.26: fgb3 ! Две порции газа  $X$  из  $N$  частиц, разделенные подвижной перегородкой.

Обозначим, как и выше, полную энергию системы через  $2\mathcal{E}$ , энергию и объем одной из порций газа — через  $(\mathcal{E} + \delta\mathcal{E}, V + \delta V)$ , другой порции газа — как  $(\mathcal{E} - \delta\mathcal{E}, V - \delta V)$ . Зависимость  $S(\mathcal{E}, V, N)$  также будем предполагать заданной.

• **ЗАДАЧА I.77:** *zfb2! При каких условиях на вторые производные энтропии симметричное состояние с  $\delta\mathcal{E} = 0, \delta V = 0$  будет соответствовать локальному максимуму энтропии?*

□ **РЕШЕНИЕ :** Запишем принцип максимума энтропии:

$$f(\delta\mathcal{E}, \delta V) = S(\mathcal{E} + \delta\mathcal{E}, V + \delta V, N|X) + S(\mathcal{E} - \delta\mathcal{E}, V - \delta V, N|X) \rightarrow \max. \quad [ee4] \quad (I.6.3)$$

Заметим, что при малых  $\delta\mathcal{E}, \delta V$

$$S(\mathcal{E} \pm \delta\mathcal{E}, V \pm \delta V, N) = S(\mathcal{E}, V, N) \pm \frac{\partial S}{\partial \mathcal{E}}(\mathcal{E}, V, N)\delta\mathcal{E} \pm \frac{\partial S}{\partial V}(\mathcal{E}, V, N)\delta V + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 S}{\partial \mathcal{E}^2}(\mathcal{E}, V, N) \times (\delta\mathcal{E})^2 + \frac{\partial^2 S}{\partial \mathcal{E}\partial V}(\mathcal{E}, V, N) \times \delta\mathcal{E}\delta V + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}(\mathcal{E}, V, N) \times (\delta V)^2 + \dots$$

Следовательно, функция, входящая в левую часть принципа (I.6.3—ee4), имеет вид

$$2S(\mathcal{E}, V, N) + S_{\mathcal{E}\mathcal{E}}(\delta\mathcal{E})^2 + 2S_{\mathcal{E}V}\delta\mathcal{E}\delta V + S_{VV}(\delta V)^2 + \dots$$

где для вторых производных введены краткие обозначения

$$S_{\mathcal{E}\mathcal{E}} \equiv \frac{\partial^2 S}{\partial \mathcal{E}^2}(\mathcal{E}, V, N), \quad S_{VV} \equiv \frac{\partial^2 S}{\partial V^2}(\mathcal{E}, V, N), \quad S_{\mathcal{E}V} \equiv \frac{\partial^2 S}{\partial \mathcal{E}\partial V}(\mathcal{E}, V, N).$$

Таким образом, пространственно однородное состояние с  $\delta\mathcal{E} = 0, \delta V = 0$  может соответствовать максимальному значению энтропии, если только при всех  $\delta\mathcal{E}, \delta V$

$$S_{\mathcal{E}\mathcal{E}}(\delta\mathcal{E})^2 + 2S_{\mathcal{E}V}\delta\mathcal{E}\delta V + S_{VV}(\delta V)^2 \leq 0, \quad [ee5] \quad (I.6.4)$$

Преобразуем условие (I.6.4—ee5) к более удобному виду:

$$S_{\mathcal{E}\mathcal{E}} \left( \delta\mathcal{E} + \frac{S_{\mathcal{E}V}}{S_{\mathcal{E}\mathcal{E}}} \delta V \right) + \left[ S_{VV} - \frac{(S_{\mathcal{E}V})^2}{S_{\mathcal{E}\mathcal{E}}} \right] (\delta V)^2 \leq 0. \quad [ee6] \quad (I.6.5)$$

Свойство (I.6.5—ee6) может выполняться при всех  $\delta\mathcal{E}, \delta V$ , если только

$$S_{\mathcal{E}\mathcal{E}} \leq 0; \quad S_{VV} - \frac{(S_{\mathcal{E}V})^2}{S_{\mathcal{E}\mathcal{E}}} \leq 0. \quad [ee7] \quad (I.6.6)$$

Поскольку случаи, когда в неравенстве (I.6.6—ee7) достигается равенство, являются вырожденными, в основном будут рассматриваться случаи, когда

$$S_{\mathcal{E}\mathcal{E}} < 0; \quad S_{VV} - \frac{(S_{\mathcal{E}V})^2}{S_{\mathcal{E}\mathcal{E}}} < 0. \quad [ee8] \quad (I.6.7)$$

Видно, что условие (I.6.2—ea3) является частным случаем (I.6.6—ee7).

Условия (I.6.6—ee7) играют важную роль в решении задач о нахождении состояния равновесия из закона сохранения энергии и принципа максимума энтропии: они обеспечивают однозначную разрешимость этих задач.

**• ЗАДАЧА I.78:** *Зfb3! Привести условия термодинамической устойчивости (I.6.7—ee8) к виду:*

(a)  $c_v > 0, \theta \frac{\partial p(\theta, v)}{\partial v} < 0;$

(б)  $c_p > c_v > 0.$

□ РЕШЕНИЕ : По определению теплоемкости  $c_v$ ,

$$c_v = \frac{\delta \varepsilon}{\delta \theta}; \quad v = const.$$

Поскольку  $\theta = (s_\varepsilon(\varepsilon, v))^{-1}$ , при  $v = const$  имеем

$$\delta \theta = -(s_\varepsilon(\varepsilon, v))^{-2} s_{\varepsilon\varepsilon} \delta \varepsilon = -\theta^2 s_{\varepsilon\varepsilon}(\varepsilon, v) \delta \varepsilon;$$

следовательно,

$$c_v = -\frac{1}{\theta^2 s_{\varepsilon\varepsilon}}.$$

Условие  $s_{\varepsilon\varepsilon} < 0$  равносильно, таким образом, условию

$$c_v > 0. \quad [ee16] \quad (I.6.8)$$

Рассмотрим производную  $\delta p/\delta v$  при  $\theta = const$ . Действительно, при  $\theta = const$  из свойства

$$p = \theta s_v$$

получаем связь малых приращений  $p, \varepsilon, v$ :

$$\delta p = \theta s_{v\varepsilon} \delta \varepsilon + \theta s_{vv} \delta v. \quad [ee17] \quad (I.6.9)$$

Далее, условие  $\theta^{-1} = s_\varepsilon = const$  означает, что

$$0 = \delta s_\varepsilon = s_{\varepsilon\varepsilon} \delta \varepsilon + s_{\varepsilon v} \delta v;$$

отсюда  $\delta \varepsilon = -\frac{s_{\varepsilon v}}{s_{\varepsilon\varepsilon}} \delta v$ . Подставляя эту формулу в (I.6.9—ee17), получаем

$$\delta p = \theta \left( s_{vv} - \frac{s_{v\varepsilon} s_{\varepsilon v}}{s_{\varepsilon\varepsilon}} \right) \delta v.$$

Таким образом, второе условие (I.6.6—ee7) равносильно соотношению

$$\theta \frac{\partial p(\theta, v)}{\partial v} < 0. \quad [ee18] \quad (I.6.10)$$

Для проверки условий (6) достаточно вспомнить формулу (I.3.75—tb4a) задачи I.30—ztb1a:

$$c_p - c_v = \theta \left[ \frac{\partial p(\theta, v)}{\partial \theta} \right]^2 \left( \frac{\partial p(\theta, v)}{\partial v} \right)^{-1}.$$

## §7 Экстремальные свойства термодинамических потенциалов. Фазовые переходы

Принцип максимума энтропии позволяет найти состояние термодинамического равновесия изолированной системы. Для открытых систем этот принцип уже несправедлив, но в некоторых случаях можно сформулировать другие вариационные принципы, из которых можно определить состояние термодинамического равновесия неизолированной системы.

### 7.1 Принципы минимума свободной энергии и потенциала Гиббса $G$

В качестве первого примера рассмотрим систему (возможно, состоящую из нескольких подсистем), обменивающуюся теплом с большим термостатом — газовой системой из  $N_T$  частиц в сосуде объема  $V_T$  с жесткими стенками. Обозначим через  $S$  энтропию системы,  $\mathcal{E}$  — ее внутреннюю энергию,  $\mathcal{E}_0$  — суммарную внутреннюю энергию системы и термостата (рис. I.27—fgb4).

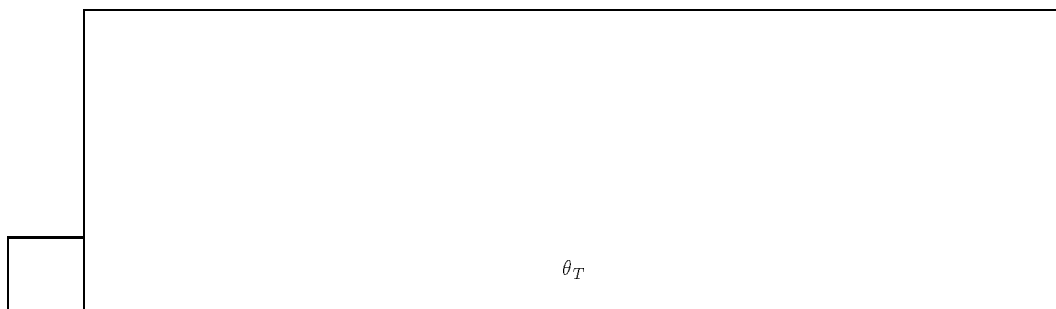


Рисунок I.27: fgb4 ! Система в термостате.

• ЗАДАЧА I.79: *zfb4! Показать, что равновесное состояние системы в термостате определяется из вариационного принципа*

$$S - \frac{1}{\theta_T} \mathcal{E} \rightarrow \max. \quad [ej3] \quad (I.7.1)$$

□ РЕШЕНИЕ : Поскольку энергия термостата равна  $\mathcal{E}_T = \mathcal{E}_0 - \mathcal{E}$ , принцип максимума энтропии для системы вместе с термостатом будет иметь вид

$$S + S_T(\mathcal{E}_0 - \mathcal{E}, V_T, N_T) \rightarrow \max, \quad [ej1] \quad (I.7.2)$$

где  $S_T$  — энтропия термостата. Учтем теперь, что термостат большой — характерные значения энергии системы много больше энергии термостата  $\mathcal{E}_0 - \mathcal{E}$ :

$$\mathcal{E} \ll \mathcal{E}_0.$$

Это означает, что энтропию термостата, входящую в формулу (I.7.2—ej1), можно разложить в ряд по  $\mathcal{E}$ :

$$S_T(\mathcal{E}_0 - \mathcal{E}, V_T, N_T) \simeq S_T(\mathcal{E}_0, V_T, N_T) - \frac{\partial S_T}{\partial \mathcal{E}_0}(\mathcal{E}_0, V_T, N_T) \mathcal{E} + \dots \quad [ej2] \quad (I.7.3)$$

При  $\mathcal{E} \ll \mathcal{E}_0$  остальными слагаемыми в разложении (I.7.3—ej2) можно пренебречь. Поскольку слагаемое  $S_T(\mathcal{E}_0, V_T, N_T)$  постоянно, а

$$\frac{\partial S_T}{\partial \mathcal{E}_0}(\mathcal{E}_0, V_T, N_T) \simeq \frac{1}{\theta_T},$$

принцип максимума (I.7.2—ej1) как раз и преобразуется к виду (I.7.1—ej3).

▲ ЗАМЕЧАНИЕ : Если система обменивается теплом с большим термостатом, температуру которого можно считать постоянной, вариационный принцип (I.7.1—ej3) для нахождения равновесного состояния содержит только один параметр, температуру термостата, но не содержит никаких указаний на вид вещества, из которого сделан термостат.

Принцип максимума (I.7.1—ej3) можно также записать как

$$\mathcal{E} - \theta_T S \rightarrow \min \quad [ej4] \quad (I.7.4)$$

и проинтерпретировать его как принцип минимума свободной энергии системы в термостате:  $F = \mathcal{E} - \theta_T S$ .

▲ ЗАМЕЧАНИЕ : Из принципа минимума свободной энергии вытекает, что данная величина либо убывает (в неравновесных процессах), либо остается неизменной (в равновесном процессе как предельном случае неравновесного процесса). Это утверждение можно записать в любом из эквивалентных видов:

$$\Delta F \leq 0, \quad \Delta \mathcal{E} \leq \theta_T \Delta S, \quad \Delta S + \Delta S_T \geq 0.$$

• ЗАДАЧА I.80: *zej1! Идеальный газ из  $N$  частиц в объеме  $V$  имел в начальном состоянии температуру  $\theta$ . Он начал обмениваться теплом с термостатом, в результате чего его температура стала равна  $\theta_T$ . Рассчитать изменение свободной энергии идеального газа в термостате в данном процессе и показать, что оно отрицательно. Зависимости внутренней энергии и энтропии идеального газа от абсолютной температуры, объема и числа частиц заданы:*

$$\mathcal{E} = N(\varepsilon_0 + c_v \theta), \quad S = N(s_0 + c_v \ln \theta + \ln v).$$

□ РЕШЕНИЕ : Начальная и конечная свободная энергии  $F = \mathcal{E} - \theta_T S$  равны

$$F_{нач} = N(\varepsilon_0 + c_v \theta) - \theta_T N(s_0 + c_v \ln \theta + \ln v),$$

$$F_{кон} = N(\varepsilon_0 + c_v \theta_T) - \theta_T N(s_0 + c_v \ln \theta_T + \ln v).$$

Отсюда

$$\Delta F = N c_v \theta_T \left[ 1 - \frac{\theta}{\theta_T} + \ln \frac{\theta}{\theta_T} \right]$$

Из неравенства  $\ln x \leq x - 1$  вытекает, что  $\Delta F \leq 0$ , причем равенство достигается, если только  $\theta = \theta_T$ .

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: Принцип минимума свободной энергии для системы в термостате в литературе иногда записывается в виде  $F = \mathcal{E} - \theta S \rightarrow \min$ . Очевидно, что даже для рассмотренного в задаче I.80—zej1 простейшего примера этот принцип несправедлив, поскольку величина  $\mathcal{E} - \theta S$  может как убывать, так и возрастать.

**● ЗАДАЧА I.81**: zej2! <sup>19</sup> Получить из принципа минимума свободной энергии первое условия термодинамической устойчивости.

**□ РЕШЕНИЕ**: Пусть газовая система с постоянным объемом обменивается теплом с термостатом при температуре  $\theta_T$ ; тогда равновесное значение энергии газовой системы определится из принципа (I.7.1—ej3)

$$S(\mathcal{E}, V, N) - \frac{1}{\theta_T} \mathcal{E} \rightarrow \max,$$

который означает, что

$$\frac{\partial S}{\partial \mathcal{E}} = \frac{1}{\theta_T}; \quad \frac{\partial^2 S}{\partial \mathcal{E}^2} \leq 0.$$

Рассмотрим теперь газовую систему под поршнем в термостате (рис. I.28—fgb5).

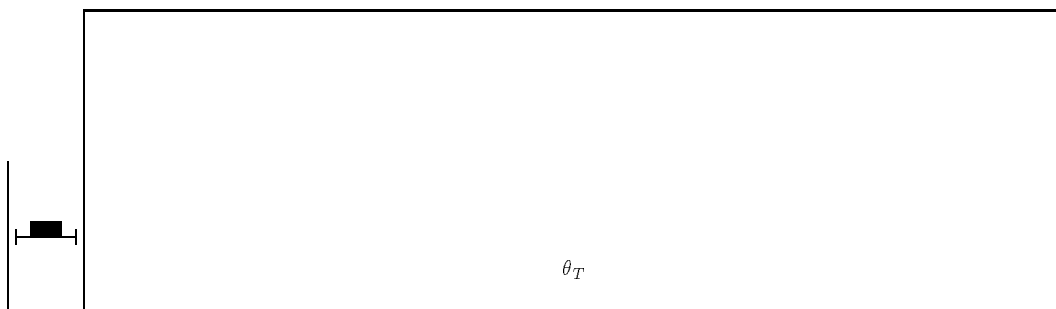


Рисунок I.28: fgb5 ! Система под поршнем в термостате.

Обозначим площадь поперечного сечения цилиндра через  $\Sigma$ , вес груза на поршне — через  $p_0 \Sigma$ . Для система под поршнем можно записать принцип максимума (I.7.1—ej3), если заменить  $\mathcal{E}$  на сумму внутренней энергии газа и потенциальной энергии поршня в поле тяжести (она равна  $p_0 V$ ):

$$S - \frac{1}{\theta_T} (\mathcal{E} + p_0 V) \rightarrow \max, \quad [ej9] \quad (I.7.5)$$

или

$$\mathcal{E} + p_0 V - \theta_T S \rightarrow \min. \quad [ej9a] \quad (I.7.6)$$

Принцип (I.7.6—ej9a) называется принципом минимума потенциала Гиббса  $G$ .

**● ЗАДАЧА I.82**: zej3! <sup>20</sup> Получить из принципа минимума потенциала Гиббса  $G$  второе условия термодинамической устойчивости.

**□ РЕШЕНИЕ**: Пусть газовая система под поршнем обменивается теплом с термостатом. Тогда в состоянии равновесия ее температура совпадает с  $\theta_T$ ; объем  $V$  можно найти из принципа минимума (I.7.6—ej9a)

$$\mathcal{E}(\theta_T, V, N) + p_T V - \theta_T S(\theta_T, V, N) \rightarrow \min,$$

<sup>19</sup>При нехватке времени эту задачу можно опустить

<sup>20</sup>При нехватке времени эту задачу можно опустить

или

$$F(\theta_T, V, N) + p_T V \rightarrow \min. \quad [ej10] \quad (I.7.7)$$

Отсюда получим условия экстремума:

$$\frac{\partial F}{\partial V}(\theta_T, V, N) = -p_T; \quad \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \geq 0.$$

Поскольку  $\frac{\partial F}{\partial V} = -p$ , второе условие приводится к виду

$$\frac{\partial p(\theta, v)}{\partial v} \leq 0.$$

△ Конец семинара 6

• Возможное задание на дом: задачи I.18—zjq5, I.19—zjq6, I.39—zfb10b, I.51—zfpr11.

△ Начало семинара 7

## 7.2 Применение к исследованию фазовых переходов

### 7.2.1 Условие равновесия фаз. Классификация фазовых переходов по Эренфесту.

Рассмотрим двухфазную систему "жидкость-газ" в цилиндре под поршнем (рис. I.29—fgd1).

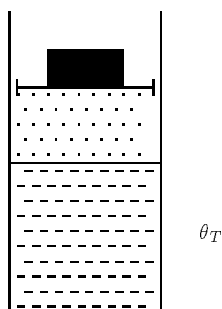


Рисунок I.29: fgd1 ! Двухфазная система в цилиндре под поршнем в термостате.

• **ЗАДАЧА I.83**: zfd1! Показать, что при  $\mu_{жс} > \mu_e$  в равновесном состоянии вся система будет в газообразном состоянии, при  $\mu_{жс} < \mu_e$  — в жидком; и только при  $\mu_{жс} = \mu_e$  возможны двухфазные состояния.

□ РЕШЕНИЕ : Обозначим через  $\theta$  температуру термостата,  $p_0$  — давление, оказываемое на систему,  $N_{жс}$  и  $N_e$  — числа частиц в жидкой и газообразной фазе,  $\varepsilon_{жс}$  и  $\varepsilon_e$  — удельные внутренние энергии фаз,  $v_{жс}$  и  $v_e$  — удельные объемы фаз. Принцип минимума потенциала Гиббса (I.7.6—ej9a) запишется как

$$N_{жс}[\varepsilon_{жс} + p_0 v_{жс} - \theta_T s_{жс}(\varepsilon_{жс}, v_{жс})] + N_e[\varepsilon_e + p_0 v_e - \theta_T s_e(\varepsilon_e, v_e)] \rightarrow \min. \quad [fd1] \quad (I.7.8)$$

Найдем минимально возможное значение функции

$$\varphi(\varepsilon, v) = \varepsilon + p_0 v - \theta_T s(\varepsilon, v)$$

для каждой из фаз. Запишем условия экстремума

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \varepsilon} = 0, \quad \frac{\partial \varphi}{\partial v} = 0,$$

или

$$1 = \theta_T \frac{\partial s}{\partial \varepsilon}, \quad p_0 = \theta_T \frac{\partial s}{\partial v}.$$

Ввиду соотношения (I.2.14—xs9a) это соотношение означает, что температура и давление каждой из фаз совпадают с температурой термостата и внешним давлением соответственно:

$$\theta = \theta_T, \quad p = p_0.$$

Следовательно, минимальное значение функции  $\varphi(\varepsilon, v)$  равно

$$\varepsilon + pv - \theta s = \mu.$$

Тем самым соотношение (I.7.8—fd1) приводится к виду

$$N_{\text{жс}} \mu_{\text{жс}}(\theta_T, p_0) + N_{\text{г}} \mu_{\text{г}}(\theta_T, p_0) \rightarrow \min. \quad [fd2] \quad (I.7.9)$$

Вспомним также, что  $N_{\text{г}} + N_{\text{жс}} = N_0 = \text{const}$ . Следовательно, при  $\mu_{\text{жс}} > \mu_{\text{г}}$  минимум будет достигаться, если все частицы окажутся в газообразном состоянии ( $N_{\text{г}} = N$ ,  $N_{\text{жс}} = 0$ ); при  $\mu_{\text{жс}} < \mu_{\text{г}}$  — если в жидком. И только при

$$\mu_{\text{жс}}(\theta_T, p_0) = \mu_{\text{г}}(\theta_T, p_0) \quad [fd3] \quad (I.7.10)$$

возможно двухфазное состояние.

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: Полученный результат можно изобразить графически (рис. I.30—fgd2). График, заданный уравнением (I.7.10—fd3), является кривой равновесия фаз; он делит  $(p, \theta)$ -плоскость на две области, в одной из которых  $\mu_{\text{жс}} > \mu_{\text{г}}$  (реализуется газообразная фаза), в другой —  $\mu_{\text{жс}} < \mu_{\text{г}}$  (реализуется жидкая фаза).

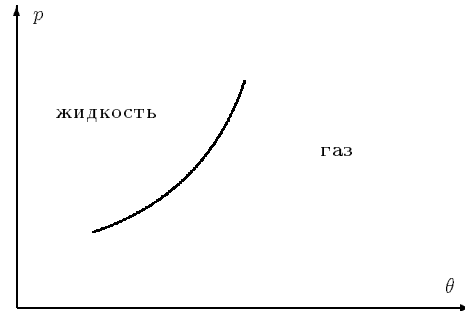


Рисунок I.30: fgd2 ! Жидкое и газообразное состояния на  $(p, \theta)$ -диаграмме.

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: Свойство (I.7.10—fd3) обобщается и на трехфазные системы (жидкость, газ, твердое тело), которые могут существовать только при условии

$$\mu_{\text{жс}}(\theta_T, p_0) = \mu_{\text{г}}(\theta_T, p_0) = \mu_{\text{т}}(\theta_T, p_0). \quad [fd4] \quad (I.7.11)$$

Уравнение (I.7.11—fd4) определяет тройную точку на  $(p, \theta)$ -плоскости.

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: Условие равновесия фаз обобщается и на смеси (растворы) веществ. Если через  $\theta$  обозначить температуру смеси,  $n_{\text{г}}^{(1)}, \dots, n_{\text{г}}^{(k)}$  — концентрации веществ в газообразном состоянии,  $n_{\text{жс}}^{(1)}, \dots, n_{\text{жс}}^{(k)}$  — в жидком состоянии, то возникает  $k + 1$  условие равновесия фаз:

$$p_{\text{жс}}(\theta, n_{\text{жс}}^{(1)}, \dots, n_{\text{жс}}^{(k)}) = p_{\text{г}}(\theta, n_{\text{г}}^{(1)}, \dots, n_{\text{г}}^{(k)}); \quad \mu_{\text{жс}}^{(i)}(\theta, n_{\text{жс}}^{(1)}, \dots, n_{\text{жс}}^{(k)}) = \mu_{\text{г}}^{(i)}(\theta, n_{\text{г}}^{(1)}, \dots, n_{\text{г}}^{(k)}), \quad i = 1, \dots, k.$$

Графически они определяют  $k$ -мерную поверхность в  $2k + 1$ -мерном пространстве.

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: Химический потенциал не является непосредственно измеряемой величиной. Поэтому опытная проверка соотношения (I.7.10—fd3) затруднительна. Однако уравнение кривой фазового равновесия



можно записать, и используя непосредственно наблюдаемые величины. Действительно, на рассматриваемой кривой дифференциалы химических потенциалов совпадают:

$$d\mu_{жс} = d\mu_{гс},$$

то есть

$$\frac{\partial \mu_{жс}}{\partial \theta} d\theta + \frac{\partial \mu_{жс}}{\partial p} dp = \frac{\partial \mu_{гс}}{\partial \theta} d\theta + \frac{\partial \mu_{гс}}{\partial p} dp. \quad [ea12] \quad (I.7.12)$$

Дальнейшее исследование фазового перехода зависит от свойств химического потенциала.

Если первые производные химических потенциалов различны

$$\frac{\partial(\mu_{жс} - \mu_{гс})}{\partial p} \neq 0, \quad \frac{\partial(\mu_{жс} - \mu_{гс})}{\partial \theta} \neq 0,$$

фазовый переход называется *переходом первого рода*; в этом случае соотношение (I.7.12—ea12) задает дифференциальное уравнение фазового перехода, которое называется уравнением Клапейрона-Клаузиуса.

Фазовые переходы, для которых

$$\frac{\partial(\mu_{жс} - \mu_{гс})}{\partial p} = 0, \quad \frac{\partial(\mu_{жс} - \mu_{гс})}{\partial \theta} = 0,$$

но вторые производные  $\mu_{жс} - \mu_{гс}$  отличны от нуля, называются *эренфестовскими фазовыми переходами второго рода*. Для них соотношение (I.7.12—ea12) является тавтологией  $0 = 0$ . Следовательно, для исследования таких фазовых переходов нужны другие методы.

• **ЗАДАЧА I.84**: *zej6!* Получить систему дифференциальных уравнений для эренфестовских фазовых переходов второго рода.

□ **РЕШЕНИЕ** : Искомая система уравнений Эренфеста записывается в виде

$$d \frac{\partial(\mu_{жс} - \mu_{гс})}{\partial p} = 0, \quad d \frac{\partial(\mu_{жс} - \mu_{гс})}{\partial \theta} = 0,$$

или

$$\frac{\partial^2(\mu_{жс} - \mu_{гс})}{\partial p \partial p} dp + \frac{\partial^2(\mu_{жс} - \mu_{гс})}{\partial p \partial \theta} d\theta = 0, \quad \frac{\partial^2(\mu_{жс} - \mu_{гс})}{\partial \theta \partial p} dp + \frac{\partial^2(\mu_{жс} - \mu_{гс})}{\partial \theta \partial \theta} d\theta = 0,$$

Она непротиворечива при

$$\frac{\partial^2(\mu_1 - \mu_2)}{\partial p \partial p} \frac{\partial^2(\mu_1 - \mu_2)}{\partial \theta \partial \theta} = \left( \frac{\partial^2(\mu_1 - \mu_2)}{\partial p \partial \theta} \right)^2.$$

## 7.2.2 Скрытая теплота фазового перехода.

Фазовые переходы первого рода обладают скрытой теплотой. Действительно, рассмотрим уже исследованный ранее (рис. I.8—fg8) процесс бесконечно малого теплообмена, и заменим в нем газ  $X_1$  на двухфазную систему "жидкость-газ". Если она обменивается теплом с газом  $X_2$  и останется при этом двухфазной, то ее температура при заданном давлении не изменится, поскольку она однозначно определяется из кривой равновесия фаз. Изменение состояния двухфазной системы при таком "нагревании" ("охлаждении") будет выражаться не в изменении температуры, а в том, что часть частиц  $\Delta N_{жс \rightarrow гс}$  перейдут из жидкого состояния в газообразное (или наоборот, если  $\Delta N_{жс \rightarrow гс} < 0$ ).

• **ЗАДАЧА I.85**: *zfd3!* Получить следствие закона сохранения энергии, связывающее  $\delta T_2$  и  $\Delta N_{жс \rightarrow гс}$ .

□ **РЕШЕНИЕ** : Воспроизводя решение задачи I.25—zta2, получаем, что сохраняться в данном процессе должна величина  $H_1 + \mathcal{E}_2$ , где  $H_1$  — энтальпия двухфазной системы,  $\mathcal{E}_2$  — внутренняя энергия газа  $X_2$ . Поскольку

$$H_1 = N_{1жс} h_{жс} + N_{1гс} h_{гс},$$

где  $h_{жс}$  и  $h_{\varepsilon}$  — удельные энтальпии жидкой и газообразной фаз, изменение полной энтальпии  $H_1$  в рассматриваемом процессе равно

$$\delta H_1 = (h_{\varepsilon} - h_{жс}) \Delta N_{жс \rightarrow \varepsilon},$$

а изменение внутренней энергии  $\mathcal{E}_2$ , как и в задаче I.25—zta2, равно

$$\delta \mathcal{E}_2 = \frac{\partial \mathcal{E}_2}{\partial T_2}(T_2, V_2, N_2) \delta T_2 = C_{v2} \delta T_2.$$

Следовательно, из закона сохранения энергии вытекает соотношение

$$(h_{\varepsilon} - h_{жс}) \Delta N_{жс \rightarrow \varepsilon} + C_{v2} \delta T_2 = 0. \quad [fd5] \quad (I.7.13)$$

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: Соотношение (I.7.13—fd5) допускает следующую ”историческую” интерпретацию в терминах теории теплорода: газ  $X_2$  получит тепло  $C_{v2} \delta T_2$ , двухфазная система — тепло  $(h_{\varepsilon} - h_{жс}) \Delta N_{жс \rightarrow \varepsilon}$ , суммарное же количество тепла, полученное системами, равно нулю. Поэтому величина  $h_{\varepsilon} - h_{жс}$  интерпретируется как количество теплоты, требуемое для перевода одной частицы из жидкой фазы в газообразную при постоянном давлении, и называется скрытой теплотой фазового перехода:

$$q_{жс \rightarrow \varepsilon} \equiv h_{\varepsilon} - h_{жс}. \quad [fd6] \quad (I.7.14)$$

В настоящее время куда более естественно определять скрытую теплоту фазового перехода по формуле (I.7.14—fd6), а пример на рис. I.8—fg8 рассматривать как один из возможных способов измерения данной величины.

**● ЗАДАЧА I.86**: *zfd4!* Выразить коэффициенты уравнения Клапейрона-Клаузиуса через скрытую теплоту фазового перехода и удельные объемы жидкости и газа.

**□ РЕШЕНИЕ** : Согласно соотношению (I.3.21—xt11) для  $\mu(\theta, p)$ ,

$$\frac{\partial \mu}{\partial \theta} = -s, \quad \frac{\partial \mu}{\partial p} = v$$

для каждой из фаз. Следовательно, уравнение Клапейрона-Клаузиуса (I.7.12—ea12) приводится к виду

$$-s_{жс} d\theta + v_{жс} dp = -s_{\varepsilon} d\theta + v_{\varepsilon} dp,$$

или

$$\frac{dp}{d\theta} = \frac{s_{\varepsilon} - s_{жс}}{v_{\varepsilon} - v_{жс}}.$$

Поскольку

$$h = \varepsilon + pv = \mu + \theta s,$$

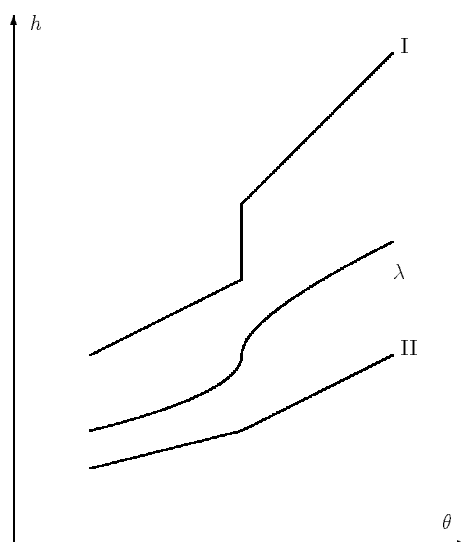
скрытая теплоты фазового перехода

$$q_{жс \rightarrow \varepsilon} \equiv h_{\varepsilon} - h_{жс} = \mu_{\varepsilon} + \theta s_{\varepsilon} - \mu_{жс} - \theta s_{жс} = \theta(s_{\varepsilon} - s_{жс}). \quad [fd7] \quad (I.7.15)$$

Следовательно, уравнение Клапейрона-Клаузиуса приводится к виду

$$\frac{dp}{d\theta} = \frac{q_{жс \rightarrow \varepsilon}}{\theta(v_{\varepsilon} - v_{жс})}. \quad [fd8] \quad (I.7.16)$$

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: Соотношение (I.7.15—fd7) показывает, что для фазовых переходов первого рода ( $s_{жс} \neq s_{\varepsilon}$ ) скрытая теплота отлична от нуля. Это проявляется в том, что зависимость  $h(\theta)$  при  $p = \text{const}$  имеет скачок в точке фазового перехода. При фазовых переходах второго рода скачок имеет вторая производная химического потенциала, выражающаяся по таблице I.4—t1-4 через теплоемкость  $c_p = \frac{\partial h}{\partial \theta}$ , — функция  $h(\theta)$  имеет излом. Наконец, в задаче I.34—ztb5 рассматривались фазовые переходы  $\lambda$ -типа, для которых  $h(\theta)$  имеет в точке

Рисунок I.31: fgд5 ! Зависимость  $h(\theta)$  при  $p = \text{const}$  для фазовых переходов первого рода, второго рода,  $\lambda$ -типа.

фазового перехода вертикальную касательную, — это промежуточный случай между фазовыми переходами первого и второго рода (рис. I.31—fgд5). Отметим, что во времена Эренфеста считалось, что фазовые переходы без скрытой теплоты являются фазовыми переходами второго рода; более поздние же эксперименты показали, что в действительности это переходы  $\lambda$ -типа.

• **ЗАДАЧА I.87 НА ДОМ**: zea5! Оцените, при какой температуре (в градусах Цельсия) будет таять лед при увеличении на него давления на 10 процентов, с 1 атмосферы до 1.1 атмосферы ( $1 \text{ атм} = 10^5 \text{ Па}$ ). Удельная теплота плавления льда  $335 \text{ кДж/кг}$ , плотности воды и льда  $1000 \text{ кг/м}^3$  и  $900 \text{ кг/м}^3$  соответственно.

### 7.2.3 Газ Ван-дер-Ваальса как простейшая модель фазового перехода "жидкость-газ"

Этот пункт целиком предназначен для самостоятельного изучения студентами и состоит только из задач на дом

В качестве простейшего примера газовой системы с фазовыми переходами рассмотрим газ Ван-дер-Ваальса — систему с термическим уравнением состояния

$$p = \frac{\theta}{v - b} - \frac{a}{v^2}. \quad [ej14] \quad (I.7.17)$$

• **ЗАДАЧА I.88 НА ДОМ**: zfd5! Показать, что при достаточно высоких температурах  $\theta > \theta_{кр}$  свойство  $\frac{\partial p}{\partial v} < 0$  справедливо на всем протяжении изотермы Ван-дер-Ваальса, а при  $\theta < \theta_{кр}$  данное свойство на некотором участке изотермы несправедливо. Найти  $\theta_{кр}$ .

▲ **ОТВЕТ** :

$$\theta_{кр} = \frac{8a}{27b}.$$

□ **УКАЗАНИЕ К РЕШЕНИЮ** : Приведите условие  $\frac{\partial p}{\partial v} < 0$  к виду

$$\theta v^3 - 2a(v - b)^2 > 0;$$

исследуйте полином в левой части неравенства на возрастание и убывание.

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: При  $\theta < \theta_{кр}$  производная  $\frac{\partial p}{\partial v}$  на некотором участке изотермы Ван-дер-Ваальса отрицательна. Следовательно, график этой изотермы имеет вид, показанный на рисунке I.32—fgf1, и при некоторых  $p$  уравнение

$$p(\theta, v) = p$$

имеет три решения  $v_1, v_2, v_3$  (см. рис. I.32—fgf1). Таким образом, газ Ван-дер-Ваальса, находящийся при температуре  $\theta$  под поршнем под давлением  $p$ , может находиться сразу в трех возможных состояниях,  $(\theta, v_1)$ ,  $(\theta, v_2)$ ,  $(\theta, v_3)$ . При этом реализовываться будет состояние с наименьшим возможным значением химического потенциала.

Поскольку в состоянии  $(\theta, v_2)$  производная  $\frac{\partial p}{\partial v}$  положительна, это состояние заведомо не может отвечать минимальному значению химического потенциала. Таким образом, следует сравнить значения  $\mu$  в состояниях с удельными объемами  $v_1 = v_{жс}$  ("жидком") и  $v_3 = v_{гс}$  ("газообразном").

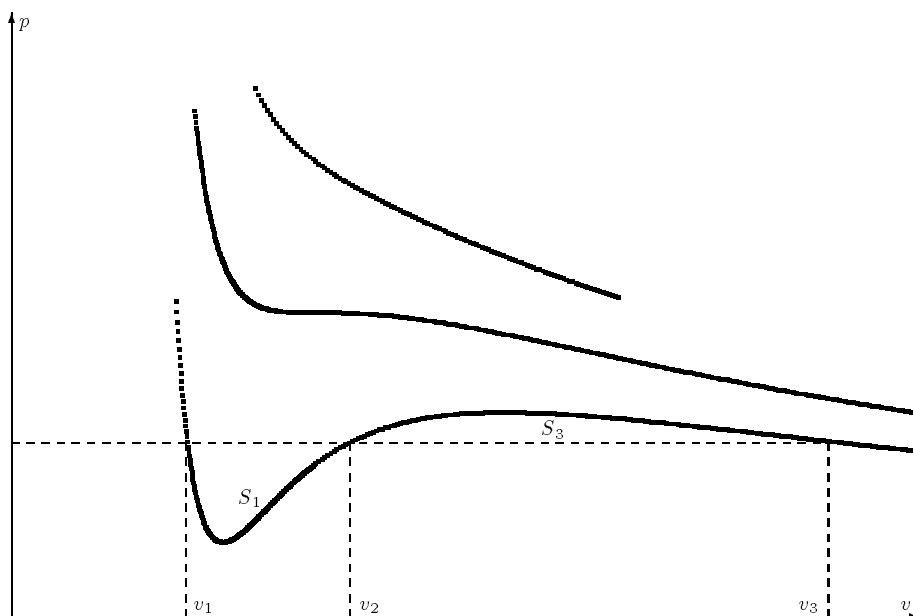


Рисунок I.32: fgf1! Изотермы Ван-дер-Ваальса.

**● ЗАДАЧА I.89 НА ДОМ**: *zej7!* Показать, что разность химических потенциалов  $\mu_g - \mu_{жс}$  равна разности площадей  $S_1$  и  $S_3$  заштрихованных на рис. I.32—fgf1 областей. Установите отсюда, что при  $S_1 > S_3$  система перейдет в жидкое состояние, при  $S_1 < S_3$  — в газообразное; при  $S_1 = S_3$  будут возможны двухфазные состояния.

В явном виде рассчитать уравнение кривой фазового равновесия для газа Ван-дер-Ваальса не удастся. Однако можно рассмотреть предельный случай очень низкой температуры, когда  $v_{жс} \ll v_g$  и в этом приближении получить уравнение  $p = p(\theta)$ .

**● ЗАДАЧА I.90 НА ДОМ**: *zej8!* Получить уравнение кривой фазового равновесия  $p(\theta) \simeq \text{const} e^{-\frac{a}{b\theta}}$ , найти скрытую теплоту фазового перехода.

**▲ ОТВЕТ**: Скрытая теплота равна  $a/b$ .

□ УКАЗАНИЕ К РЕШЕНИЮ : 1. Приведите условие равенства площадей к виду

$$p(v_g - v_{жс}) = \theta \ln \frac{v_g - b}{v_{жс} - b} + a \left( \frac{1}{v_g} - \frac{1}{v_{жс}} \right).$$

2. Установите, что  $p, \theta$  выражаются через  $v_{жс}$  и  $v_g$  как

$$\theta = a \frac{(v_g + v_{жс})(v_g - b)(v_{жс} - b)}{v_g^2 v_{жс}^2}; \quad p = \frac{a}{v_g^2 v_{жс}^2} (v_g v_{жс} - b(v_g + v_{жс})),$$

приведите условие равенства площадей к виду

$$(2v_{\varepsilon}v_{\text{жс}} - b(v_{\varepsilon} + v_{\text{жс}}))(v_{\varepsilon} - v_{\text{жс}}) = (v_{\varepsilon} + v_{\text{жс}})(v_{\varepsilon} - b)(v_{\text{жс}} - b) \ln \frac{v_{\varepsilon} - b}{v_{\text{жс}} - b}.$$

3. Пусть  $v_{\text{жс}} = b + \sigma$ ;  $\sigma \ll b$ . Покажите, что

$$v_{\varepsilon} \simeq \sigma \exp b/\sigma; \quad \theta \simeq \frac{a\sigma}{b^2}; \quad p \simeq \frac{\theta}{v_{\varepsilon}}$$

и

$$p(\theta) \simeq \frac{a}{b^2} \exp\left[-\frac{a}{b\theta}\right].$$

4. Покажите, что скрытая теплота фазового перехода ”жидкость-газ” равна

$$\theta(s_{\varepsilon} - s_{\text{жс}}) = \theta \ln \frac{v_{\varepsilon} - b}{v_{\text{жс}} - b} \simeq \frac{a}{b}.$$

## 7.2.4 О бозе-эйнштейновской конденсации

Этот пункт целиком предназначен для самостоятельного изучения студентами и состоит только из задач на дом

В параграфе 3 был определен идеальный нерелятивистский бозе-газ по формуле

$$p(\theta, \mu) = -\frac{\gamma\theta}{(2\pi\hbar)^3} \int d\mathbf{k} \ln\{1 - e^{-\frac{\mathbf{k}^2}{2m\theta} + \frac{\mu}{\theta}}\} \quad [fa32] \quad (I.7.18)$$

Поведение данной системы при низких температурах весьма своеобразно и чем-то напоминает фазовые переходы. Прежде всего, заметим, что при  $\mu > 0$  аргумент логарифма  $\{1 - e^{-\frac{\mathbf{k}^2}{2m\theta} + \frac{\mu}{\theta}}\}$  вблизи точки  $\mathbf{k} = 0$  оказывается отрицательным, а выражение (I.7.18—fa32) – неопределенным.

Следовательно, идеальный бозе-газ можно рассматривать только при  $\mu \leq 0$ .

**● ЗАДАЧА I.91 НА ДОМ:** *zf3i!* Показать, что при фиксированном  $\theta$  функция  $p(\theta, \mu)$  является возрастающей функцией  $\mu$ ; при  $\mu$ , пробегающем интервал  $\mu \in (-\infty, 0)$ ,  $p$  пробегает значения  $p \in (0, p_{\max})$ ; максимально возможное значение давления при заданной температуре равно  $p_{\max}(\theta) = B\theta^{5/2}$ ; найти  $B$ .

**▲ ОТВЕТ** :

$$B = -\frac{\gamma(2m)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} \int dy \ln(1 - e^{-y^2}) = \text{const} > 0.$$

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ** : Изобразим возможные значения давления и температуры на графике (рис.I.33—fgf2). Возможные состояния  $(\theta, p)$  лежат под кривой  $p = B\theta^{5/2}$ . Если охлаждать бозе-газ при заданном давлении  $p$ , то окажется, что дальше определенной температуры, равной  $(p/B)^{2/5}$ , газ охладить не удастся (рис.I.33—fgf2). Это необычное свойство, специфичное именно для квантового бозе-газа, носит название бозе-эйнштейновской конденсации. Можно провести некоторую аналогию между явлениями бозе-эйнштейновской конденсации и фазовым переходом газа в жидкое состояние.

Действительно, если обычный газ охлаждать при постоянном давлении, то в определенный момент, при достижении температуры фазового перехода ”жидкость-газ”, температура газа при его охлаждении перестает убывать; вместо этого газ постепенно начинает конденсироваться в жидкость, и, только когда весь газ перешел в жидкое состояние, можно добиться уменьшения температуры.

Эта аналогия, однако, не является полной, поскольку точного аналога ”жидкого состояния” для бозе-газа не существует: на фазовой диаграмме (рис.I.33—fgf2) присутствует только ”газообразная” фаза и кривая фазового перехода – никаких ”жидких” состояний по другую сторону кривой нет.

Последовательное объяснение эффекта бозе-эйнштейновской конденсации возможно только с позиций статистической физики.

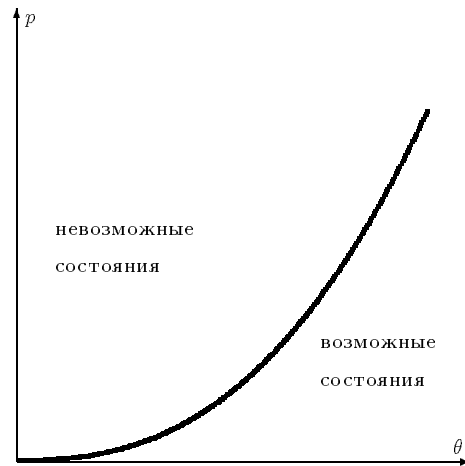


Рисунок I.33: fgf2 ! Возможные состояния бозе-газа лежат справа от кривой  $p = B\theta^{5/2}$ , состояния слева от кривой невозможны.

### 7.3 Экстремальные свойства термодинамических потенциалов для магнетиков

Чтобы исследовать фазовые переходы в магнетиках по аналогии с переходами "жидкость-газ", обычно рассматривают магнетик, находящийся в катушке при постоянном токе через нее. Самый простой способ реализовать такую систему — соединить катушку через резистор с батареей; однако для исследования такой системы нужно в деталях рассматривать протекающие в батарее процессы. Чтобы избежать этого, исследуем другую систему, соединив катушку с магнетиком с другой катушкой большой постоянной индуктивности  $L_0$  без магнетика. Кроме того, поместим систему в термостат с температурой  $\theta_T$  (рис. I.34—fgh1).

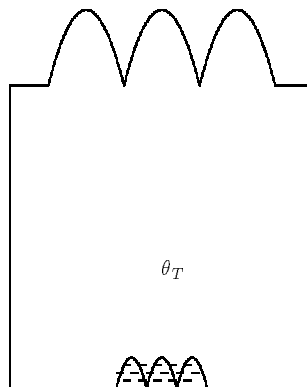


Рисунок I.34: fgh1 ! Катушка с магнетиком при постоянном токе в термостате.

Обозначим через  $\Phi$  магнитный поток через катушку с магнетиком, через  $\Phi_0$  — общий магнитный поток через катушки.

• **ЗАДАЧА I.92:** zfh1! Получить вариационный принцип для определения равновесного состояния катушки с магнетиком в термостате при постоянном токе  $I_0$ :

$$S - \frac{1}{\theta_T} \mathcal{E} + \frac{I_0}{\theta_T c} \Phi \rightarrow \max. \quad [em2] \quad (I.7.19)$$

□ РЕШЕНИЕ : Поскольку энергия системы, взаимодействующей с термостатом, складывается из энергий катушки с магнетиком  $\mathcal{E}$  и катушки без магнетика  $\frac{(\Phi_0 - \Phi)^2}{2L_0}$ , принцип максимума (I.7.1—ej3) приводится к виду

$$S - \frac{1}{\theta_T} [\mathcal{E} + \frac{(\Phi_0 - \Phi)^2}{2L_0}] \rightarrow \max.$$

Учтем, что

$$\frac{(\Phi_0 - \Phi)^2}{2L_0} = \frac{\Phi_0^2}{2L_0} - \frac{\Phi\Phi_0}{L_0} + \frac{\Phi^2}{2L_0};$$

при этом первое слагаемое — константа; третье — мало по свойству  $\Phi \ll \Phi_0$ , и им можно пренебречь. В результате принцип максимума запишется как

$$S - \frac{1}{\theta_T} \mathcal{E} + \frac{\Phi_0}{L_0 \theta_T} \Phi \rightarrow \max. \quad [em1] \quad (I.7.20)$$

Поскольку в системе СГС  $\Phi_0/L_0 = I_0/c$ , где  $I_0$  — ток в цепи, формулу (I.7.20—em1) для равновесного состояния магнетика можно также представить в виде (I.7.19—em2).

▲ ЗАМЕЧАНИЕ : Используя формулы (I.5.14—u11ax) и (I.5.15—u11ay), связывающие  $I_0$  и  $\Phi$  с индукцией магнитного поля  $B$  в магнетике и внешней напряженностью  $H_0$  магнитного поля:

$$\Phi = B \Sigma n, \quad H_0 l = \frac{4\pi}{c} I_0 n,$$

можно привести соотношение (I.7.20—em1) к виду

$$S - \frac{1}{\theta_T} \mathcal{E} + \frac{V}{4\pi \theta_T} B H_0 \rightarrow \max. \quad [em3] \quad (I.7.21)$$

Для величины

$$F_H = \mathcal{E} - \theta_T S - \frac{V}{4\pi} H_0 B + \frac{V}{8\pi} H_0^2. \quad [em4] \quad (I.7.22)$$

(”свободной энергии  $F_H$ ”) принцип (I.7.21—em3) можно записать как

$$F_H \rightarrow \min. \quad [em5] \quad (I.7.23)$$

● ЗАДАЧА I.93 : zfh2! Из принципа (I.7.23—em5) получить условие устойчивости  $\frac{\partial H(\theta, B)}{\partial B} > 0$ .

□ РЕШЕНИЕ : В состоянии равновесия температура магнетика равна температуре термостата; величина  $B$  находится из принципа

$$F(\theta_T, B, V) - \frac{V}{4\pi} H_0 B + \frac{V}{8\pi} H_0^2 \rightarrow \min, \quad [em6] \quad (I.7.24)$$

где  $F = N\phi$  — свободная энергия единицы объема (таблица I.6—t1-6). По формулам таблицы I.6—t1-6,

$$\frac{\partial F}{\partial B} = \frac{V}{4\pi} H.$$

Следовательно, равновесное значение  $B$  определяется из условий

$$\frac{\partial F}{\partial B} = \frac{V}{4\pi} H_0; \quad \frac{\partial^2 F}{\partial B^2} \geq 0. \quad [em7] \quad (I.7.25)$$

Второе условие приводится к требуемому виду:

$$\frac{\partial H(\theta, B)}{\partial B} \geq 0.$$

## 7.4 Фазовые переходы в магнетиках

Этот пункт целиком предназначен для самостоятельного изучения студентами и состоит только из задач на дом

### 7.4.1 Переход магнетика из нормального состояния в сверхпроводящее

Принцип максимума (I.7.23—em5) можно использовать для исследования фазовых переходов. В качестве простейшего примера рассмотрим фазовый переход из нормального состояния ( $n$ -фаза) в сверхпроводящее.

Если свободная энергия единицы объема  $\phi_H = F_H/V$  нормального состояния меньше свободной энергии единицы объема сверхпроводящего состояния:  $\phi_{Hn}(\theta, H) < \phi_{Hs}(\theta, H)$ , магнетик, очевидно, будет находиться в нормальном состоянии; если же, наоборот,  $\phi_{Hn}(\theta, H) > \phi_{Hs}(\theta, H)$ , магнетик перейдет в сверхпроводящее состояние. При этом кривая на  $(\theta, H)$ -диаграмме вида

$$\phi_{Hn}(\theta, H) = \phi_{Hs}(\theta, H) \quad [em9] \quad (I.7.26)$$

будет являться кривой фазового перехода из нормального состояния в сверхпроводящее (рис. I.35—fgh2).

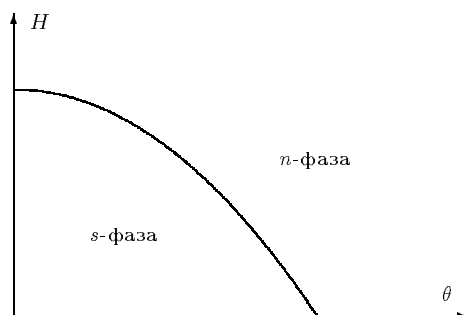


Рисунок I.35: fgh2 ! Кривая фазового перехода магнетика из нормального состояния в сверхпроводящее.

Поскольку свободная энергия единицы объема  $\phi_H$  является непосредственно не наблюдаемой величиной, удобно преобразовать уравнение кривой (I.7.26—em9) к виду, содержащему только наблюдаемые величины.

■ **ЗАДАЧА I.94 НА ДОМ**: zfh3! Записать дифференциальное уравнение кривой фазового равновесия (аналог уравнения Клапейрона-Клаузиуса). Рассчитать скрытую теплоту фазового перехода из сверхпроводящего состояния в нормальное по известной кривой фазового перехода  $H = H(\theta)$ .

▲ **ОТВЕТ**: Скрытая теплота в расчете на единицу объема равна

$$-\theta \frac{H}{4\pi} \frac{dH}{d\theta}.$$

□ **УКАЗАНИЕ К РЕШЕНИЮ** : Воспользуйтесь формулой таблицы I.6—t1-6

$$d\phi_H = -\sigma d\theta - M dH$$

и преобразуйте соотношение  $d\phi_{Hn} = d\phi_{Hs}$  к виду

$$-\sigma_n d\theta - M_n dH = -\sigma_s d\theta - M_s dH. \quad [em11] \quad (I.7.27)$$

Учтите, что в сверхпроводящем состоянии индукция магнитного поля равна нулю ("эффект Мейснера"), и

$$M_s = \frac{B_s - H}{4\pi} = -\frac{H}{4\pi},$$

а в нормальном состоянии можно считать, что

$$M_n \simeq 0.$$



### 7.4.2 Фазовые переходы в ферромагнетиках: модели Ландау и Вейсса

Известны различные модели, описывающие фазовые переходы в ферромагнетиках. В этих моделях предполагается, что магнетик может находиться в бесконечном множестве состояний ("фаз"), каждая из которых характеризуется "параметром порядка"  $\alpha$ . При этом каждая из фаз характеризуется свободной энергией единицы объема

$$\psi_H(\theta, H; \alpha);$$

реализуется же состояние с наименьшим значением свободной энергии

$$\phi_H(\theta, H) = \min_{\alpha} \phi_H(\theta, H; \alpha).$$

В модели Ландау предполагается, что

$$\phi_H(\theta, H; \alpha) = \phi_0(\theta) + a(\theta - \theta_0)\alpha^2 + b\alpha^4 - \beta\alpha H, \quad [fe2] \quad (I.7.28)$$

где  $a > 0$ ,  $b > 0$ ,  $\beta = const$ ; в модели Вейсса — что

$$\phi_H(\theta, H; \alpha) = \phi_0(\theta) - \theta \ln ch \frac{\beta H + \theta_0 \alpha}{\theta_0} + \frac{\theta_0}{2} \alpha^2. \quad [fe3] \quad (I.7.29)$$

Свойства магнетиков в этих моделях очень похожи.

● ЗАДАЧА I.95 НА ДОМ: *zlw0a!* Пусть  $H = 0$ . Показать, что при  $\theta > \theta_0$  минимум свободной энергии достигается при  $\alpha = 0$ , при  $\theta < \theta_0$  — при  $\alpha \neq 0$ , причем при  $\theta \rightarrow \theta_0$   $\alpha \rightarrow 0$ .

▲ ЗАМЕЧАНИЕ: Таким образом, точка  $\theta = \theta_0$  является "критической" для обеих моделей. Оказывается, что при малых  $\alpha$ ,  $\theta \simeq \theta_0$  и малых  $H$  модель Вейсса переходит в модель Ландау. Удобно сделать замену

$$\kappa = \frac{\beta H + \theta_0 \alpha}{\theta}.$$

Тогда

$$\phi_H(\theta, H; \kappa) = \phi_0(\theta) - \theta \ln ch \kappa + \frac{\theta_0}{2} \left( \frac{\theta \kappa - \beta H}{\theta_0} \right)^2. \quad [fe9] \quad (I.7.30)$$

● ЗАДАЧА I.96 НА ДОМ: *zlw0b!* Показать, что при малых  $\kappa, H, \theta - \theta_0$

$$\phi_H(\theta) = \phi_0(\theta) + (\theta - \theta_0) \frac{\kappa^2}{2} + \theta_0 \frac{\kappa^4}{12} - \beta \kappa H.$$

▲ ЗАМЕЧАНИЕ: Тем самым модель Вейсса переходит в модель Ландау с  $a = \frac{1}{2}$ ,  $b = \frac{\theta_0}{12}$ .

Исследуем свойства магнетика при приближении к критической точке.

● ЗАДАЧА I.97 НА ДОМ: *zlw1!* Показать, что при  $H = 0$  свободная энергия  $\phi_H(\theta)$  при  $\theta = \theta_0$  имеет разрыв второй производной.

● ЗАДАЧА I.98 НА ДОМ: *zlw2!* Показать, что при  $H = 0$  намагниченность  $M$  равна нулю при  $\theta > \theta_0$  и отлична от нуля при  $\theta < \theta_0$ ; при этом при  $\theta \rightarrow \theta_0 - 0$

$$M \simeq \pm \lambda \sqrt{\theta_0 - \theta}.$$

Рассчитать  $\lambda$ .

▲ ЗАМЕЧАНИЕ: Полученный результат означает, что при температуре выше критической магнетик в отсутствии внешнего поля  $H$  не намагничен, а при температурах ниже критической даже при отсутствии внешнего

поля имеется остаточная намагниченность. При этом может реализовываться состояние как с положительной, так и с отрицательной намагниченностью — возникает явление спонтанного нарушения симметрии.

• ЗАДАЧА I.99 НА ДОМ: *zlw3!* Показать, что при  $\theta \rightarrow \theta_0 \pm 0$  магнитная восприимчивость  $\chi = \frac{\partial M(\theta, H)}{\partial H}$  ведет себя как

$$\chi \simeq A_{\pm} |\theta_0 - \theta|^{-1}.$$

Рассчитать константы  $A_{\pm}$ .

• ЗАДАЧА I.100 НА ДОМ: *zlw4!* Показать, что при  $\theta = \theta_0$  зависимость  $M$  от  $H$  существенно нелинейна:  $M = bH^{1/3}$ . Рассчитать  $b$ .

▲ ОТВЕТ:

	Модель Ландау	Модель Вейсса
$\lambda$	$\sqrt{\frac{a}{2b}}\beta$	$\beta\sqrt{\frac{3}{\theta_0}}$
$A_+$	$\frac{\beta^2}{2a}$	$\beta^2$
$A_-$	$\frac{\beta^2}{4a}$	$\frac{\beta^2}{2}$
$B$	$\beta \left(\frac{\beta}{4b}\right)^{1/3}$	$\beta \left(\frac{3\beta}{\theta_0}\right)^{1/3}$

□ УКАЗАНИЕ К РЕШЕНИЮ : Для модели Ландау все величины рассчитываются точно. При решении задачи I.98—zlw2 учтите, что  $\phi_H$  — сложная функция  $\theta, H$

$$\phi_H = \phi_H(\theta, H; \alpha(\theta, H)).$$

Следовательно, при вычислении производных по таблице I.6—t1-6 надо использовать правило дифференцирования сложной функции

$$-\sigma = \frac{\partial \phi_H}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi_H}{\partial \alpha} \frac{\partial \alpha}{\partial \theta}; \quad -M = \frac{\partial \phi_H}{\partial H} + \frac{\partial \phi_H}{\partial \alpha} \frac{\partial \alpha}{\partial H}$$

Но в точке минимума  $\frac{\partial \phi_H}{\partial \alpha} = 0$ ; следовательно,

$$\sigma = -\frac{\partial \phi_H(\theta, H; \alpha)}{\partial \theta}; \quad M = -\frac{\partial \phi_H(\theta, H; \alpha)}{\partial H}.$$

Для решения задачи I.99—zlw3 учтите, что  $M = \beta\alpha(\theta, H)$ , и

$$\chi = \frac{\beta}{\frac{\partial H(\theta, \alpha)}{\partial \alpha}}.$$

Приведите условие экстремума к удобному виду

$$\beta H = 2a(\theta - \theta_0)\alpha + 4b\alpha^3$$

и подставьте в предыдущую формулу.

Исследовать модель Вейсса можно или выписывая аналогичные следствия (I.7.30—fe9) и исследуя их приближенными методами при малых  $\theta - \theta_0$ ,  $\kappa$ ,  $H$ , или используя аналогию моделей Ландау и Вейсса.

## 7.5 Принцип минимума потенциала Гиббса $\Omega$ . Применения к системам во внешнем поле

Рассмотрим теперь систему, выделенную из большого термостата воображаемыми стенками (см. рис. I.36—fig1). Обозначим через  $S$  энтропию системы,  $\mathcal{E}$  — ее энергию,  $N$  — число частиц,  $\theta_T$  — температуру термостата,  $\mu_T$  — химический потенциал термостата.

• ЗАДАЧА I.101: *zfi1!* Показать, что состояние равновесия системы, выделенной из термостата воображаемыми стенками, определяется из вариационного принципа

$$S - \frac{1}{\theta_T} \mathcal{E} + \frac{\mu_T}{\theta_T} N \rightarrow \max. \quad [fi1] \quad (I.7.31)$$

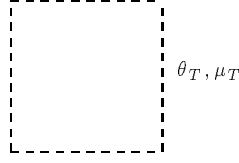


Рисунок I.36: Газовая система, выделенная из термостата воображаемыми стенками.

□ РЕШЕНИЕ : Обозначим через  $\mathcal{E}_0$  суммарную энергию системы и термостата,  $N_0$  — суммарное число частиц системы и термостата. Тогда внутренняя энергия термостата  $\mathcal{E}_T \equiv \mathcal{E}_0 - \mathcal{E}$ , число частиц в термостате  $N_T = N_0 - N$ . Для составной системы принцип максимума энтропии запишется как

$$S + S_T(\mathcal{E}_0 - \mathcal{E}, V_T, N_0 - N) \rightarrow \max, \quad [fi2] \quad (I.7.32)$$

где  $S_T$  — энтропия термостата. Учтем теперь, что термостат большой, и  $\mathcal{E} \ll \mathcal{E}_0$ ,  $N \ll N_0$ . Тогда энтропию термостата можно разложить в ряд по  $\mathcal{E}$  и  $N$  и оставить только линейные слагаемые:

$$S_T(\mathcal{E}_0 - \mathcal{E}, V_T, N_0 - N) \simeq S_T(\mathcal{E}_0, V_T, N_0) + \frac{\partial S_T}{\partial \mathcal{E}_0}(\mathcal{E}_0, V_T, N_0) \times (-\mathcal{E}) + \frac{\partial S_T}{\partial N_0}(\mathcal{E}_0, V_T, N_0) \times (-N) + \dots$$

Поскольку

$$\frac{\partial S_T}{\partial \mathcal{E}_0}(\mathcal{E}_0, V_T, N_0) \simeq \frac{1}{\theta_T}; \quad \frac{\partial S_T}{\partial N_0}(\mathcal{E}_0, V_T, N_0) \simeq -\frac{\mu_T}{\theta_T},$$

а  $S_T(\mathcal{E}_0, V_T, N_0) = \text{const}$ , принцип (I.7.32—fi2) приводится к виду (I.7.31—fi1).

▲ ЗАМЕЧАНИЕ : Принцип максимума (I.7.31—fi1) можно также представить в виде

$$\Omega = \mathcal{E} - \theta_T S - \mu_T N \rightarrow \min \quad [ej20] \quad (I.7.33)$$

и проинтерпретировать как принцип минимума термодинамического потенциала Гиббса  $\Omega$ .

Вариационный принцип (I.7.33—ej20) используется для расчета равновесного состояния систем, находящихся во внешнем поле.

Пусть газовая система находится во внешнем поле  $U(\mathbf{r})$  и выделена из термостата воображаемыми стенками. Будем задавать состояние такой системы набором функций  $(u(\mathbf{r}), n(\mathbf{r}))$ , где  $u(\mathbf{r})$  — объемная плотность внутренней энергии в точке  $\mathbf{r}$ , а  $n(\mathbf{r})$  — концентрация частиц в точке  $\mathbf{r}$ .

● ЗАДАЧА I.102 : Получить условия термодинамического равновесия газа во внешнем поле.

□ РЕШЕНИЕ : Запишем объемную плотность энтропии как однозначную функцию  $u, n$ :

$$\sigma(\mathbf{r}) = \sigma(u(\mathbf{r}), n(\mathbf{r})).$$

Полная энергия  $\mathcal{E}$  складывается из внутренней энергии  $\int d\mathbf{r} u(\mathbf{r})$  и потенциальной энергии взаимодействия газа с внешним полем  $\int d\mathbf{r} U(\mathbf{r}) n(\mathbf{r})$ :

$$\mathcal{E} = \int d\mathbf{r} [u(\mathbf{r}) + U(\mathbf{r}) n(\mathbf{r})].$$

Наконец, число частиц

$$N = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}).$$

Следовательно, принцип минимума (I.7.33—ej20) примет вид

$$\Omega = \int d\mathbf{r} [n(\mathbf{r})(U(\mathbf{r}) - \mu_T) + u(\mathbf{r}) - \theta_T \sigma(u(\mathbf{r}), n(\mathbf{r}))] \rightarrow \min.$$

Найдем, при каких  $u, n$  подынтегральное выражение достигает минимума:

$$\varphi(u, n) = n(U - \mu_T) + u - \theta_T \sigma(u, n) \rightarrow \min. \quad [fi3] \quad (I.7.34)$$

Запишем условие экстремума

$$\frac{\partial \varphi}{\partial u} = 0; \quad \frac{\partial \varphi}{\partial n} = 0.$$

По правилам дифференцирования получим

$$\frac{\partial \varphi}{\partial u} = 1 - \theta_T \frac{\partial \sigma}{\partial u}, \quad \frac{\partial \varphi}{\partial n} = U - \mu_T - \theta_T \frac{\partial \sigma}{\partial n}.$$

Согласно основному уравнению равновесной термодинамики для удельных величин в расчете на единицу объема  $d\sigma = \frac{1}{\theta}[du - \mu dn]$ , для функции  $\sigma(u, n)$  имеем:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial u} = \frac{1}{\theta}; \quad \frac{\partial \sigma}{\partial n} = -\frac{\mu}{\theta}.$$

Следовательно, минимум функции (I.7.34—fi3) может достигаться, если только

$$\theta = \theta_T, \quad U + \mu = \mu_T. \quad [fi4] \quad (I.7.35)$$

Таким образом, в равновесном состоянии температура  $\theta(\mathbf{r})$  и химический потенциал  $\mu(\mathbf{r})$  газа должны удовлетворять соотношению (I.7.35—fi4)

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ:** Для идеального газа условие на химический потенциал переходит в барометрическое распределение Больцмана

$$n(\mathbf{r}) = \text{const} \exp[-U(\mathbf{r})/\theta_T].$$

## △ Конец семинара 7

• *Возможное задание на дом:* задачи I.88—zfd5, I.89—zej7, I.87—zea5, I.94—zfh3, I.95—zlw0a, I.96—zlw0b.

## △ Начало семинара 8

# §8 Об эмпирическом построении термодинамики

Как сказано во введении, при эмпирическом построении термодинамики исходные положения и начала формулируются таким образом, чтобы допускать прямую опытную проверку. Вот эти принципы (таблица I.2—t1-2):

- ▲ [0 начало ТД]: принцип термодинамической транзитивности (позволяет ввести понятие эмпирической температуры)
- ▲ [Ia начало ТД]: свойство ”эталоны количества теплоты” (позволяет ввести понятие количества теплоты)
- ▲ [Ib начало ТД]: невозможность вечного двигателя первого рода — устройства, совершающего ненулевую работу за цикл при получении нулевого количества теплоты (позволяет ввести понятие внутренней энергии)
- ▲ [II начало ТД]: невозможность вечного двигателя второго рода — устройства, переводящие теплоту в работу ”без компенсации” (позволяет ввести понятие энтропии)

Понятия внутренней энергии и энтропии являются в этом подходе не основополагающими, а производными, и ввести их в теорию не так просто.

При эмпирическом построении термодинамики сначала формулируют нулевое начало (принцип термодинамической транзитивности):

**▲ 0(Э)**: Две термодинамические системы, каждая из которых находится в состоянии теплового равновесия с третьей системой, будут находиться и в состоянии теплового равновесия друг с другом.

На его основе вводят понятие эмпирической температуры — однозначной функции вида термодинамической системы и ее термодинамического состояния, обладающей следующим свойством: две термодинамические системы находятся в состоянии теплового равновесия друг с другом тогда и только тогда, когда их эмпирические температуры совпадают.

Понятие внутренней энергии можно ввести в несколько этапов: сначала — для некоторого "эталона" количества теплоты, в качестве которого можно выбрать некоторый газ  $\bar{X}$  с концентрацией частиц  $\bar{n}$ ; затем — для произвольной термодинамической системы. После этого вводится понятие энтропии (его можно определить с помощью как метода циклов Карно, так и более современного подхода Каратеодори), проверяется, что энтропия сохраняется в обратимых процессах и возрастает в необратимых.

## 8.1 Свойства эталона количества теплоты

Введем сначала понятие внутренней энергии для частного случая — некоторой фиксированной газовой системы  $\bar{X}$  заданной концентрации  $\bar{n}$ . Будем для краткости обозначать газ  $\bar{X}$  из  $N$  частиц в объеме  $N/\bar{n}$  при температуре  $T$  как  $(N, T)$ . Для процессов смешения примем обозначение:

$$(N_1, T_1) \oplus (N_2, T_2) \Rightarrow (N_1 + N_2, T)$$

(порция газа из  $N_1$  частицы при температуре  $T_1$  смешивается с порцией газа из  $N_2$  частиц при температуре  $T_2$ ; при этом образуется состояние с  $N_1 + N_2$  частицами при температуре  $T$ ). Аналогичные обозначения примем и для других процессов.

В качестве "опорных точек" для удельной внутренней энергии  $\bar{\varepsilon}$  примем две температуры  $T_+$  и  $T_-$ . По определению положим:  $\bar{\varepsilon}(T_+) = 1$ ,  $\bar{\varepsilon}(T_-) = 0$ .

Если при смешении  $\varepsilon$  частей газа с температурой  $T_+$  и  $1 - \varepsilon$  частей газа с температурой  $T_-$  образуется состояние с температурой  $T$  (рис. I.37—fge1), будем говорить, что  $\bar{\varepsilon}(T) \equiv \varepsilon$ . Полной внутренней энергией газа в состоянии  $(N, T)$  назовем величину  $\mathcal{E}(N, T) \equiv N\bar{\varepsilon}(T)$ .

Данное определение вполне соответствует исторической традиции: под температурой в 70 градусов Цельсия подразумевалась температура смеси 70 процентов кипящей воды (температура по определению 100 градусов) и 30 процентов ледяной воды (0 градусов). Фактически температура в градусах Цельсия является аналогом удельной внутренней энергии  $\bar{\varepsilon}$ <sup>21</sup>.

Чтобы определение удельной внутренней энергии было корректно, запостулируем следующий принцип:

**▲ Ia(Э)**: Конечное состояние смеси одинаковых газов, находящихся в сосудах с жесткими стенками, определяется только начальными состояниями газов и не зависит от процесса смешения, если состояния других термодинамических и механических систем не изменяются.

Установим некоторые следствия постулата Ia(Э).

**▲ УТВЕРЖДЕНИЕ 1.1**: В процессе на рис. I.37—fge1

$$(N_+, T_+) \oplus (N_-, T_-) \Rightarrow (N_+ + N_-, T)$$

<sup>21</sup>При определении температуры в градусах Цельсия все процессы смешения рассматриваются при постоянном (атмосферном) давлении — "под поршнем", а не при постоянной концентрации. Поэтому температура в градусах Цельсия — это удельная энтальпия (а не внутренняя энергия) воды. Однако принципиального различия в процессах смешения при постоянном давлении и при постоянном объеме нет, а цель настоящего изложения — показать основные идеи эмпирического построения термодинамики, а не обсуждать детали.

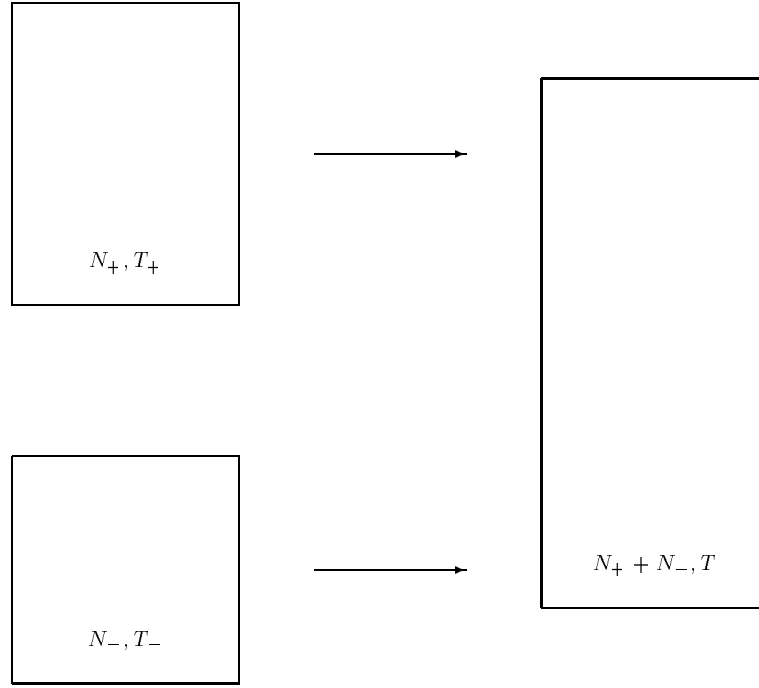


Рисунок I.37: fge1 ! Процесс смешения  $(N_+, T_+) \oplus (N_-, T_-) \Rightarrow (N_+ + N_-, T)$ . По определению, полагаем  $\bar{\varepsilon}(T) \equiv \frac{N_+}{N_+ + N_-}$ .

внутренняя энергия сохраняется:

$$\mathcal{E}(N_+, T_+) + \mathcal{E}(N_-, T_-) = \mathcal{E}(N_+ + N_-, T)$$

□ ДОКАЗАТЕЛЬСТВО: Начальная внутренняя энергия равна  $N_+ \times 1 + N_- \times 0 = N_+$ , конечная  $(N_+ + N_-) \times \bar{\varepsilon}(T) = N_+$ .

▲ УТВЕРЖДЕНИЕ 1.2: В процессе смешения  $k$  порций газа (рис.I.38—fge2):

$$(N_1, T_1) \oplus \dots \oplus (N_k, T_k) \Rightarrow (N_1 + \dots + N_k, T)$$

энергия сохраняется:

$$\mathcal{E}(N_1, T_1) + \dots \mathcal{E}(N_k, T_k) = \mathcal{E}(N_1 + \dots + N_k, T), \quad [emp0] \quad (I.8.1)$$

если состояния других термодинамических и механических систем не изменились.

□ ДОКАЗАТЕЛЬСТВО: Дополним процесс на рис. I.38—fge2 еще одной стадией — получения состояний  $(N_i, T_i)$  в результате смешения порций газа с температурами  $T_+$  и  $T_-$ :

$$(N_i^+, T_+) \oplus (N_i^-, T_-) \Rightarrow (N_i, T_i), \quad N_i = N_i^+ + N_i^-. \quad [emp1a] \quad (I.8.2)$$

В результате получим процесс на рис. I.39—fge3. По утверждению 1.1,

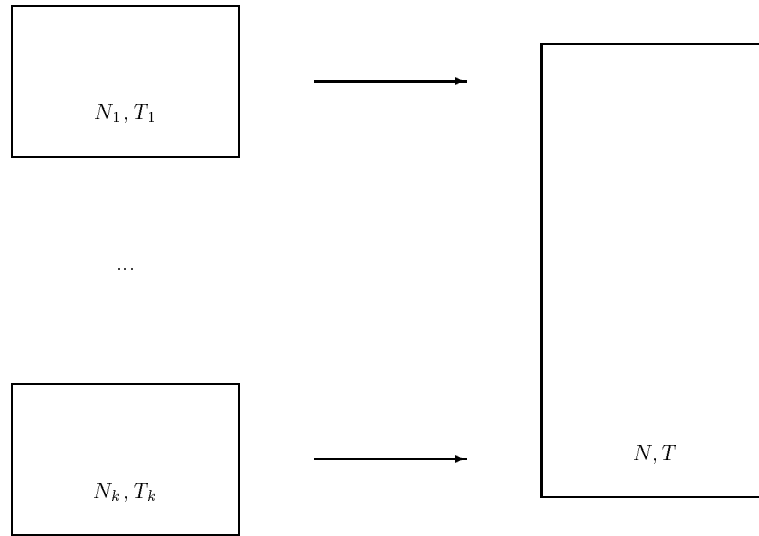
$$\mathcal{E}(N_i^+, T_+) + \mathcal{E}(N_i^-, T_-) = \mathcal{E}(N_i, T_i). \quad [emp1] \quad (I.8.3)$$

Заметим теперь, что процесс на рис. I.39—fge3 по существу можно представить как ”сложный” процесс смешения газов

$$(N_1^+ + \dots + N_k^+, T_+) \oplus (N_1^- + \dots + N_k^-, T_-) \Rightarrow (N_1 + \dots + N_k, T), \quad [emp1c] \quad (I.8.4)$$

состоящим из следующих стадий:

- деление порций газа с температурами  $T_+$  и  $T_-$  на части:  $(N_1^\pm + \dots + N_k^\pm, T_\pm) \Rightarrow (N_1^\pm, T_\pm) \oplus \dots \oplus (N_k^\pm, T_\pm)$ ;
- стадия (I.8.2—emp1a);

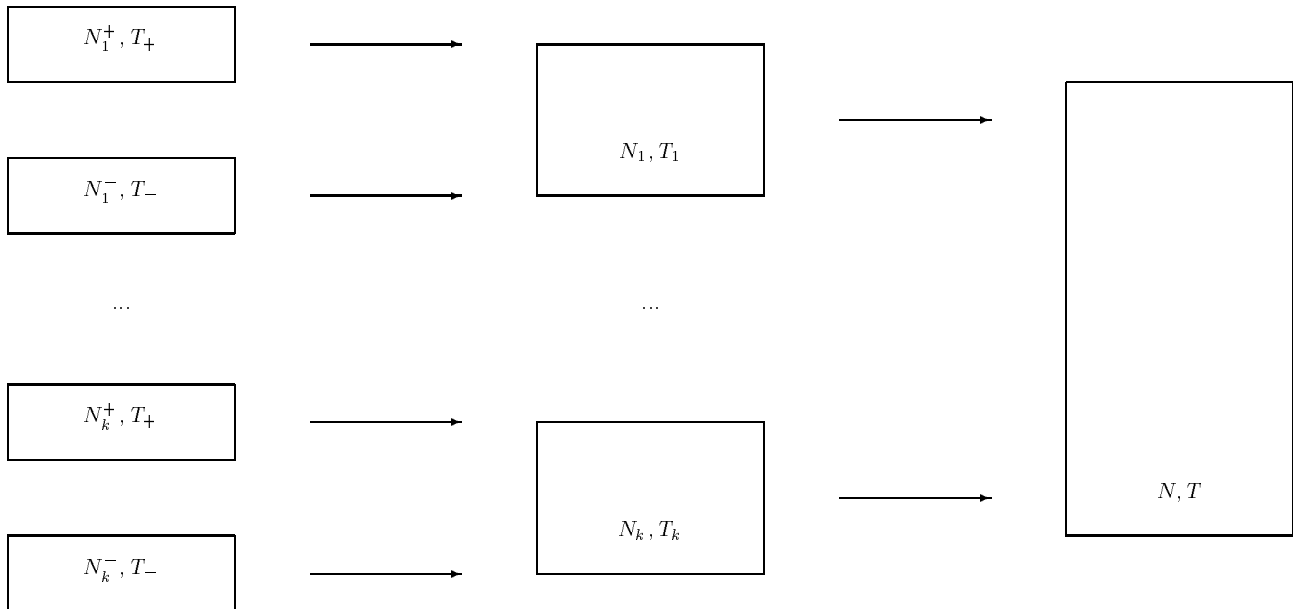
Рисунок I.38: fge2 ! Процесс смешения  $(N_1, T_1) \oplus \dots \oplus (N_k, T_k) \Rightarrow (N, T)$ ,  $N = N_1 + \dots + N_k$ .

■ стадия (I.8.1—emp0).

При этом состояния других термодинамических и механических систем не изменяются. По постулату Ia(Э), конечная температура  $T$  в таком процессе (I.8.4—emp1c) должна совпадать с температурой  $T$  в ”простом” процессе смешения на рис.I.37—fge1 ( $N_+ = N_1^+ + \dots + N_k^+$ ,  $N_- = N_1^- + \dots + N_k^-$ ), в котором внутренняя энергия по утверждению 1.1 сохраняется:

$$\mathcal{E}(N_1^+ + \dots + N_k^+, T_+) + \mathcal{E}(N_1^- + \dots + N_k^-, T_-) = \mathcal{E}(N_1 + \dots + N_k, T). \quad [emp2] \quad (I.8.5)$$

Складывая формулы (I.8.3—emp1), используя (I.8.5—emp2), приходим к соотношению (I.8.1—emp0).

Рисунок I.39: fge3 ! В результате процессов смешения  $(N_i^+, T_+) \oplus (N_i^-, T_-) \Rightarrow (N_i, T_i)$  образуются порции газа с температурами  $T_i$ , которые смешиваются.

▲ УТВЕРЖДЕНИЕ 1.3: В процессе теплообмена двух газовых систем (рис. I.40—fge5)

$$(N_1, T_1) \oplus (N_2, T_2) \Rightarrow (N_1, T) \oplus (N_2, T)$$

внутренняя энергия сохраняется

$$\mathcal{E}(N_1, T_1) + \mathcal{E}(N_2, T_2) \Rightarrow \mathcal{E}(N_1, T) + \mathcal{E}(N_2, T), \quad [\text{emp3}] \quad (I.8.6)$$

если состояния других термодинамических и механических систем не изменились.

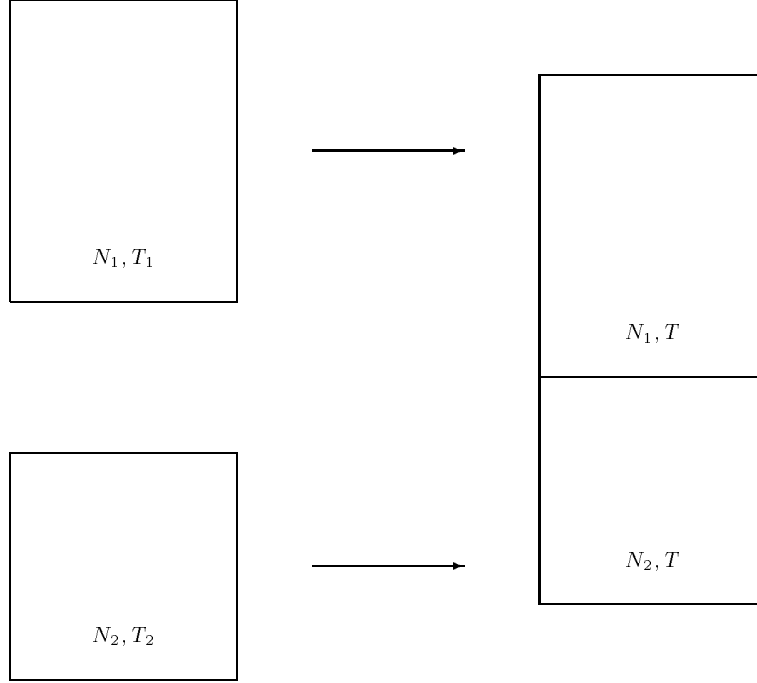


Рисунок I.40: fge5 ! Процесс теплообмена двух газовых систем  $(N_1, T_1) \oplus (N_2, T_2) \Rightarrow (N_1, T) \oplus (N_2, T)$ .

□ ДОКАЗАТЕЛЬСТВО: Смешаем конечные порции газа и получим процесс на рис. I.41—fge6:

$$(N_1, T) \oplus (N_2, T) \Rightarrow (N_1 + N_2, T).$$

Тогда по утверждению 1.2

$$\mathcal{E}(N_1, T_1) + \mathcal{E}(N_2, T_2) = \mathcal{E}(N_1 + N_2, T).$$

**▲ УТВЕРЖДЕНИЕ 1.4**: Пусть в некотором процессе порции газа в состояниях  $(N_1, T_1), \dots, (N_k, T_k)$  перешли в другие состояния  $(N_1, T'_1), \dots, (N_k, T'_k)$  (рис. I.42—fge7), в состояния других термодинамических и механических систем не меняются. Тогда внутренняя энергия в данном процессе сохраняется:

$$\mathcal{E}(N_1, T_1) + \dots + \mathcal{E}(N_k, T_k) = \mathcal{E}(N_1, T'_1) + \dots + \mathcal{E}(N_k, T'_k).$$

□ ДОКАЗАТЕЛЬСТВО: Дополним данный процесс следующими стадиями. Вернем газовые системы в прежние состояния с помощью процессов теплообмена с порциями газа при температурах  $T_+$  или  $T_-$ :

$$(N_i, T'_i) \oplus (N_i^\pm, T_\pm) \Rightarrow (N_i, T_i) \oplus (N_i^\pm, T_i).$$

При этом, если  $i$ -ю порцию надо нагреть, теплообмен производится с газом при температуре  $T_+$ , если охладить — с газом при температуре  $T_-$ . После этого смешаем порции газа из  $N_i^\pm$  частиц:

$$(N_1^\pm, T_1) \oplus \dots \oplus (N_k^\pm, T_k) \Rightarrow (N, T), \quad N = \sum_i N_i^\pm.$$



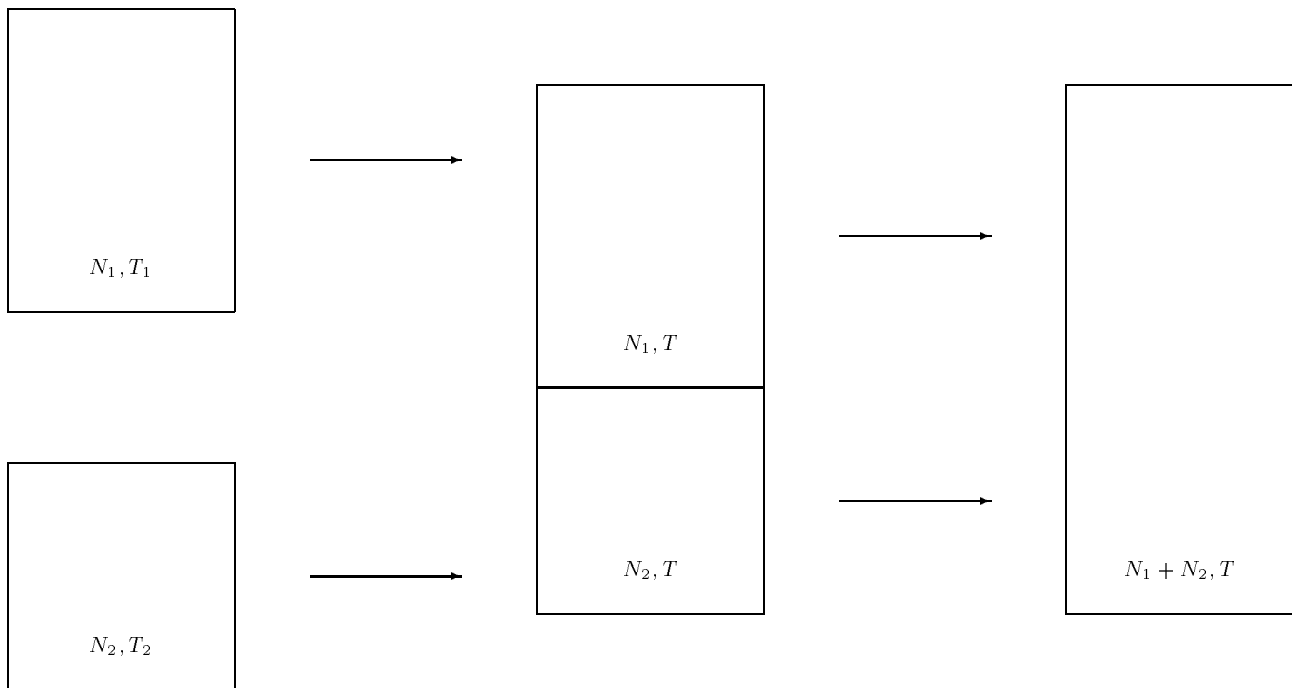


Рисунок I.41: fge6 ! Процесс  $(N_1, T_1) \oplus (N_2, T_2) \Rightarrow (N_1, T) \oplus (N_2, T) \Rightarrow (N_1 + N_2, T)$ .

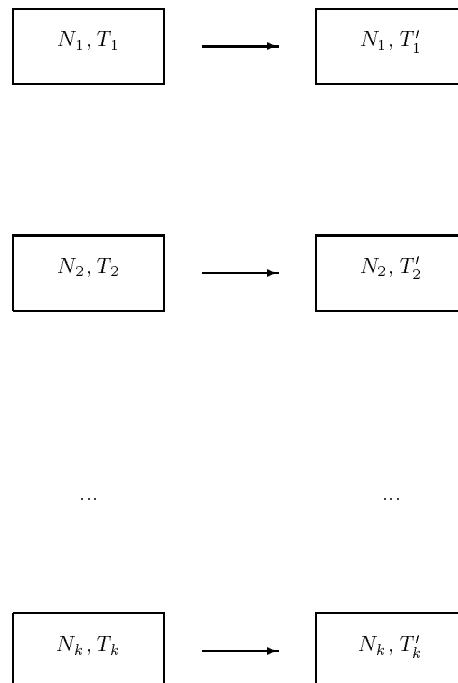


Рисунок I.42: fge7 !  $k$  порций газа переходят в другие состояния:  $(N_1, T_1) \oplus \dots \oplus (N_k, T_k) \Rightarrow (N_1, T'_1) \oplus \dots \oplus (N_k, T'_k)$ .

Получаем процесс, изображенный на рис. I.43—fge8.

Однако процесс на рис. I.43—fge8 является процессом смешения  $k$  порций газа, в котором внутренняя энергия по утверждению 1.2 сохраняется:

$$\sum_i \mathcal{E}(N_i^\pm, T_\pm) = \mathcal{E}(N, T). \quad [emp4a] \quad (I.8.7)$$

Далее, в процессе теплообмена по утверждению 1.3 закон сохранения внутренней энергии также выполнен:

$$\mathcal{E}(N_i, T'_i) + \mathcal{E}(N_i^\pm, T_\pm) = \mathcal{E}(N_i, T_i) + \mathcal{E}(N_i^\pm, T_i). \quad [emp4b] \quad (I.8.8)$$

Наконец, на последней стадии смешения свойство сохранения энергии также вытекает из утверждений 1.2:

$$\sum_i \mathcal{E}(N_i^\pm, T_i) = \mathcal{E}(N, T). \quad [emp4c] \quad (I.8.9)$$

Комбинируя формулы (I.8.7—emp4a), (I.8.8—emp4b), (I.8.9—emp4c), получим соотношение:

$$\sum_i \mathcal{E}(N_i, T'_i) = \sum_i \mathcal{E}(N_i, T_i).$$

Утверждение доказано.

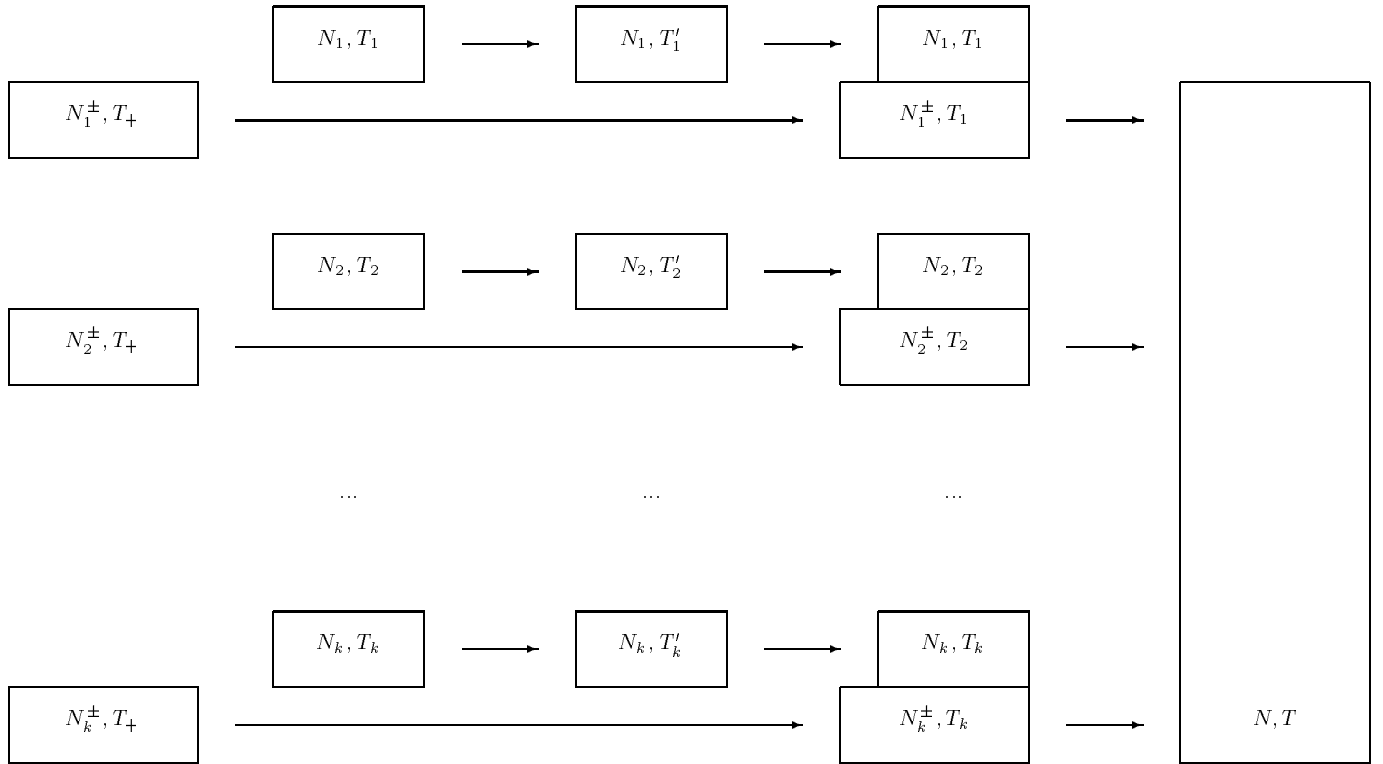


Рисунок I.43: fge8 ! Сначала  $k$  газовых систем переходят в другие состояния:  $(N_1, T_1) \oplus \dots \oplus (N_k, T_k) \Rightarrow (N_1, T'_1) \oplus \dots \oplus (N_k, T'_k)$ . После этого они возвращаются в прежние состояния с помощью процессов теплообмена:  $(N_i, T'_i) \oplus (N_i^\pm, T_\pm) \Rightarrow (N_i, T_i) \oplus (N_i^\pm, T_i)$ . Наконец, порции газа  $(N_i^\pm, T_i)$  смешиваются.

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: Утверждение 1.4 означает, что для процессов, в которых изменяется только состояния порций газа  $\bar{X}$  заданной концентрации  $\bar{n}$ , введенная выше внутренняя энергия сохраняется.

## 8.2 Простейшая тепловая машина. Внутренняя энергия произвольной термодинамической системы

### 8.2.1 Понятия количества теплоты и работы в простейшем случае

Обобщим теперь понятие внутренней энергии на произвольные термодинамические системы. Для простоты ограничимся газовыми системами, которые будут предполагаться помещенными в цилиндры, закрытые сверху поршнями. При этом каждый из поршней можно делать как неподвижным, так и подвижным.

Будем рассматривать *только* следующие процессы:

- газ  $X_i$  в цилиндре с закрытым поршнем обменивается теплом с "эталоном количества теплоты" (газом  $\bar{X}$  концентрации  $\bar{n}$ ), для которого внутренняя энергия уже определена (рис.I.44—fge11);
- газ  $X_i$  в цилиндре с подвижным поршнем обменивается теплом с "эталоном количества теплоты" (рис.I.45—fge12).

Кроме того, примем, что закреплять поршень можно в любом равновесном состоянии, а делать подвижным — только если на поршне стоит груз, уравнивающий давление газа.

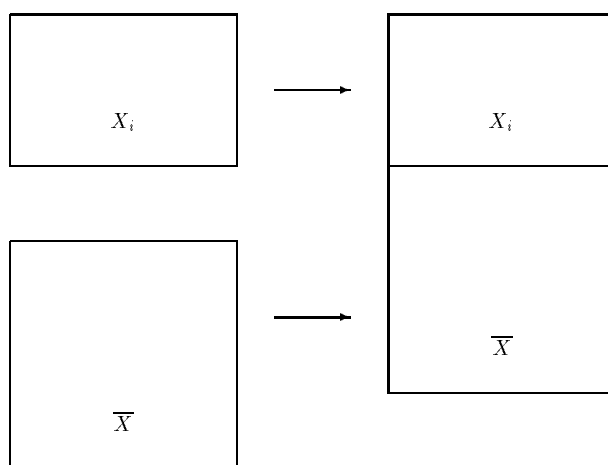


Рисунок I.44: fge11 ! Газ  $X_i$  в цилиндре с жесткими стенками обменивается теплом с газом  $\bar{X}$  заданной концентрации  $\bar{n}$ , для которого понятие внутренней энергии уже определено.

Процессы на рис.I.44—fge11 и I.45—fge12 можно изобразить графически в  $(p, V)$ -координатах (рис.I.46—fge13). В процессе на рис.I.44—fge11 объем не меняется, поэтому начальное и конечное состояния лежат на одной вертикали; в процессе на рис.I.45—fge12 — на одной горизонтали. При этом никаких промежуточных равновесных состояний в этих процессах нет (процессы неравновесные), поэтому сплошными линиями их изображать нельзя; изобразим их поэтому пунктирными линиями.

Введем теперь понятия количества теплоты и работы *для ограниченного класса процессов*. Предположим, что газовые системы  $X_1, \dots, X_k$  перешли в другие состояния за счет следующих возможных изменений в окружающих телах:

- ★ могли измениться состояния окружающих механических систем <sup>22</sup>
- ★ могли измениться состояния "эталонных количества теплоты" — газовых систем  $\bar{X}$  концентрации  $\bar{n}$  в сосудах с жесткими стенками.

Состояния других систем предполагаются неизменными.

Для таких процессов *назовем* количеством теплоты, полученным газами  $X_1, \dots, X_k$ , взятое с обратным знаком изменение внутренней энергии газов  $\bar{X}$ :

$$Q = - \sum_i \Delta \bar{\mathcal{E}}_i;$$

<sup>22</sup>Возможно обобщение и на электромагнитные системы. Главное - чтобы изначально было определено понятие механической (электромагнитной) энергии

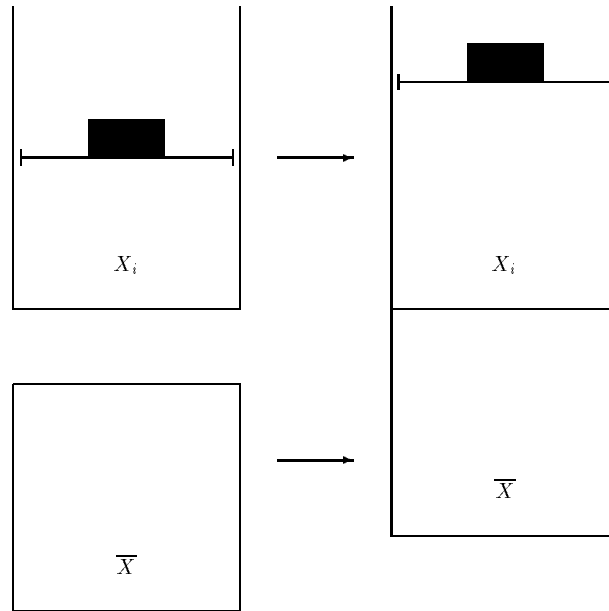


Рисунок I.45: fge12 ! Газ  $X_i$  в цилиндре под поршнем обменивается теплом с газом  $\bar{X}$  заданной концентрации  $\bar{n}$ , для которого понятие внутренней энергии уже определено.

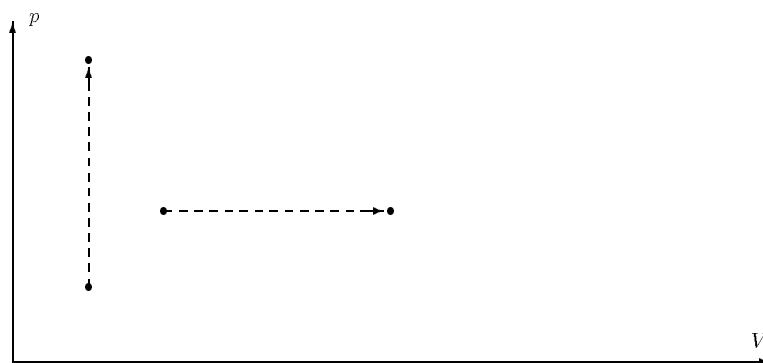


Рисунок I.46: fge13 ! Неравновесные процессы нагревания при постоянном объеме и при постоянном давлении.

работой, совершенной газами  $X_1, \dots, X_k$ , — изменение механической <sup>23</sup> энергии окружающих механических систем:

$$W = \Delta \mathcal{E}_{\text{мех}}.$$

Процессы на рис. I.44—fge11 и (I.45—fge12), а также их комбинации, очевидно, входят в рассматриваемый класс.

• **ЗАДАЧА I.103**: *зетр1!* Показать, что работа газа  $X$  в процессах на рис. I.44—fge11 и I.45—fge12 равна

$$W = p\Delta V. \quad [\text{emp5c}] \quad (I.8.10)$$

□ **РЕШЕНИЕ** : В процессе на рис. I.44—fge11 состояния механических систем (и механическая энергия) не изменяются, следовательно, работа  $W = 0$ . В процессе на рис. I.45—fge12 изменение механической энергии груза в поле тяжести равно  $W = Mg\Delta h$ , где  $Mg$  — вес груза, связанный с давлением газа  $p$  и сечением цилиндра  $\Sigma$  как  $Mg = p\Sigma$ , а  $h$  — высота поршня. Следовательно,  $W = p\Sigma\Delta h = p\Delta V$ .

▲ **ЗАМЕЧАНИЕ** : Соотношение (I.8.10—emp5c) показывает, что при увеличении системы в  $\lambda$  раз ее работа также увеличивается в  $\lambda$  раз.

Исследуем теперь свойства количества теплоты, получаемые газом  $X$  в процессах на рис. I.44—fge11 и I.45—fge12. Обозначим их как

$$Q(T_1 \rightarrow T_2|V, N; X), \quad Q(T_1 \rightarrow T_2|p, N; X) \quad [\text{emp5d}] \quad (I.8.11)$$

соответственно. Здесь  $N$  — число частиц газа,  $p, V$  — давление и объем газа,  $T_1, T_2$  — начальная и конечная температуры.

▲ **УТВЕРЖДЕНИЕ 2.1** : При обращении процесса количество теплоты меняет знак:

$$Q(T_1 \rightarrow T_2|V, N; X) + Q(T_2 \rightarrow T_1|V, N; X) = 0; \quad Q(T_1 \rightarrow T_2|p, N; X) + Q(T_2 \rightarrow T_1|p, N; X) = 0. \quad [\text{emp6a}] \quad (I.8.12)$$

□ **ДОКАЗАТЕЛЬСТВО**: Пусть газовая система  $X$  при постоянных  $V, N$  нагревается от температуры  $T_1$  до температуры  $T_2$ , получая количество теплоты  $Q_{1 \rightarrow 2}$ , и охлаждается от температуры  $T_2$  до температуры  $T_1$ , получая количество теплоты  $Q_{2 \rightarrow 1}$  (рис. I.47—fge13a). В этом процессе меняются только состояния порций газа  $\bar{X}$ ; их энергии изменяются на  $-Q_{1 \rightarrow 2}$  и  $Q_{2 \rightarrow 1}$  соответственно. По утверждению 1.4, для данного процесса уже проверен закон сохранения внутренней энергии:

$$-Q_{1 \rightarrow 2} + Q_{2 \rightarrow 1} = 0.$$

Первое из соотношений (I.8.12—emp6a) проверено. Для проверки второго достаточно аналогичным образом рассмотреть нагревание при постоянном давлении вместо постоянного объема.

▲ **ЗАМЕЧАНИЕ** : Из доказательства утверждения 2.1 вытекает, что при любом процессе нагревания  $1 \rightarrow 2$  без изменения состояний других механических систем (кроме груза на поршне при нагревании при постоянном давлении) количество теплоты  $Q_{1 \rightarrow 2} = -Q_{2 \rightarrow 1}$  всегда оказывается одним и тем же. Следовательно, количества теплоты (I.8.11—emp5d) зависят только от начального и конечного состояний газа  $X$  и не зависят от состояний газа  $\bar{X}$ .

▲ **УТВЕРЖДЕНИЕ 2.2** : При увеличении газовой системы  $X$  в  $\lambda$  раз количество теплоты, сообщаемое ей в некотором процессе, также увеличится в  $\lambda$  раз:

$$Q(T_1 \rightarrow T_2|\lambda V, \lambda N; X) = \lambda Q(T_1 \rightarrow T_2|V, N; X); \quad Q(T_1 \rightarrow T_2|p, \lambda N; X) = \lambda Q(T_1 \rightarrow T_2|p, N; X). \quad [\text{emp6b}] \quad (I.8.13)$$

<sup>23</sup>или суммы механической и электромагнитной

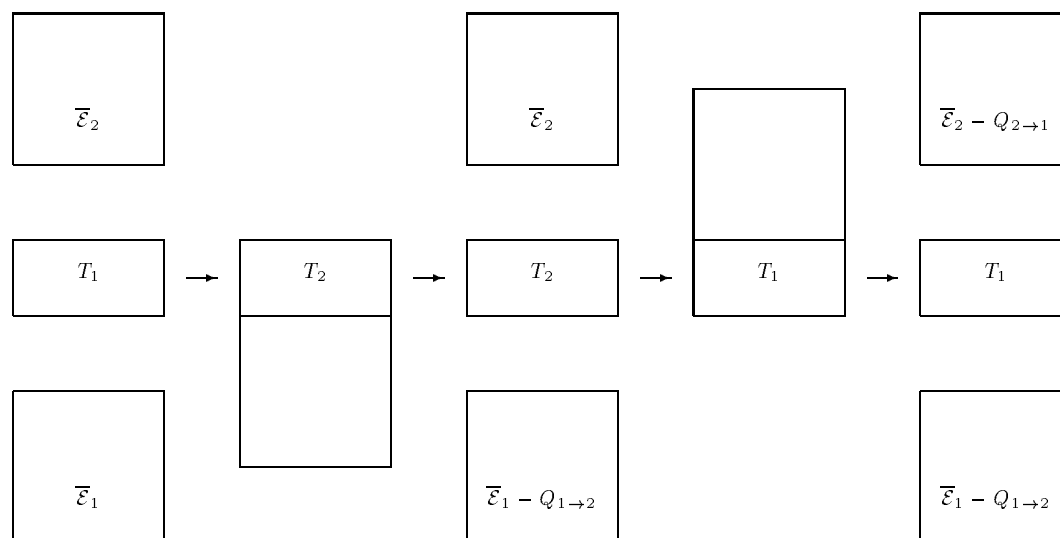


Рисунок I.47: fge13a ! Газ  $X$  изменяет свою температуру  $T_1 \Rightarrow T_2 \Rightarrow T_1$  при постоянном объеме и числе частиц. При этом внутренние энергии порций газа  $\bar{X}$  изменяются на  $-Q_{1 \rightarrow 2}$  и  $Q_{2 \rightarrow 1}$  соответственно.

□ ДОКАЗАТЕЛЬСТВО: Пусть для нагревания газовой системы  $X$  из  $N$  частиц в объеме  $V$  от температуры  $T_1$  до температуры  $T_2$  требуется количество теплоты  $Q_{1 \rightarrow 2}$ :

$$Q(T_1 \rightarrow T_2 | V, N; X) = Q_{1 \rightarrow 2}.$$

Увеличим газовую систему в  $\lambda$  раз. Тогда ее можно нагреть от температуры  $T_1$  до  $T_2$  следующим образом: разбить на  $\lambda$  частей, нагреть каждую из них от  $T_1$  до  $T_2$ , затратив количество теплоты  $Q_{1 \rightarrow 2}$ , и соединим их. Всего потребуется количество теплоты  $\lambda Q_{1 \rightarrow 2}$ :

$$Q(T_1 \rightarrow T_2 | \lambda V, \lambda N; X) = \lambda Q_{1 \rightarrow 2}.$$

Первое соотношение (I.8.13—emp6b) проверено. Второе проверяется аналогично.

### 8.2.2 Простейшая тепловая машина. Механический эквивалент теплоты.

Из процессов на рис. I.44—fge11 и I.45—fge12 можно скомбинировать простейшую тепловую машину, цикл которой изображен на рис. I.48—fge14: в  $pV$ -координатах он имеет вид пунктирного прямоугольника с четырьмя равновесными состояниями — в углах.

• ЗАДАЧА I.104: *zemp2! Какую работу за цикл совершает тепловая машина (рис. I.48—fge14)?*

□ РЕШЕНИЕ : На горизонтальных участках работа равна  $p_2(V_2 - V_1)$  и  $p_1(V_2 - V_1)$ , на вертикальных — обращается в нуль. Суммарная работа

$$W = (p_2 - p_1)(V_2 - V_1)$$

равна площади прямоугольника.

Таким образом, тепловая машина совершает за цикл ненулевую работу.

Исходя только из сформулированной ранее аксиомы Ia(Э), нельзя сказать, будет ли отличным от нуля получаемое тепловой машиной за цикл количество теплоты. Когда господствовала теория теплорода, считалось, что тепловые машины совершают ненулевую работу, но получают при этом нулевое количество теплоты. Со временем выяснилось, что это не так, и данный эмпирический факт — о невозможности вечных двигателей первого рода — можно сформулировать в виде следующего постулата.

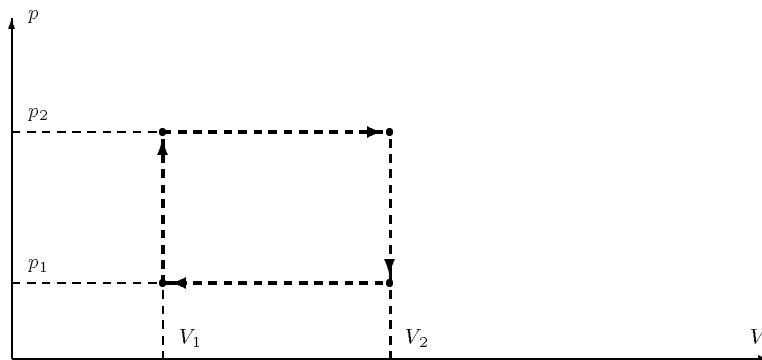


Рисунок I.48: fge14 ! Цикл простейшей тепловой машины.

**▲ Ib(Э)**: Пусть тепловая машина циклическом процессе совершила работу  $W \neq 0$ . Тогда полученное в этом процессе количество теплоты также отлично от нуля:  $Q \neq 0$ .

**▲ УТВЕРЖДЕНИЕ 2.3**: Отношение совершенной за цикл работы  $W$  к полученному количеству теплоты  $Q$  является постоянной величиной, не зависящей ни от вида газа, ни от параметров цикла:

$$\frac{W}{Q} = I = \text{const.} \quad [\text{emp7}] \quad (I.8.14)$$

□ ДОКАЗАТЕЛЬСТВО: Предположим противное: пусть удалось сконструировать две тепловые машины с разными отношениями  $W/Q$ :

$$\frac{W_1}{Q_1} = I_1; \quad \frac{W_2}{Q_2} = I_2.$$

Тогда, увеличивая одну из тепловых машин в нужное число раз, а при необходимости — обращая одну из тепловых машин, добьемся, чтобы  $Q_1 = Q_2 = Q$  (при таком увеличении количество теплоты и работа увеличиваются в одно и то же число раз). После этого запустим одну из тепловых машин в прямом, другую — в обратном направлении. Такая "сложная" тепловая машина будет получать за цикл количество теплоты  $Q_1 - Q_2 = 0$  и совершать работу  $W_1 - W_2 = (I_1 - I_2)Q \neq 0$  — она является вечным двигателем первого рода, что противоречит утверждению Ib(Э).

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: По аналогии с пунктом 3.2, константу  $I$  естественно назвать механическим эквивалентом теплоты. Если  $W$  измерять в джоулях,  $Q$  и  $\bar{\mathcal{E}}$  — в калориях, константа  $I$  показывает, сколько джоулей содержится в одной калории. Свойство (I.8.14—emp7) позволяет ввести новую систему единиц для измерения внутренней энергии эталона и количества теплоты — достаточно перемасштабировать эти величины в  $I$  раз, измеряя их в джоулях, а не калориях:

$$\bar{\mathcal{E}} \rightarrow I\bar{\mathcal{E}}, \quad Q \rightarrow IQ.$$

Тогда в новой системе единиц механический эквивалент теплоты будет равен единице, и свойство (I.8.14—emp7) примет вид

$$W = Q. \quad [\text{emp8}] \quad (I.8.15)$$

### 8.2.3 Понятие внутренней энергии. Ее сохранение

Определим теперь понятие внутренней энергии произвольной газовой системы  $X$  из  $N$  частиц. Пусть она перешла из состояния 1 в состояние 2 с помощью комбинации процессов на рис. I.44—fge11 и I.45—fge12. Будем говорить, что изменение внутренней энергии равно разности количества теплоты  $Q_{1 \rightarrow 2}$ , полученного в данном процессе, и работы  $W_{1 \rightarrow 2}$ , совершенной в данном процессе:

$$\Delta \mathcal{E}_{1 \rightarrow 2} = Q_{1 \rightarrow 2} - W_{1 \rightarrow 2}. \quad [\text{emp9}] \quad (I.8.16)$$

Корректность определения (I.8.16—emp9) вытекает из следующего утверждения.

**▲ УТВЕРЖДЕНИЕ 2.4:** Разность  $Q_{1 \rightarrow 2} - W_{1 \rightarrow 2}$  не зависит от вида процесса  $1 \rightarrow 2$ , а определяется только начальным и конечным состоянием.

□ ДОКАЗАТЕЛЬСТВО: Предположим противное: пусть для двух процессов  $1 \rightarrow 2$  количества теплоты равны  $Q, Q'$ , работы равны  $W, W'$  соответственно. Тогда проведем один из процессов в прямом, другой — в обратном направлении — получим тепловую машину, работающую по замкнутому циклу, получающую количество теплоты  $Q - Q'$  и совершающую работу  $W - W'$ . По свойству (I.8.15—emp8),

$$Q - Q' = W - W';$$

отсюда

$$Q - W = Q' - W'.$$

Утверждение доказано.

Если выбрать некоторое состояние 0 (с давлением  $p$  и удельным объемом  $v$ ) за точку отсчета внутренней энергии, то внутреннюю энергию любого другого состояния 1 можно определить как

$$\mathcal{E}_1 \equiv \Delta \mathcal{E}_{0 \rightarrow 1}.$$

Покажем теперь, что справедлив закон сохранения энергии.

**▲ УТВЕРЖДЕНИЕ 2.5:** Пусть в некотором процессе (рис.I.49—fge16) газовые системы  $X_1, \dots, X_k$  с постоянным числом частиц и начальными внутренними энергиями  $\mathcal{E}_1, \dots, \mathcal{E}_k$  перешли в другие состояния с энергиями  $\mathcal{E}'_1, \dots, \mathcal{E}'_k$ ; при этом состояния других термодинамических систем не изменились, а механическая энергия окружающих тел изменилась на  $W$ . Тогда

$$\sum_i \mathcal{E}_i = \sum_i \mathcal{E}'_i + W. \quad [\text{emp10}] \quad (\text{I.8.17})$$

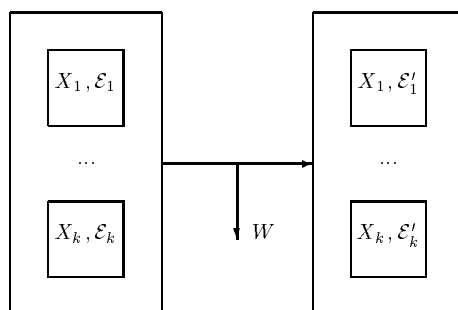


Рисунок I.49: fge16 ! Газовые системы  $X_1, \dots, X_k$  переходят в другие состояния.

□ ДОКАЗАТЕЛЬСТВО: Дополним процесс на рис.I.49—fge16. Вернем каждый из газов  $X_i$  в прежние состояния (рис.I.50—fge17) с помощью процессов на рис.I.44—fge11 и I.45—fge12; при этом газ  $X_i$  получит количество теплоты  $Q_i$  и совершит дополнительную работу  $W_i$ . По определению (I.8.16—emp9),

$$\mathcal{E}_i - \mathcal{E}'_i \equiv Q_i - W_i. \quad [\text{emp11}] \quad (\text{I.8.18})$$

Поскольку состояния газовых систем  $X_1, \dots, X_k$  в процессе на рис.I.50—fge17 не изменились, данный процесс можно рассматривать как цикл тепловой машины, получающей количество теплоты  $\sum_i Q_i$  и совершающей работу  $W + \sum_i W_i$ . Следовательно, по свойству (I.8.15—emp8)

$$\sum_i Q_i = W + \sum_i W_i. \quad [\text{emp12}] \quad (\text{I.8.19})$$

Комбинируя соотношения (I.8.18—emp11) и (I.8.19—emp12), получаем закон сохранения энергии (I.8.17—emp10).



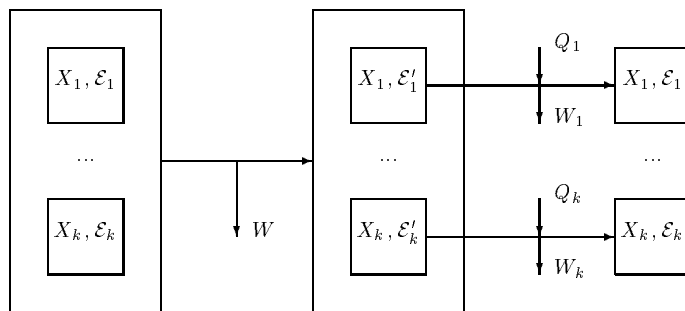


Рисунок I.50: fge17 ! Газовые системы  $X_1, \dots, X_k$  сначала переходят в другие состояния, затем возвращаются в прежние состояния.

### 8.3 Тепловая машина Карно. Абсолютная температура и энтропия в методе циклов Карно.

Понятия абсолютной температуры и энтропии можно вводить разными способами. Обсудим сначала подход, основанный на методе циклов Карно.

Для II начала термодинамики примем формулировку Томсона о невозможности вечных двигателей второго рода (или о невозможности самопроизвольного перехода теплоты в работу):

**▲ II (Э)**: *Невозможен процесс, в котором положительная работа совершается за счет изменения состояния одной газовой системы с постоянным объемом и числом частиц при неизменном состоянии других термодинамических систем.*

В отличие от предыдущего пункта, где для введения понятия внутренней энергии использовались неравновесные процессы, для введения понятий абсолютной температуры и энтропии будем использовать равновесные процессы, поскольку суммарная энтропия должна сохраняться именно в таких процессах. Именно, пусть газ  $X$ , находящийся в цилиндре под поршнем с грузом, обменивается теплом с "термостатом" — газом  $\bar{X}$ . Будем медленно менять давление на поршень в такой системе (рис. I.51—fge20a).

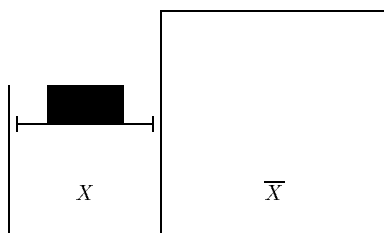


Рисунок I.51: fge20a ! Газ  $X$  в цилиндре под поршнем обменивается теплом с газом  $\bar{X}$  в сосуде с жесткими стенками. Будем медленно менять давление на поршень — такой процесс является равновесным и обратимым.

Как было показано в параграфе 4 на основе только первого начала термодинамики и принципа термодинамической транзитивности (без использования второго начала), такой процесс является обратимым и описывается дифференциальным уравнением

$$\delta Q = \delta \mathcal{E} + p \delta V, \quad [emp20] \quad (I.8.20)$$

где  $-\delta Q \equiv \delta \bar{\mathcal{E}}$  — изменение внутренней энергии газа  $\bar{X}$ ,  $\delta \mathcal{E}$  — изменение внутренней энергии газа  $X$ ,  $\delta V$  — изменение объема газа  $X$ .

Цикл Карно конструируется именно из таких процессов (рис.I.52—fge20). В циклическом процессе Карно участвуют: нагреватель — газ  $\bar{X}$  концентрации  $\bar{n}$  из  $N_+$  частиц в сосуде с жесткими стенками при начальной

температуре  $T_-$ , холодильник — такой же газ, но из  $N_-$  частиц при начальной температуре  $T_+$ , рабочее тело — газ  $X$  из  $N$  частиц в цилиндре под поршнем, давление на который можно медленно менять. Обозначим исходное состояние рабочего тела через  $(V_0, T_0, N_0)$ .

Цикл Карно состоит из следующих стадий:

- теплоизолированное рабочее тело бесконечно медленно расширяют (сжимают) до достижения им температуры "нагревателя"  $T_+$ ; при этом оно совершает переход  $(V_0, T_0) \rightarrow (V_1, T_+)$ ;
- рабочее тело соединяется с нагревателем, при этом состояния систем не меняются, поскольку температуры рабочего тела и нагревателя совпадают;
- рабочее тело, обменивающееся теплом с нагревателем, бесконечно медленно расширяют (сжимают); при этом оно совершает переход  $(V_1, T_+) \rightarrow (V_2, T_+ + \delta T_+)$ , а температура нагревателя становится равной  $T_+ + \delta T_+$ ;
- рабочее тело отсоединяется от нагревателя;
- теплоизолированное рабочее тело бесконечно медленно расширяют (сжимают) до достижения им температуры "холодильника"  $T_-$ ; при этом оно совершает переход  $(V_2, T_+ + \delta T_+) \rightarrow (V_3, T_-)$ ;
- рабочее тело соединяется с холодильником, при этом состояния систем не меняются, поскольку температуры рабочего тела и холодильника совпадают;
- рабочее тело, обменивающееся теплом с холодильником, бесконечно медленно расширяют (сжимают); при этом оно совершает переход  $(V_3, T_-) \rightarrow (V_4, T_- + \delta T_-)$ , а температура холодильника становится равной  $T_- + \delta T_-$ ; конечный объем  $V_4$  подбирается таким образом, чтобы на следующем этапе (при адиабатическом изменении объема) попасть точно в исходное состояние  $(V_0, T_0)$ ;
- рабочее тело отсоединяется от холодильника;
- теплоизолированное рабочее тело бесконечно медленно расширяют (сжимают), возвращая в исходное состояние; при этом оно совершает переход  $(V_4, T_- + \delta T_-) \rightarrow (V_0, T_0)$ .

В результате данного процесса состояние рабочего тела не изменяется, нагреватель и холодильник изменяют свои температуры на  $\delta T_{\pm}$ ; при этом совершаемая работа отлична от нуля. Если рабочее тело мало по сравнению с нагревателем и холодильником ( $N \ll N_+$ ,  $N \ll N_-$ ), изменения температур  $\delta T_{\pm}$  также малы, и весь процесс можно *приблизительно* представить как совокупность двух изотерм и двух адиабат. Как вытекает из формулы (I.8.20—emp20), при малых  $\delta T_{\pm}$  полученное от нагревателя (холодильника) количество теплоты  $Q_{\pm}$  (оно по определению совпадает с  $-\Delta \mathcal{E}_{\pm}$  — изменением внутренней энергии нагревателя (холодильника), взятым с обратным знаком) равно

$$Q_{\pm} = \int [d\mathcal{E} + pdV]. \quad [\text{emp21}] \quad (\text{I.8.21})$$

Интеграл берется по изотерме с температурой  $T_{\pm}$  от начального до конечного состояния.

**▲ УТВЕРЖДЕНИЕ 3.1:**  $Q_{\pm}$  имеют разные знаки.

□ ДОКАЗАТЕЛЬСТВО: Предположим противное. Тогда, обращая при необходимости цикл, добьемся, чтобы  $Q_{\pm}$  были положительны. Это означает, что тепловая машина охлаждает и нагреватель, и холодильник и переводит эту теплоту (отобранную энергию) в работу. Но такой процесс по второму началу термодинамики невозможен.<sup>24</sup>

**▲ УТВЕРЖДЕНИЕ 3.2:** Отношение  $Q_-/Q_+$  однозначно определяется температурами нагревателя и холодильника  $T_{\pm}$  и не зависит от вида рабочего тела:

$$\frac{Q_-}{Q_+} = -f(T_-, T_+). \quad [\text{emp22}] \quad (\text{I.8.22})$$

<sup>24</sup>Конечно, из второго начала термодинамики вытекает только невозможность совершения работы в цикле с одним нагревателем. Однако холодильник можно без проблем вернуть в прежнее состояние — с помощью процесса превращения работы в теплоту.

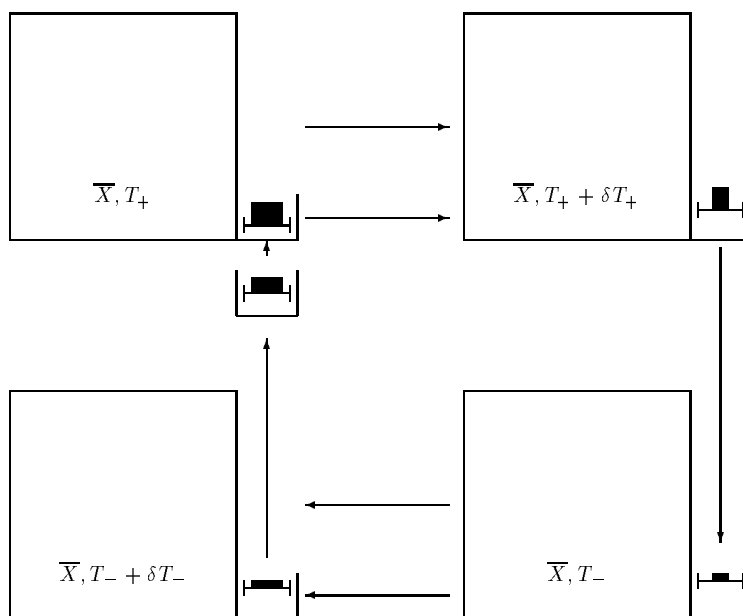


Рисунок I.52: fge20 ! Цикл Карно.

□ ДОКАЗАТЕЛЬСТВО: Предположим противное. Пусть удалось сконструировать две тепловые машины Карно с одинаковыми температурами  $T_{\pm}$  нагревателя и холодильника, но с разными отношениями  $Q_-/Q_+$ . Тогда уменьшим одну из тепловых машин в нужное число раз (при необходимости запустим в обратном направлении) и добьемся, чтобы  $Q_+^{(1)} = Q_+^{(2)}$ , но  $Q_-^{(1)} \neq Q_-^{(2)}$ . Теперь запустим одну из тепловых машин в прямом, другую — в обратном направлении. Полученная "сложная" тепловая машина будет получать от нагревателя тепло  $Q_+^{(1)} - Q_+^{(2)} = 0$ , от холодильника — тепло  $Q_-^{(1)} - Q_-^{(2)} \neq 0$ . Выбирая нужным образом нумерацию тепловых машин, добьемся, чтобы  $Q_- > 0$ . Полученная тепловая машина будет являться вечным двигателем второго рода, что противоречит второму началу термодинамики.

### △ Конец семинара 8

• Возможное задание на дом: задачи I.90—zej8, I.40—zfb9, I.91—zfb3i, I.97—zlw1, I.98—zlw2, I.99—zlw3, I.100—zlw4.

### △ Начало семинара 9

▲ УТВЕРЖДЕНИЕ 3.3: Функция  $f(T_-, T_+)$  удовлетворяет свойству

$$f(T_3, T_2)f(T_2, T_1) = f(T_3, T_1). \quad [\epsilon mp23] \quad (I.8.23)$$

□ ДОКАЗАТЕЛЬСТВО: Рассмотрим три газовые системы  $\bar{X}$  концентрации  $\bar{n}$  при температурах  $T_1, T_2, T_3$ . Проведем с ними процесс, изображенный на рис. I.53—fge22.

- Используя первую систему в качестве нагревателя, вторую — в качестве холодильника, проведем цикл Карно с произвольным рабочим телом. В результате нагреватель и холодильник перейдут в состояния с температурами  $T_1 + \delta T_1, T_2 + \delta T_2$  и энергиями  $\mathcal{E}_1 + \Delta \mathcal{E}_1, \mathcal{E}_2 + \Delta \mathcal{E}_2$ .
- Рассмотрим вторую систему как нагреватель, третью — как холодильник. Подберем параметры цикла таким образом, чтобы вернуть вторую систему в прежнее состояние с энергией  $\mathcal{E}_2$ ; третья система перейдет в состояние с энергией  $\mathcal{E}_3 + \Delta \mathcal{E}_3$ .

■ Используя первую и третью систему в качестве нагревателя и холодильника, переведем первую систему в прежнее состояние с энергией  $\mathcal{E}_1$  — третья система перейдет в состояние с энергией  $\Delta\mathcal{E}_3 + \Delta\mathcal{E}_3 + \Delta\mathcal{E}'_3$ .

Воспользуемся формулой (I.8.22—emp22) для каждого из трех процессов:

$$\frac{\Delta\mathcal{E}_2}{\Delta\mathcal{E}_1} = -f(T_2, T_1); \quad \frac{\Delta\mathcal{E}_3}{-\Delta\mathcal{E}_2} = -f(T_3, T_2); \quad \frac{\Delta\mathcal{E}'_3}{-\Delta\mathcal{E}_1} = -f(T_3, T_1). \quad [emp23d] \quad (I.8.24)$$

Рассмотрим следующие случаи:

$\Delta\mathcal{E}_3 + \Delta\mathcal{E}' < 0$  — это означает, что третья система охладилась (уменьшила внутреннюю энергию), и теплота перешла в работу без компенсации — полученный вечный двигатель второго рода невозможен по второму началу термодинамики;

$\Delta\mathcal{E}_3 + \Delta\mathcal{E}' > 0$  — если процесс на рис.I.53—fge22 обратить, снова получится вечный двигатель второго рода;

$\Delta\mathcal{E}_3 + \Delta\mathcal{E}' = 0$  — этот случай оказывается единственно возможным.

Следовательно,  $\Delta\mathcal{E}_3 + \Delta\mathcal{E}' > 0$ . Из (I.8.24—emp23d) получаем требуемое свойство (I.8.23—emp23).

▲ ЗАМЕЧАНИЕ: Свойство (I.8.23—emp23) означает, что

$$f(T_-, T_+) = \frac{\theta(T_-)}{\theta(T_+)}. \quad [emp24] \quad (I.8.25)$$

Действительно, можно зафиксировать  $T_3$  и записать его как

$$f(T_2, T_1) = \frac{f(T_3, T_1)}{f(T_3, T_2)},$$

после чего обозначить  $\theta(T) \equiv (f(T_3, T))^{-1}$ . Функция  $\theta(T)$  определена из (I.8.25—emp24) с точностью до числового множителя, который для определенности выберем таким образом, что  $\theta(T) > 0$ .<sup>25</sup> Величина  $\theta(T)$  называется абсолютной температурой.

▲ ЗАМЕЧАНИЕ: Из (I.8.22—emp22) и (I.8.25—emp24) вытекает, что в цикле Карно

$$\frac{Q_-}{\theta(T_-)} + \frac{Q_+}{\theta(T_+)} = 0. \quad [emp24a] \quad (I.8.26)$$

Следовательно, для любого замкнутого циклического процесса, состоящего только из изотерм и адиабат, справедливо свойство:

$$\oint \frac{1}{\theta(T)} \delta Q \equiv \oint \frac{1}{\theta(T)} [d\mathcal{E} + pdV] = 0. \quad [emp25] \quad (I.8.27)$$

Действительно, любой такой процесс можно представить как совокупность конечного числа циклов Карно, для каждого из которых свойство (I.8.27—emp25) уже проверено (формула (I.8.26—emp24a)).

Формула (I.8.27—emp25) позволяет ввести понятие энтропии произвольной газовой системы  $X$ . Именно, пусть эта газовая система перешла из состояния 1 в состояние 2 с помощью процесса из конечного числа изотерм и адиабат. Будем говорить, что изменение энтропии в этом процессе равно

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} \equiv \int_{1 \rightarrow 2} \frac{1}{\theta(T)} \delta Q = \int_{1 \rightarrow 2} \frac{1}{\theta(T)} [d\mathcal{E} + pdV]. \quad [emp26] \quad (I.8.28)$$

<sup>25</sup> Действительность оказалась куда богаче простой схемы эмпирического построения термодинамики. Для некоторых экзотических (не "газовых" в нашем понимании!) систем известны состояния с отрицательной абсолютной температурой. Однако их нельзя достичь из состояний с положительной температурой с помощью цикла Карно. Кроме того, для систем с отрицательной температурой второе начало формулируется с точностью до наоборот: запрещенными оказываются не процессы самопроизвольного перехода теплоты в работу, а процессы перехода работы в теплоту. Системой с отрицательной абсолютной температурой можно считать лазер с инверсной заселенностью уровней; процесс работы лазера — это и есть процесс самопроизвольного перехода теплоты в работу. Удивительно, но аксиомы термодинамики в "теоретическом" подходе остаются справедливы и для систем с отрицательной температурой!

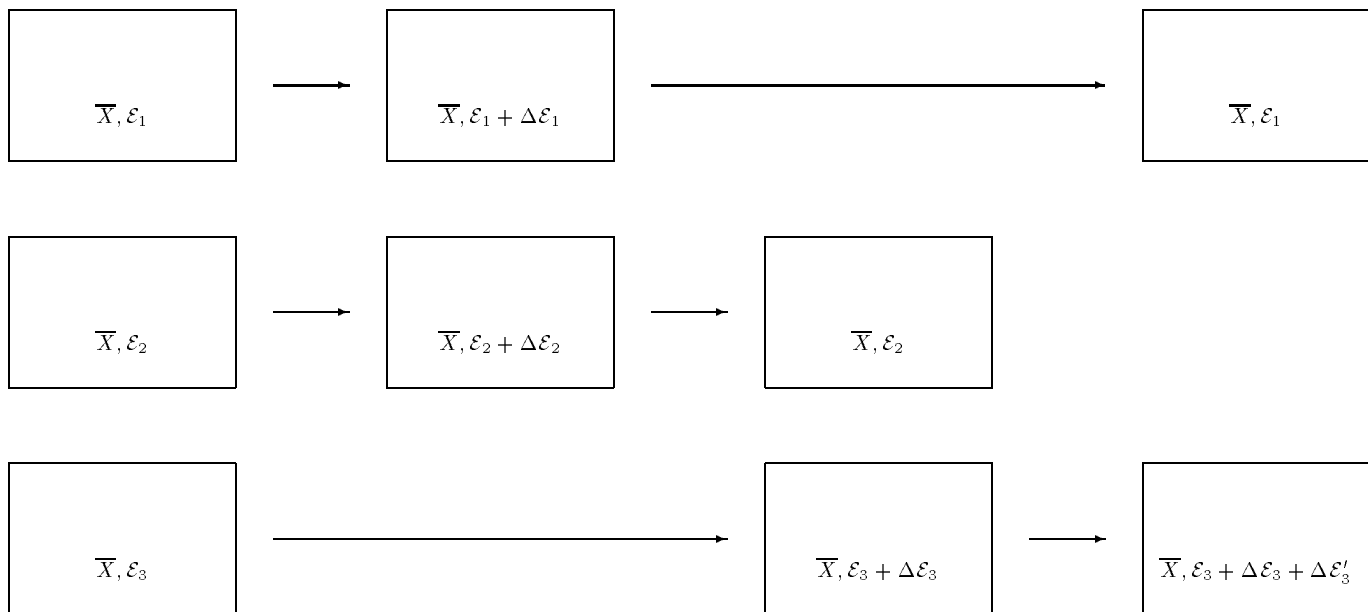


Рисунок I.53: fge22 ! Процесс с тремя нагревателями-холодильниками.

Данное определение корректно, поскольку ввиду (I.8.27—emp25) интеграл в правой части (I.8.28—emp26) не зависит от форму пути  $1 \rightarrow 2$ .

Если выбрать некоторое состояние 0 (с давлением  $p$  и удельным объемом  $v$ ) в качестве точки отсчета энтропии, то энтропию состояния 1 можно определить как <sup>26</sup>

$$S_1 \equiv \Delta S_{0 \rightarrow 1}.$$

**▲ УТВЕРЖДЕНИЕ 3.4:** *Справедливо свойство*

$$\theta(T)dS = d\mathcal{E} + pdV. \quad [emp27] \quad (I.8.29)$$

□ ДОКАЗАТЕЛЬСТВО: Для частных случаев изотермического и адиабатического процессов формула

$$\theta(T)\delta S = \delta\mathcal{E} + p\delta V$$

вытекает из (I.8.28—emp26). В общем случае разность  $\theta\delta S - \delta\mathcal{E} - p\delta V$  является линейной комбинацией  $\delta T$  и  $\delta v$ :

$$\theta\delta S - \delta\mathcal{E} - p\delta V = N(a\delta T + b\delta v).$$

Если через  $(\delta T_1 = 0, \delta v_1)$  обозначить малые приращения температуры и удельного объема в изотермическом процессе, через  $(\delta T_2, \delta v_2)$  — в адиабатическом, то

$$a\delta T_1 + b\delta v_1 = 0, \quad a\delta T_2 + b\delta v_2 = 0.$$

Отсюда получим  $b = 0$ ,  $a = 0$ . Свойство (I.8.29—emp27) проверено.

Покажем теперь, что энтропия сохраняется в обратимых процессах и возрастает в необратимых. В качестве первого примера рассмотрим конкретный процесс, изображенный на рис.I.51—fge20a.

<sup>26</sup>Здесь предполагается, что состояния 0 и 1 можно связать процессом из изотерм и адиабат. Однако это возможно не всегда. Например, вода при атмосферном давлении при температурах от 0 до +4 градусах Цельсия при нагревании не расширяется, а сжимается. Это приводит к тому, что не существует адиабаты, соединяющей изотермы с температурами +2 градуса и +6 градусов. Чтобы определить энтропию для таких "аномальных" веществ, можно рассмотреть другие обратимые процессы и воспользоваться свойством сохранения суммарной энтропии в таких процессах.

**▲ УТВЕРЖДЕНИЕ 3.5:** В равновесном процессе (рис.1.51—fge20a) суммарная энтропия систем сохраняется.

□ ДОКАЗАТЕЛЬСТВО: Пусть  $\theta$  — абсолютная температура систем, обменивающихся теплом на рис.1.51—fge20a. Согласно (I.8.29—emp27), изменение энтропий газов  $X$  и  $\bar{X}$  равны

$$\delta S = \frac{1}{\theta}[\delta \mathcal{E} + p\delta V], \quad \delta \bar{S} = \frac{1}{\theta}\delta \mathcal{E} = -\frac{1}{\theta}\delta Q.$$

Следовательно, по формуле (I.8.20—emp20)

$$\delta(S + \bar{S}) = 0,$$

и

$$S + \bar{S} = \text{const.}$$

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ:** Из утверждения 3.5 вытекает, что в цикле Карно (не обязательно в предположении малых  $\delta T_{\pm}$ !) суммарная энтропия нагревателя и холодильника сохраняется:

$$S_+ + S_- = \text{const}$$

(энтропия рабочего тела очевидно не изменяется, поскольку оно возвращается в прежнее состояние).

**▲ УТВЕРЖДЕНИЕ 3.6:** Пусть порции газа  $\bar{X}$  заданной концентрации  $\bar{n}$  в результате некоторого процесса перешли в другие состояния (рис.1.54—fge24):

$$(N_1, T_1) \oplus \dots \oplus (N_k, T_k) \Rightarrow (N_1, T_1 + \Delta T_1) \oplus \dots \oplus (N_k, T_k + \Delta T_k),$$

при этом начальные энтропии газов  $\bar{S}_1, \dots, \bar{S}_k$ , конечные —  $\bar{S}_1 + \Delta \bar{S}_1, \dots, \bar{S}_k + \Delta \bar{S}_k$ . Тогда

- ★  $\sum_i \Delta \bar{S}_i > 0$ , если процесс необратим;
- ★  $\sum_i \Delta \bar{S}_i = 0$ , если процесс обратим.

□ ДОКАЗАТЕЛЬСТВО: Дополним процесс на рис.1.54—fge24 циклами Карно (рис.1.55—fge25).

- Выберем первую систему в качестве нагревателя, вторую — в качестве холодильника. Подберем параметры цикла Карно так, чтобы вернуть первую систему в прежнее состояние с энтропией  $\bar{S}_1$ ; при этом вторая система перейдет в состояние с энтропией  $\bar{S}_2 + \Delta \bar{S}_1 + \Delta \bar{S}_2$ , поскольку суммарная энтропия нагревателя и холодильника в цикле Карно сохраняется.
- Проведем аналогичный процесс со второй и третьей системами, вернем вторую систему в прежнее состояние с энтропией  $\bar{S}_2$  — третья система перейдет в состояние с энтропией  $\bar{S}_3 + \Delta \bar{S}_1 + \Delta \bar{S}_2 + \Delta \bar{S}_3$ .
- ...
- Проводим такой же процесс с  $k-1$ -й и  $k$ -й системами. В результате  $k-1$ -я система переходит в состояние с энтропией  $\bar{S}_{k-1}$ ,  $k$ -я — в состояние с энтропией  $\bar{S}_k + \sum_i \Delta \bar{S}_i$ .

Рассмотрим следующие случаи.

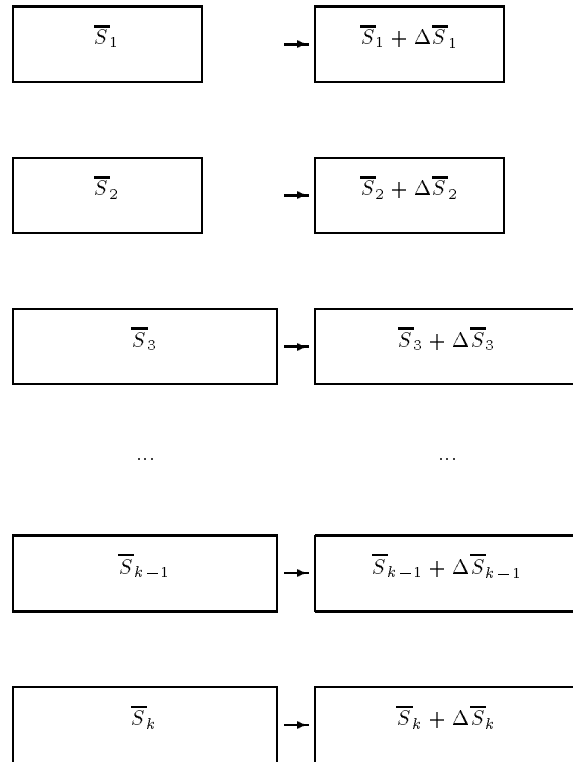
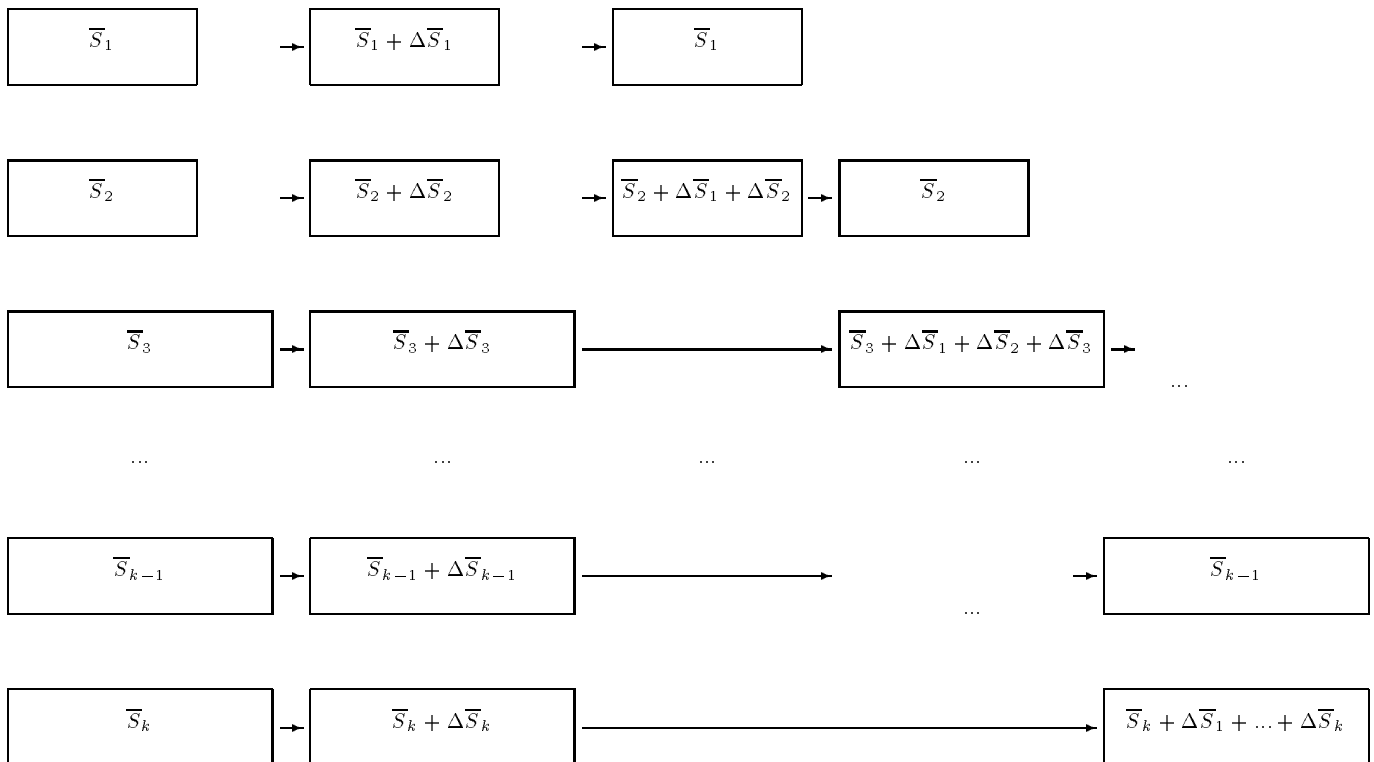
*$k$ -я система вернулась в прежнее состояние* — в этом случае процесс оказался обратим, конечная энтропия  $k$ -й системы оказалась равна начальной, и  $\sum_i \Delta \bar{S}_i = 0$ .

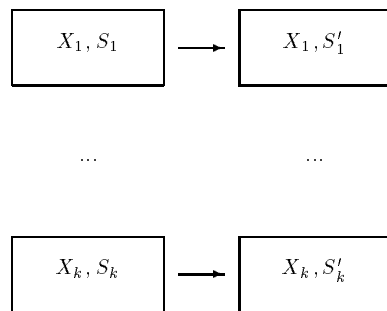
*внутренняя энергия  $k$ -й системы уменьшилась* — такой процесс описывает вечный двигатель второго рода, поскольку теплота от  $k$ -й системы перешла в работу без компенсации, поэтому данный случай невозможен;

*внутренняя энергия  $k$ -й системы увеличилась* — такой процесс обратить нельзя, так как обратный процесс будет соответствовать вечному двигателю второго рода; поскольку  $\delta \bar{S} = \frac{1}{\theta(T)}\delta \mathcal{E}$ , энтропия  $k$ -й системы также увеличилась, и  $\sum_i \Delta \bar{S}_i > 0$ .

Утверждение доказано.

**▲ УТВЕРЖДЕНИЕ 3.7:** Пусть газы  $X_1, \dots, X_k$  из  $N_1, \dots, N_k$  частиц соответственно в результате некоторых процессов изменили свои состояния; их энтропии изменились с  $S_1, \dots, S_k$  до  $S'_1, \dots, S'_k$  (рис.1.56—fge26). Тогда

Рисунок I.54: fge24 ! Переход  $k$  систем в другие состояния.Рисунок I.55: fge25 ! Сначала  $k$  систем переходят в другие состояния. Затем их пары последовательно используются в качестве нагревателя и холодильника, и  $k - 1$  система возвращается в прежнее состояние.

Рисунок I.56: fge26 ! Переход газов  $X_1, \dots, X_k$  в другие состояния.

★  $\sum_i S'_i > \sum_i S_i$ , если процесс необратим;

★  $\sum_i S'_i = \sum_i S_i$ , если процесс обратим.

□ ДОКАЗАТЕЛЬСТВО: Дополним процесс на рис.I.56—fge26 до процесса на рис. I.57—fge27. Переведем газы  $X_1, \dots, X_k$  в прежние состояния за счет адиабатических процессов и процессов на рис. I.51—fge20a <sup>27</sup> (в этом случае порции газа  $\overline{X}$  перейдут в другие состояния и изменят свои энтропии на  $\Delta \overline{S}_i$ ); для этих процессов

$$S_i + \Delta \overline{S}_i = S'_i. \quad [\text{emp30}] \quad (I.8.30)$$

С другой стороны, в процессе на рис.I.57—fge27 изменяются состояния только газов  $\overline{X}$ . Следовательно, по утверждению 3.6

$$\sum_i \Delta \overline{S}_i \geq 0, \quad [\text{emp31}] \quad (I.8.31)$$

причем равенство достигается только в обратимых процессах. Комбинируя (I.8.30—emp30) и (I.8.31—emp31), доказываем утверждение 3.7.

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: Таким образом, показано, что для любого обратимого процесса суммарная энтропия остается неизменной, для необратимого — возрастает. Доказанное выше свойство (I.8.29—emp27), как было показано при "теоретическом" построении термодинамики, является проявлением свойства экстремальности энтропии в состоянии равновесия. <sup>28</sup> Закон же неубывания энтропии показывает, что данный экстремум должен быть обязательно максимумом — получаем принцип максимума энтропии как обобщение опытных фактов. Еще одно, полунинтуитивное обоснование этого принципа состоит в следующем: за счет необратимых процессов энтропия системы будет возрастать до тех пор, пока не достигнет максимально возможного значения.

Тем самым закон сохранения энергии и принцип максимума энтропии можно получить как следствие непосредственно проверяемых на опыте фактов. Однако приведенные рассуждения на самом деле содержат "дыры" — неявные предположения (некоторые из них упоминались в сносках), и читатель с математическими способностями, безусловно, найдет их. Неудивительно, что эмпирическое построение термодинамики неоднократно подвергалось критике. Тем не менее, историческое значение этого способа рассуждений заключается в том, что удалось прийти к важным и неочевидным выводам — закону сохранения энергии и принципу максимума энтропии, поняв, обобщением каких опытных фактов являются эти принципы и "проложив мостик" к установлению связи между термодинамикой и статистической физикой.

<sup>27</sup>См. предыдущую сноску

<sup>28</sup>Это утверждение было проверено лишь для простейших задач. Однако и для более сложных примеров с газовыми системами свойство (I.8.29—emp27) оказывается равносильно экстремальности энтропии в равновесном состоянии.



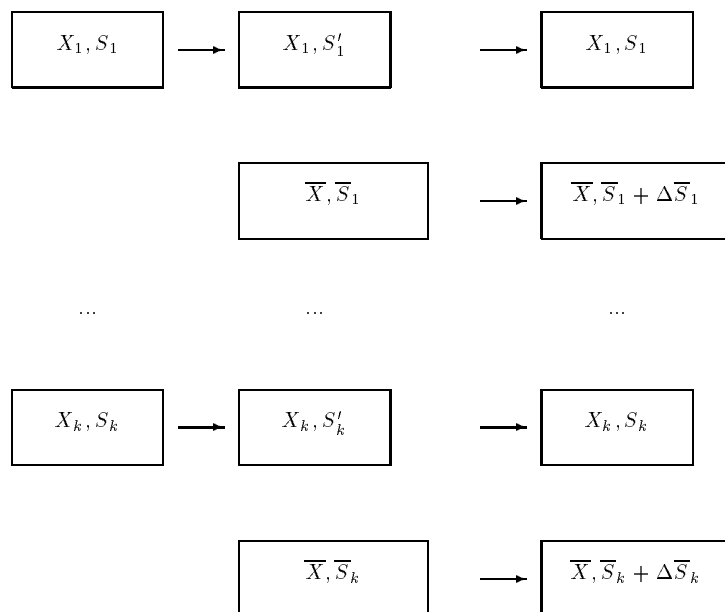


Рисунок I.57: fge27 ! Сначала газы  $X_1, \dots, X_k$  переходят в другие состояния. После этого их возвращают в прежние состояния; но при этом порции газа  $\bar{X}$  переходят в другие состояния и меняют свои энтропии на  $\Delta \bar{S}_i$ .

## 8.4 Примеры использования формулы для КПД цикла Карно

*При нехватке времени можно разобрать только некоторые из приводимых здесь примеров.*

Используя метод циклов Карно, можно не только ввести в термодинамику понятия абсолютной температуры и энтропии, но и решать конкретные термодинамические задачи. Основная формула, используемая при решении конкретных задач, — соотношение (I.8.26—emp24a) для отношения количеств теплоты, полученных от нагревателя и холодильника:

$$-\frac{Q_-}{Q_+} = \frac{\theta_-}{\theta_+},$$

которое эквивалентно утверждению о том, что КПД тепловой машины Карно

$$\frac{W}{Q_+} = \frac{|Q_+| - |Q_-|}{|Q_+|} = \frac{\theta_+ - \theta_-}{\theta_+}. \quad [tda3] \quad (I.8.32)$$

При этом  $Q_{\pm}$  рассчитывается по формуле (I.8.21—emp21).

$$Q_{\pm} = \Delta \mathcal{E}_{\pm} + \int_{\theta=\theta_{\pm}} p dV,$$

а совершенная работа равна площади цикла в  $(p, V)$ -координатах

$$W = \oint p dV. \quad [tda5] \quad (I.8.33)$$

• **ЗАДАЧА I.105**: zee1! Для функций  $p(\theta, V, N)$  и  $\mathcal{E}(\theta, V, N)$  для произвольной газовой системы получить соотношение

$$\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial V} = \theta \frac{\partial p}{\partial \theta} - p. \quad [tda8a] \quad (I.8.34)$$

□ РЕШЕНИЕ : Рассмотрим цикл Карно над газовой системой, выбрав температуры нагревателя и холодильника близкими (рис.I.58—fgee7):

$$\theta_+ - \theta_- = \delta\theta.$$

При малых  $\delta\theta$  площадь цикла Карно в  $(p, V)$ -координатах приближенно равна площади цикла из двух изотерм и двух изохор, поэтому

$$W = \oint p dV \simeq \int_{V_1}^{V_2} dV [p(\theta_+, V, N) - p(\theta_+ - \delta\theta, V, N)] \simeq \delta\theta \int_{V_1}^{V_2} dV \frac{\partial p}{\partial \theta}(\theta_+, V, N). \quad [tda6] \quad (I.8.35)$$

Но по формуле (I.8.32—tda3) должно быть

$$\oint p dV = \frac{\delta\theta}{\theta_+} Q_+ = \frac{\delta\theta}{\theta_+} [\Delta\mathcal{E}_\pm + \int_{\theta=\theta_+} p dV] \frac{\delta\theta}{\theta_+} \int_{V_1}^{V_2} dV \left[ \frac{\partial \mathcal{E}(\theta, V, N)}{\partial V} + p \right] dV. \quad [tda7a] \quad (I.8.36)$$

Сопоставляя соотношения (I.8.35—tda6) и (I.8.36—tda7a), переобозначая  $\theta_+ = \theta$ , находим

$$\frac{\partial p}{\partial \theta}(\theta, V) = \frac{1}{\theta} \left[ \frac{\partial \mathcal{E}(\theta, V, N)}{\partial V} + p \right]. \quad [tda8] \quad (I.8.37)$$

Отсюда приходим к соотношению (I.8.34—tda8a).

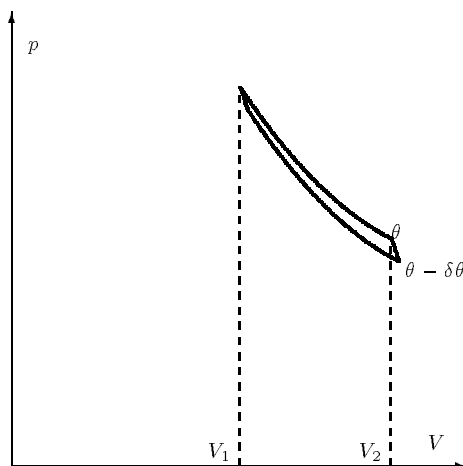


Рисунок I.58: fgee7 ! Цикл Карно с близкими температурами нагревателя и холодильника.

▲ ЗАМЕЧАНИЕ : Соотношение (I.8.37—tda8) играет важную роль в термодинамике. В параграфе 3 оно было получено из основного уравнения термодинамики в дифференциальной форме; здесь показано, что его можно вывести и из подхода Карно.

● ЗАДАЧА I.106 : zee2! Для равновесного излучения показать, что его объемная плотность энергии  $u(\theta)$  и давление  $p(\theta)$  связаны соотношением

$$\theta p'(\theta) - p(\theta) = u(\theta). \quad [tda9] \quad (I.8.38)$$

□ РЕШЕНИЕ : В данном случае изотермические участки для цикла Карно в  $pV$ -координатах будут горизонтальны (рис.I.59—fgee8); в остальном расчет цикла аналогичен предыдущему примеру. Совершаемая в цикле работа приближенно равна

$$\oint p dV \simeq (p(\theta_+) - p(\theta_+ - \delta\theta))(V_2 - V_1), \quad [tda8aa] \quad (I.8.39)$$

а полученное от нагревателя количество теплоты

$$Q_+ = \Delta\mathcal{E}_+ + \int_{\theta=\theta_+} p dV = (V_2 - V_1)[u(\theta_+) + p(\theta_+)].$$

Из формулы (I.8.32—tda3) при  $\theta_+ = \theta$  получим

$$p(\theta) - p(\theta - \delta\theta) = \frac{\delta\theta}{\theta} [u(\theta) + p(\theta)].$$

Отсюда воспроизводим формулу (I.8.38—tda9).

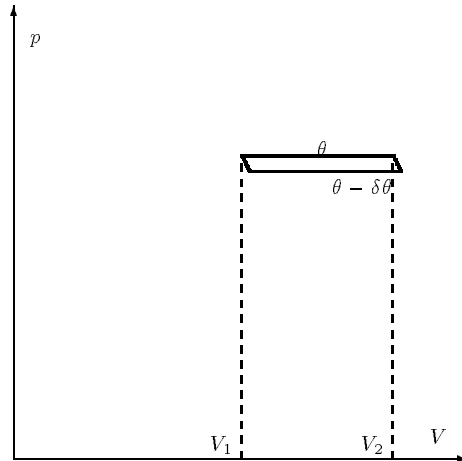


Рисунок I.59: fgge8 ! Цикл Карно для равновесного излучения и двухфазной системы. Изотермы совпадают с изобарами.

Аналогичным образом можно рассмотреть и цикл Карно для двухфазной системы (например ”жидкость-газ”). Ее специфика заключается в том, что давление  $p$  зависит только от температуры  $\theta$ :  $p = p(\theta)$  (при каждом значении  $p$  при температуре выше температуры кипения существует только газообразная фаза, в противном случае — только жидкая). Следовательно, цикл Карно для двухфазной системы также имеет вид, изображенный на рис.I.59—fgge8.

● **ЗАДАЧА I.107**: *зее3! Получить уравнение Клапейрона-Клаузиуса, связывающее скрытую теплоту фазового перехода ”жидкость-газ” и кривую фазового равновесия  $p(\theta)$ .*

□ **РЕШЕНИЕ** : Формула для работы (I.8.39—tda8aa) сохраняет свой вид

$$\oint p dV = [p(\theta_+) - p(\theta_+ - \delta\theta)] \Delta V.$$

Величину  $\Delta V$  можно выразить через  $N_{ж \rightarrow г}$  — число частиц, перешедших из жидкой фазы в газообразную за время взаимодействия с нагревателем.

Обозначим через  $v_{ж}(\theta, p)$  удельный объем жидкой фазы, через  $v_{г}(\theta, p)$  — газообразной. Тогда объем двухфазной системы увеличится на

$$\Delta V = (v_{г}(\theta_+, p) - v_{ж}(\theta_+, p)) N_{ж \rightarrow г},$$

и

$$\oint p dV = [p(\theta_+) - p(\theta_+ - \delta\theta)] (v_{г} - v_{ж}) N_{ж \rightarrow г}. \quad [tda10] \quad (I.8.40)$$

Количество теплоты  $Q_+$ , полученное от нагревателя, выражается через ”скрытую теплоту” фазового перехода ”жидкость-газ”  $q_{ж \rightarrow г}$ : для перехода  $N_{ж \rightarrow г}$  частиц из жидкой фазы в газообразную при постоянном давлении нужно затратить количество теплоты

$$Q_+ = q_{ж \rightarrow г} N_{ж \rightarrow г}. \quad [tda11] \quad (I.8.41)$$

Используя формулы (I.8.32—tda3), (I.8.40—tda10), (I.8.41—tda11), получим уравнение Клапейрона-Клаузиуса, играющее важную роль в теории фазовых переходов:

$$\frac{dp}{d\theta} = \frac{q_{ж \rightarrow г}}{\theta(v_{г} - v_{ж})}. \quad [tda12] \quad (I.8.42)$$

## 8.5 Об альтернативных эмпирических формулировках второго начала термодинамики

*При нехватке времени этот пункт можно полностью или частично опустить.*

Выше мы рассмотрели одну из возможных эмпирических формулировок второго начала термодинамики:

**▲ П (Э)** : *Невозможен процесс, в котором положительная работа совершается за счет изменения состояния одного газовой системы с постоянным объемом и числом частиц при неизменном состоянии других термодинамических систем.*

Однако в литературе встречаются и другие утверждения, в той или иной степени эквивалентные П(Э). Они могут служить альтернативными эмпирическими формулировками второго начала термодинамики.

Формулировка Клаузиуса заключается в том, что невозможен процесс самопроизвольного перехода тепла от более холодного тела к более горячему. Однако, чтобы не вводить дополнительные понятия (какая из систем считается более холодной, какая — более горячей), сформулируем принцип Клаузиуса как невозможность обратить процесс теплообмена, то есть невозможность самопроизвольного перехода тел одинаковой температуры в состояния с различной температурой.

**▲ П'(Э)** : *Невозможен процесс, в котором две газовые системы постоянного объема и числа частиц, находившиеся в состояниях с одинаковой температурой, переходят в состояния с разной температурой при неизменном состоянии других термодинамических систем и нулевой работе.*

Покажем, что формулировки П(Э) и П'(Э) эквивалентны друг другу и утверждению Клаузиуса о невозможности самопроизвольного перехода тепла от более холодного тела к более горячему. Удобнее проверять эквивалентность противоположных утверждений.

Пусть возможен процесс, запрещенный утверждением П'(Э), — покажем, что возможен процесс, запрещенный утверждением П(Э). Совершив процесс, в котором две газовые системы постоянного объема и числа частиц перешли из состояний с одинаковой температурой  $T$  в состояния с разной температурой, запустим совершающую положительную работу тепловую машину, используя одну из систем в качестве нагревателя, другую — в качестве холодильника. После этого приведем нагреватель и холодильник вновь в состояние теплообмена друг с другом. В результате газовые системы изменили свои температуры с  $T$  на  $T'$ ; совершена положительная работа  $W$ . Вернем теперь нагреватель и холодильник в прежние состояния за счет теплообмена с еще одной газовой системой  $X'$ . В результате всех процессов (рис. I.60—fgee4) положительная работа  $W$  совершена за счет изменения состояния только одной газовой системы  $X'$ . Таким образом, оказывается возможен процесс самопроизвольного перехода теплоты в работу.

Пусть теперь возможен процесс, запрещенный утверждением П(Э) — покажем, что возможны процесс как самопроизвольного тепла от более холодного тела к более горячему, так и между телами с одинаковой температурой. Действительно, совершив положительную работу, охладив более холодное тело, после этого преобразуем полученную работу в теплоту, нагрев более горячее тело. Здесь неявно предполагается, что, хотя процессы перехода теплоты в работу невозможны, обратные процессы перехода работы в теплоту осуществить можно. Известно много примеров таких процессов. Простейший из них заключается в том, чтобы сначала провести неравновесное расширение газа, а затем сжать газ до прежнего объема равновесно.

Пусть возможен процесс самопроизвольного перехода тепла от более холодного тела к более горячему, в результате которого "нагреватель" и "холодильник" меняют свои температуры:  $T_+ \Rightarrow T'_+$ ,  $T_- \Rightarrow T'_-$  (рис. I.61—fgee5). Проведя этот процесс, вернем нагреватель и холодильник в прежние состояния за счет теплообмена с системой с температурой  $T \in (T_-, T_+)$ ; тогда тела с температурой  $T$  перейдут в состояния с температурами  $T'$  и  $T''$ , а остальные термодинамические системы вернуться в прежние состояния (рис. I.61—fgee5).

Тем самым утверждения П(Э), П'(Э) и постулат Клаузиуса эквивалентны друг другу.

Отметим, что рассмотренные процессы невозможны не только в случае, когда газовые системы являются системами постоянного объема, но и когда они находятся под поршнями. Действительно, если бы процесс перехода теплоты в работу был бы возможен при постоянном давлении, можно было бы вернуть газ под поршнем в прежнее состояние за счет теплообмена с системой постоянного объема и получить противоречие с уже сформулированным утверждением.

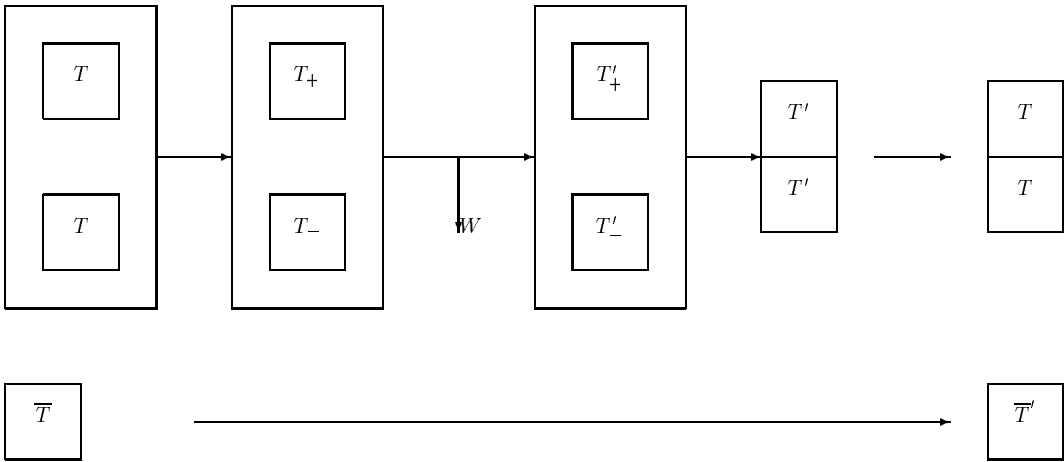


Рисунок I.60: fgее4 ! Рис.

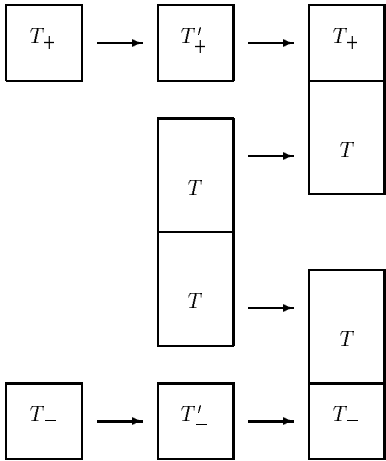


Рисунок I.61: fgее5 ! Рис.

Каратеодори дал еще одну формулировку II начала термодинамики — ”принцип адиабатической недостижимости”.

**▲ П”(Э)**: В любой окрестности любого равновесного состояния термодинамической системы существуют другие равновесные состояния, попасть в которые невозможно без изменения состояний других термодинамических систем (“адиабатически”).

Частными случаями принципа адиабатической недостижимости как раз и являются утверждения II(Э) и П’(Э). Действительно, в обоих случаях как раз и говорится о процессах, которые нельзя совершить без изменения состояний других термодинамических систем. Применительно к каждой конкретной системе, принцип Каратеодори П”(Э) эквивалентен приведенным выше формулировкам II начала термодинамики.

Действительно, рассмотрим газовую систему и предположим, что утверждение П”(Э) не выполнено: без изменения состояний других систем можно попасть в любые термодинамические состояния. Это означает, что, в частности, возможен процесс уменьшения внутренней энергии газовой системы при постоянных объеме и числе частиц без изменения состояний других термодинамических систем; следовательно, в этом процессе по закону сохранения энергии совершается положительная работа — не выполняется II(Э).

Если утверждение II(Э) было бы не выполнено, то процессы как перехода теплоты в работу, так и работы в теплоту были бы одинаково возможны; без изменения состояний других термодинамических систем можно было бы перейти в любые состояния — принцип Каратеодори не был бы выполнен.

Тем самым утверждения II(Э) и П”(Э) оказываются эквивалентны.

## 8.6 Абсолютная температура и энтропия по Каратеодори

Альтернативным способом ввести в термодинамику понятия абсолютной температуры и энтропии является подход Каратеодори. Проиллюстрируем его на простейшем примере.

Рассмотрим систему, состоящую из двух газовых подсистем (рис.I.62—fgee9), каждая из которых находится в цилиндре площадью поперечного сечения  $\Sigma_i$  под поршнем, на котором стоит груз веса  $M_i g$ ; будем обозначать  $p_i = M_i g / \Sigma_i$ .

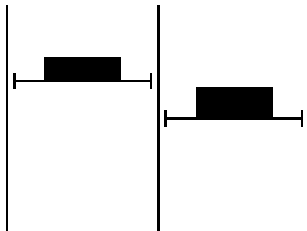


Рисунок I.62: fgee9 ! Система Каратеодори: два цилиндра с газами под поршнями, обменивающиеся теплом друг с другом.

Будем рассматривать процессы, при которых веса грузов, стоящих на поршнях, медленно изменяются. По аналогии с рассуждениями из параграфа 4, можно показать, что такие бесконечно медленные равновесные процессы описываются дифференциальными уравнениями и поэтому обратимы. При этом, поскольку газы обмениваются теплом друг с другом, их температуры одинаковы.

**● ЗАДАЧА I.108**: zef0! Получить следствие закона сохранения энергии, связывающее изменения внутренних энергий газов  $\delta\mathcal{E}_1$ ,  $\delta\mathcal{E}_2$  и изменения их объемов  $\delta V_1$ ,  $\delta V_2$ .

□ РЕШЕНИЕ : Изменение потенциальной энергии первого груза в поле тяжести выражается через изменение его высоты  $\delta h_1$  как  $\delta W_1 = M_1 g \delta h_1 = p_1 \Sigma_1 \delta h_1 = p_1 \delta V_1$ . Аналогично, изменение энергии второго груза  $\delta W_2 = p_2 \delta V_2$ . По закону сохранения энергии, суммарное изменение энергий должно равняться нулю:

$$\delta\mathcal{E}_1 + p_1 \delta V_1 + \delta\mathcal{E}_2 + p_2 \delta V_2 = 0. \quad [td53] \quad (I.8.43)$$

▲ ЗАМЕЧАНИЕ : Если, как обычно, обозначить

$$\delta Q_i \equiv \delta \mathcal{E}_i + p_i \delta V_i,$$

соотношение (I.8.43—td53) можно записать как

$$\delta Q_1 + \delta Q_2 = 0. \quad [td53a] \quad (I.8.44)$$

▲ ЗАМЕЧАНИЕ : Поскольку  $\delta Q_i$  можно линейно выразить через  $\delta T_i$  и  $\delta p_i$

$$\delta Q_i = N_i [\alpha_i(T_i, p_i) \delta T_i + \gamma_i(T_i, p_i) \delta p_i],$$

а температуры газов одинаковы ( $T_1 = T_2 = T$ ), соотношение (I.8.44—td53a) можно представить в виде дифференциального уравнения

$$[N_1 \alpha_1 + N_2 \alpha_2] dT + N_1 \gamma_1 dp_1 + N_2 \gamma_2 dp_2 = 0, \quad [td54] \quad (I.8.45)$$

где  $\alpha_1 = \alpha_1(T, p_1)$ ,  $\alpha_2 = \alpha_2(T, p_2)$ ,  $\gamma_1 = \gamma_1(T, p_1)$ ,  $\gamma_2 = \gamma_2(T, p_2)$ .

Отметим, что процесс перехода из состояния с давлениями  $(\underline{p}_1, \underline{p}_2)$  в состояние  $(\overline{p}_1, \overline{p}_2)$  можно осуществить по-разному: можно сначала плавно изменять давление на первый поршень, затем — на второй; можно поступить наоборот; можно менять эти давления попеременно (рис.I.63—fgee10).

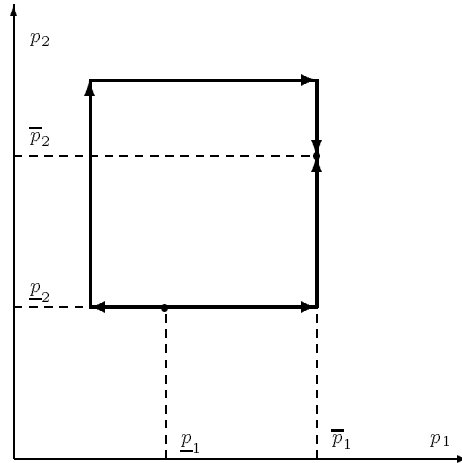


Рисунок I.63: fgee10 ! Различные способы перехода  $(\underline{p}_1, \underline{p}_2) \rightarrow (\overline{p}_1, \overline{p}_2)$  изображены на  $(p_1, p_2)$ -диаграмме.

При этом конечная температура системы  $T$  могла бы зависеть как от начального состояния  $(\underline{T}, \underline{p}_1, \underline{p}_2)$  и конечных давлений  $(\overline{p}_1, \overline{p}_2)$ , так и от формы пути, соединяющего состояния. Однако замечательным утверждением является свойство голономности Каратеодори: конечная температура  $T$  является однозначной функцией конечных давлений  $(\overline{p}_1, \overline{p}_2)$  и начального состояния  $(\underline{T}, \underline{p}_1, \underline{p}_2)$  и не зависит от формы пути  $(\underline{p}_1, \underline{p}_2) \rightarrow (\overline{p}_1, \overline{p}_2)$ :

$$T = T(\overline{p}_1, \overline{p}_2 | \underline{T}, \underline{p}_1, \underline{p}_2) \quad [td52] \quad (I.8.46)$$

● ЗАДАЧА I.109 : zef1! Получить свойство голономности Каратеодори из второго начала термодинамики  $\Pi(\mathcal{E})$ .

□ РЕШЕНИЕ : Предположим противное. Тогда, в силу обратимости, можно, пройдя один из процессов в обратном, другой — в прямом направлении, получить обратимый процесс, в результате которого температура системы на рис.I.62—fgee9 изменяется при неизменных массах грузов. Не ограничивая общности, можно считать, что температура

системы уменьшается (в противном случае процесс можно провести в обратном направлении), и теплота самопроизвольно переходит в работу, что противоречит второму началу термодинамики. Существование замкнутых процессов в  $(p_1, p_2)$ -координатах с изменением температуры противоречит и принципу Каратеодори: используя такие процессы, можно адиабатически достичь любого состояния.

• ЗАДАЧА I.110: *Зелен! Получить следствия свойства голономности Каратеодори для коэффициентов  $\alpha_i$  и  $\gamma_i$ , входящих в уравнение (I.8.45—td54).*

□ РЕШЕНИЕ : Запишем соотношение (I.8.45—td54) в виде

$$dT = -\frac{N_1 \gamma_1}{N_1 \alpha_1 + N_2 \alpha_2} dp_1 - \frac{N_2 \gamma_2}{N_1 \alpha_1 + N_2 \alpha_2} dp_2,$$

или

$$dT = -\beta_1 dp_1 - \beta_2 dp_2, \quad [td55] \quad (I.8.47)$$

где

$$\begin{aligned} \beta_1 &= \beta_1(T, p_1, p_2) = \frac{N_1 \gamma_1}{N_1 \alpha_1 + N_2 \alpha_2}; \\ \beta_2 &= \beta_2(T, p_1, p_2) = \frac{N_2 \gamma_2}{N_1 \alpha_1 + N_2 \alpha_2}. \end{aligned} \quad [td56x] \quad (I.8.48)$$

Зафиксируем начальное состояние  $(T, p_1, p_2)$ . Тогда по принципу голономности  $T$  является однозначной функцией  $p_1, p_2$ ; следовательно,

$$\frac{\partial T}{\partial p_1} = -\beta_1(T(p_1, p_2), p_1, p_2); \quad \frac{\partial T}{\partial p_2} = -\beta_2(T(p_1, p_2), p_1, p_2). \quad [td56] \quad (I.8.49)$$

Воспользуемся теперь свойством равенства смешанных производных

$$-\frac{\partial^2 T}{\partial p_1 \partial p_2} = -\frac{\partial^2 T}{\partial p_2 \partial p_1},$$

которое, с учетом (I.8.49—td56), можно записать как

$$\frac{\partial}{\partial p_2} \beta_1(T(p_1, p_2), p_1, p_2) = \frac{\partial}{\partial p_1} \beta_2(T(p_1, p_2), p_1, p_2).$$

Используя правило дифференцирования сложной функции, получим

$$\frac{\partial \beta_1}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial p_2} + \frac{\partial \beta_1}{\partial p_2} = \frac{\partial \beta_2}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial p_1} + \frac{\partial \beta_2}{\partial p_1},$$

или, учитывая еще раз (I.8.49—td56),

$$-\frac{\partial \beta_1}{\partial T} \beta_2 + \frac{\partial \beta_1}{\partial p_2} = -\frac{\partial \beta_2}{\partial T} \beta_1 + \frac{\partial \beta_2}{\partial p_1}. \quad [td57] \quad (I.8.50)$$

Соотношение (I.8.50—td57) приводится к виду

$$\frac{\partial(\ln \beta_2 - \ln \beta_1)}{\partial T} + \frac{1}{\beta_2} \frac{\partial \ln \beta_1}{\partial p_2} - \frac{1}{\beta_1} \frac{\partial \ln \beta_2}{\partial p_1} = 0. \quad [td57a] \quad (I.8.51)$$

Учитывая, что  $\alpha_1, \gamma_1$  зависят только от  $T, p_1$ , а  $\alpha_2, \gamma_2$  — только от  $T, p_2$ , из (I.8.48—td56x) получим

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\ln \beta_2 - \ln \beta_1)}{\partial T} &= \frac{\partial}{\partial T}(\ln \gamma_2 - \ln \gamma_1) = \frac{1}{\gamma_2} \frac{\partial \gamma_2}{\partial T} - \frac{1}{\gamma_1} \frac{\partial \gamma_1}{\partial T}; \\ \frac{\partial \ln \beta_1}{\partial p_2} &= \frac{\partial}{\partial p_2} \ln(N_1 \gamma_1) - \frac{\partial}{\partial p_2} \ln(N_1 \alpha_1 + N_2 \alpha_2) = -\frac{1}{N_1 \alpha_1 + N_2 \alpha_2} N_2 \frac{\partial \alpha_2}{\partial p_2}; \\ \frac{1}{\beta_2} \frac{\partial \ln \beta_1}{\partial p_2} &= -\frac{1}{\gamma_2} \frac{\partial \alpha_2}{\partial p_2}. \end{aligned}$$

Аналогично,

$$\frac{1}{\beta_1} \frac{\partial \ln \beta_2}{\partial p_1} = -\frac{1}{\gamma_1} \frac{\partial \alpha_1}{\partial p_1}.$$



Приводим (I.8.51—td57a) к виду

$$\frac{1}{\gamma_2} \frac{\partial \gamma_2}{\partial T} - \frac{1}{\gamma_1} \frac{\partial \gamma_1}{\partial T} - \frac{1}{\gamma_2} \frac{\partial \alpha_2}{\partial p_2} + \frac{1}{\gamma_1} \frac{\partial \alpha_1}{\partial p_1} = 0. \quad [td58] \quad (I.8.52)$$

Формулу (I.8.52—td58) можно также записать как

$$\frac{1}{\gamma_1} \left( \frac{\partial \gamma_1}{\partial T} - \frac{\partial \alpha_1}{\partial p_1} \right) = \frac{1}{\gamma_2} \left( \frac{\partial \gamma_2}{\partial T} - \frac{\partial \alpha_2}{\partial p_2} \right). \quad [td59] \quad (I.8.53)$$

Соотношение (I.8.53—td59) является математическим выражением свойства голономности Каратеодори.<sup>29</sup>

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: Левая часть соотношения (I.8.53—td59) зависит от  $T, p_1$ , правая часть — от  $T, p_2$ ; поэтому равенство (I.8.53—td59) относится к типу

$$\varphi_1(T, p_1) = \varphi_2(T, p_2). \quad [td60] \quad (I.8.54)$$

Но, дифференцируя свойство (I.8.54—td60) по  $p_1$ , получим  $\frac{\partial \varphi_1}{\partial p_1} = 0$ , дифференцируя по  $p_2$ , — свойство  $\frac{\partial \varphi_2}{\partial p_2} = 0$ ; следовательно,  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  зависят только от  $T$ :

$$\varphi_1(T, p_1) = \varphi_2(T, p_2) = \varphi(T).$$

Следовательно, для всех газовых систем коэффициентные функции  $\alpha(T, p)$  и  $\gamma(T, p)$ , входящие в дифференциальную форму

$$\delta Q = N(\alpha dT + \gamma dp),$$

удовлетворяют соотношению

$$\frac{1}{\gamma} \left( \frac{\partial \gamma}{\partial T} - \frac{\partial \alpha}{\partial p} \right) = \varphi(T), \quad [td61] \quad (I.8.55)$$

где функция  $\varphi(T)$  для всех газовых систем одна и та же.

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: Соотношение (I.8.55—td61) позволяет ввести в термодинамику понятие абсолютной температуры (с точностью до выбора системы единиц) по формуле

$$\frac{d \ln \theta}{dT} \equiv \varphi(T).$$

Тогда свойство (I.8.55—td61) примет вид

$$\frac{1}{\gamma} \left( \frac{\partial \gamma}{\partial T} - \frac{\partial \alpha}{\partial p} \right) = \frac{d \ln \theta(T)}{dT}. \quad [td62] \quad (I.8.56)$$

Соотношение (I.8.56—td62) приводится к виду

$$\frac{\partial}{\partial p} \left( \frac{\alpha}{\theta} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\gamma}{\theta} \right). \quad [td63] \quad (I.8.57)$$

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: Из свойства (I.8.57—td63) вытекает, что с точностью до аддитивной постоянной определена энтропия  $s(T, p)$ , удовлетворяющая свойству

$$\frac{\partial s}{\partial p} = \frac{\gamma}{\theta}; \quad \frac{\partial s}{\partial T} = \frac{\alpha}{\theta};$$

или

$$ds = \frac{\alpha}{\theta} dT + \frac{\gamma}{\theta} dp = \frac{1}{\theta} [d\varepsilon + pdv]. \quad [td63x] \quad (I.8.58)$$

---

<sup>29</sup>Это соотношение можно записать в более компактном и красивом виде с использованием аппарата дифференциальных форм, см. [I2003](приложение А, параграф А.1)

При этом дифференциальное уравнение (I.8.43—td53) процессов над системой на рис.I.62—fgee9 примет вид

$$N_1\theta(T)ds_1 + N_2\theta(T)ds_2 = 0,$$

или

$$N_1s_1 + N_2s_2 = \text{const.} \quad [\text{td64}] \quad (\text{I.8.59})$$

Таким образом, в рассматриваемых бесконечно медленных процессах полная энтропия сохраняется.

Таким образом, и в подходе Каратеодори удастся ввести понятие энтропии и проверить основное уравнение равновесной термодинамики (I.8.58—td63x). Дальнейшее развитие подхода Каратеодори (в частности, проверка сохранения энтропии в произвольных обратимых процессах и ее возрастания в необратимых) осуществляется по аналогии с подходом Карно.

Сопоставляя подходы Карно и Каратеодори, можно отметить, что метод циклов Карно несколько проще в плане проведения вычислений, тогда как подход Каратеодори удобнее в "логическом" плане: система на рис.I.62—fgee9 состоит из двух газовых подсистем, постоянно находящихся в состоянии теплообмена друг с другом, в то время как цикл Карно для своего осуществления требует трех систем (рабочего тела, нагревателя и холодильника), с которыми осуществляются довольно сложные манипуляции.

## 8.7 О третьем начале термодинамики и проблеме достижимости абсолютного нуля

Помимо обсуждавшихся выше исходных положений и начал термодинамики, важную роль в физике низких температур играет третье начало термодинамики, согласно которому при стремлении температуры к абсолютному нулю энтропия перестает зависеть от удельного объема и других параметров системы.

Третье начало термодинамики гораздо сложнее обосновать как с точки зрения обобщения опытных фактов, так и с позиций статистической физики. Кроме того, для *классических* статистических систем (например классического идеального газа) третье начало термодинамики не выполняется вообще. Это связано с тем, что вблизи абсолютного нуля нельзя пользоваться законами классической физики.

Тем самым III начало термодинамики выделяется из всех остальных принципов термодинамики как по своей общности (неприменимо к классическим системам), так и по своей значимости (играет важную роль лишь вблизи абсолютного нуля) — именно поэтому в настоящей книге оно рассматривается отдельно от остальных принципов термодинамики.

Если первое и второе начала термодинамики связаны с эмпирическими принципами невозможности вечных двигателей первого и второго рода, то для третьего начала термодинамики аналогичную эмпирическую формулировку придумать куда сложнее. В литературе распространена точка зрения о том, что третье начало термодинамики связано с недостижимостью абсолютного нуля. Обсудим доводы этой точки зрения.

Предположим, что третье начало термодинамики выполняется, и графики зависимости  $s(\theta)$  при разных значениях  $v$  сходятся при  $\theta = 0$  в одной точке  $s_0$  (рис.I.64—fgee22).

Попытаемся достичь абсолютного нуля следующим образом: будем расширять газ от удельного объема  $v_2$  до  $v_1 > v_2$  адиабатически, а затем, после достижения некоторой температуры, сжимать изотермически, используя большой термостат данной температуры. Такой процесс из адиабат и изотерм будет изображаться на рис.I.64—fgee22 "лестницей" из горизонтальных и вертикальных участков. Как видно из рис.I.64—fgee22, за конечное число стадий абсолютного нуля достичь не удастся.

Пусть теперь третье начало термодинамики не выполнено, и графики зависимости  $s(\theta)$  при разных  $v$  при  $\theta = 0$  в одну точку не попадают. Тогда, используя изотермические и адиабатические процессы, за конечное число стадий мы попадем в абсолютный нуль (рис.I.65—fgee23).

На основании приведенных рассуждений утверждается, что недостижимость абсолютного нуля равносильна третьему началу термодинамики.

Обсудим теперь слабые стороны данного рассуждения. Прежде всего, воспроизведем его для классического идеального газа, для которого графики зависимости  $s(\theta)$  уходят на  $-\infty$  при  $\theta \rightarrow 0$  (рис.I.66—fgee24). Тогда рассмотренный процесс не позволяет достичь абсолютного нуля, хотя третье начало термодинамики и не выполняется.

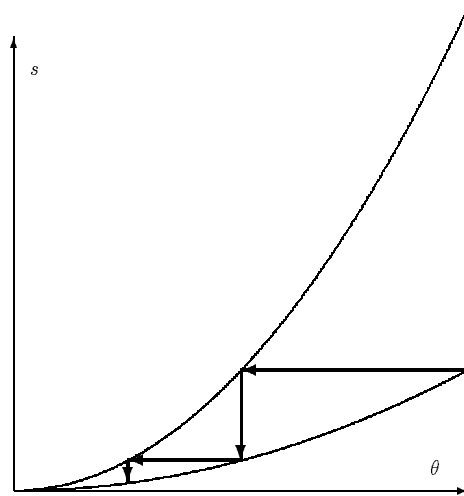


Рисунок I.64: fgee22 ! Графики зависимости  $s(\theta)$  при разных  $v$ . Справедливость третьего начала означает, что эти графики при абсолютном нуле приходят в одну точку. "Лестница" из изотерм и адиабат в абсолютный нуль не попадает.

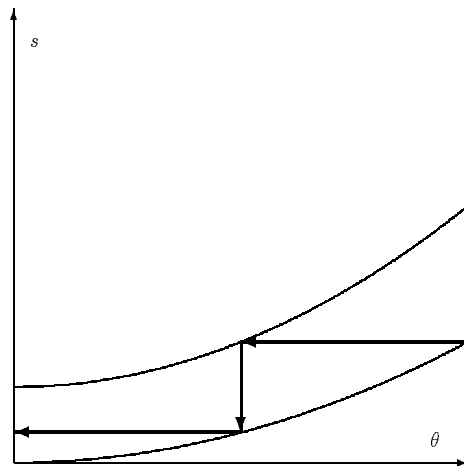


Рисунок I.65: fgee23 ! Графики зависимости  $s(\theta)$  при различных значениях  $v$  в случае, если третье начало не выполнено, не приходят при абсолютном нуле в одну точку. "Лестница" из изотерм и адиабат позволяет достичь абсолютного нуля. Если же учитывать, что энтропия в изолированной системе в реальном процессе возрастает за счет необратимости, то вопрос о достижимости абсолютного нуля остается открытым, поскольку адиабаты нельзя считать горизонтальными.

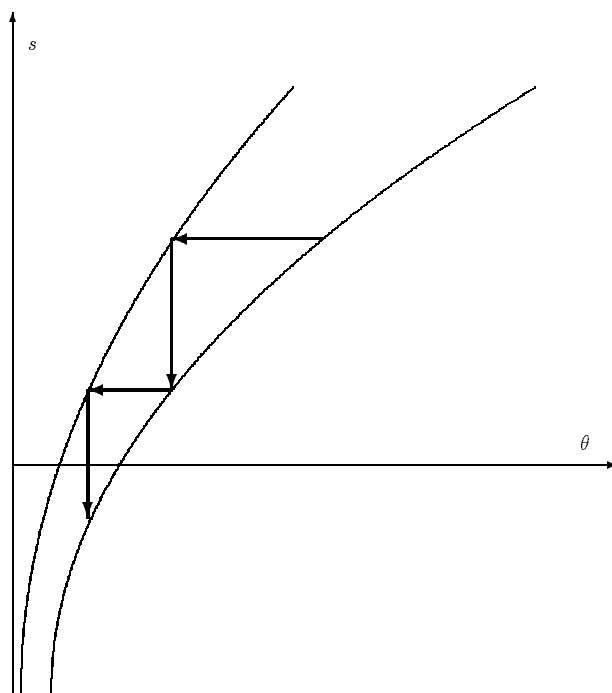


Рисунок I.66: fgee24 ! Графики зависимости  $s(\theta)$  при  $\theta \rightarrow 0$  для идеального газа уходят на  $-\infty$ . С помощью "лестницы" из изотерм и адиабат абсолютного нуля достичь не удастся.

Далее, адиабатические процессы изображаются на  $(s, \theta)$ -диаграмме горизонтальными линиями только в том случае, если они бесконечно медленные; в реальности же из-за необратимости графики "адиабат" будут уходить вверх — вопрос о достижимости абсолютного нуля в случае на рис.I.65—fgee23 нуждается в более детальном изучении.

Таким образом, полной эквивалентности утверждений о недостижимости абсолютного нуля и третьего начала термодинамики получить не удастся, хотя определенная связь между этими утверждениями, разумеется, присутствует.

В литературе встречается и вывод свойства недостижимости абсолютного нуля на основе второго начала термодинамики без использования третьего начала термодинамики, который восходит к работе Нернста. Данное рассуждение заключается в следующем. Если бы абсолютный нуль был достижим, цикл Карно с холодильником при абсолютном нуле имел бы КПД, равный ста процентам, обеспечивая таким образом полный переход отобранной у нагревателя теплоты в работу, что противоречит второму началу термодинамики.

Эйнштейн подверг рассуждение Нернста критике, поскольку оно лишь доказывает, что невозможен цикл Карно с температурой холодильника, равной абсолютному нулю (невозможен изотермический процесс при нулевой температуре), но ничего не говорит о том, нельзя ли достичь абсолютного нуля, не используя "нулевую изотерму". И пример на рис.I.65—fgee23 является иллюстрацией к доводу Эйнштейна, поскольку абсолютный нуль при адиабатическом процессе оказывается достижим.

△ Конец семинара 9

● *Возможное задание на дом: не предусмотрено.*

II Основы равновесной статистической физики

△ Начало семинара 10

§1 Основные понятия квантовой и классической статистической механики

1.1 Чистые и смешанные состояния классических и квантовых систем и наблюдаемые величины

В отличие от термодинамики, статистическая физика рассматривает макроскопические объекты как состоящие из большого числа частиц, которые подчиняются законам классической или квантовой механики, с известными законами взаимодействия.

Поэтому следует напомнить сначала основные понятия классической и квантовой механики — понятия состояния системы и наблюдаемой величины — и сопоставить их с аналогичными понятиями теории вероятностей. Эти основные понятие представлены в таблице II.1—t2-1.

Таблица II.1: t2-1! Основные понятия классической и квантовой статистической механики.

Теория вероятностей	Классическая статистическая механика	Квантовая статистическая механика
Пространство элементарных событий $\Omega$ (пример: $\Omega = \{ \text{”орел”}, \text{”решка”} \}$ )	Фазовое пространство $\{(P, Q)\}$	—
Случайная величина — функция на пространстве элементарных событий $\xi = \xi(\omega), \omega \in \Omega$	Наблюдаемая величина $A = A(P, Q)$ (пример: полная кинетическая энергия $T = \sum_i \frac{p_i^2}{2m}$ ).	Наблюдаемая величина — эрмитов оператор $\hat{A}$ в гильбертовом пространстве состояний. Если $\varphi_1, \varphi_2, \dots$ — ортонормированный базис в гильбертовом пространстве, то оператору однозначно сопоставляется матрица $A_{mn} = \langle \varphi_m   \hat{A}   \varphi_n \rangle$ .
Вероятностная мера $d\omega$ на $\Omega$ (или $P(\omega), \omega \in \Omega$ в дискретном случае)	Вероятностная мера $d\omega = \rho(P, Q) dP dQ, \rho(P, Q)$ — плотность вероятности, характеризует состояние системы	Состояние системы характеризуется оператором плотности $\hat{\rho}$ — эрмитовым оператором в гильбертовом пространстве со сходящимся следом. Если $\varphi_1, \varphi_2, \dots$ — ортонормированный базис в гильбертовом пространстве, то оператору однозначно сопоставляется матрица плотности $\rho_{nm} = \langle \varphi_n   \hat{\rho}   \varphi_m \rangle$ .
Условие неотрицательности: $\int_{\Delta\Omega} d\omega \geq 0$ по любой области $\Delta\Omega$	Функция $\rho(P, Q)$ неотрицательна	Оператор плотности $\hat{\rho}$ неотрицательно определен
Условие нормировки $\int d\omega = 1$	Условие нормировки $\int dP dQ \rho(P, Q) = 1$	Условие нормировки $Tr \rho = \sum_n \rho_{nn} = 1$
Среднее значение случайной величины $\langle \xi \rangle = \int d\omega \xi(\omega)$	Среднее значение наблюдаемой величины $A(P, Q)$ в состоянии $\rho(P, Q)$ : $\langle A \rangle_\rho = \int dP dQ A(P, Q) \rho(P, Q) = \sum_{mn} A_{mn} \rho_{nm}$	Среднее значение наблюдаемой величины $\hat{A}$ в состоянии $\hat{\rho}$ : $\langle A \rangle_\rho = Tr \hat{A} \hat{\rho}$

При изучении классической (детерминистической) механики обычно предполагается, что состояние классической системы  $N$  частиц задается набором координат и импульсов всех частиц  $(\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = (P, Q)$ ; при этом эволюция описывается системы Гамильтона. Однако в статистической физике используется другая концепция: координаты и импульсы частиц принимают те или иные значения с некоторой вероятностью. Поэтому представляется оправданным задавать состояние классической системы плотностью распределения вероятности  $\rho(P, Q)$  для координат и импульсов.

В классической детерминистической механике считается, что наблюдаемые величины являются функциями координат и импульсов  $A(P, Q)$ ; при этом в каждом состоянии  $(P, Q)$  каждая наблюдаемая величина  $A$  принимает определенное значение  $A(P, Q)$ .<sup>30</sup> Понятие наблюдаемой величины остается неизменным и при переходе к статистической механике; однако вместо детерминированного значения наблюдаемой величины следует рассматривать среднее значение наблюдаемой величины в состоянии  $\rho(P, Q)$ :

$$\langle A \rangle_\rho = \int dP dQ \rho(P, Q) A(P, Q). \quad [qc0] \quad (II.1.1)$$

Отметим, что фазовое пространство классической статистической механики — это аналог пространства элементарных событий (исходов)  $\Omega$  теории вероятностей (в простейшем случае игры в "орлянку"  $\Omega$  состоит из двух исходов — элементов "орел" и "решка"), наблюдаемая величина является аналогом случайной величины, а мера  $\rho(P, Q)dP dQ$  — аналогом вероятностной меры  $d\omega$ . Отличительная особенность классической статистической механики заключается в том, что вероятностная мера определяется состоянием классической системы (в частности, может зависеть от времени), в то время как в теории вероятностей мера на пространстве элементарных событий предполагается фиксированной.

В квантовой механике<sup>31</sup> наблюдаемым величинам однозначно сопоставляются эрмитовы<sup>32</sup> операторы  $\hat{A}$ , действующие в гильбертовом пространстве состояний. Этим операторам однозначно сопоставляются матрицы. Действительно, пусть  $\varphi_1, \varphi_2, \dots$  — полная ортонормированная система волновых функций:  $\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$ . Тогда оператору  $\hat{A}$  сопоставляется матрица

$$A_{mn} = \langle \varphi_m | \hat{A} | \varphi_n \rangle.$$

Состояния в квантовой статистической механике описываются не волновыми функциями<sup>33</sup>, а матрицами плотности  $\rho_{nm}$  (или операторами плотности  $\hat{\rho}$ ; при этом по обычному правилу  $\rho_{nm} = \langle \varphi_n | \hat{\rho} | \varphi_m \rangle$ ). Среднее значение наблюдаемой величины  $\hat{A}$  в состоянии  $\hat{\rho}$  равно

$$\langle A \rangle_\rho = \text{Tr}(\hat{A}\hat{\rho}) = \sum_{mn} A_{mn} \rho_{nm}.$$

Покажем, что "детерминистическая" механика является частным случаем "статистической".

**■ ПРИМЕР 1:** Пусть в классической статистической механике плотность распределения вероятности имеет вид дельта-функции

$$\rho(P, Q) = \delta(P - \bar{P})\delta(Q - \bar{Q}). \quad [st1] \quad (II.1.2)$$

Тогда среднее значение наблюдаемой величины  $A(P, Q)$  в данном состоянии совпадает с  $A(\bar{P}, \bar{Q})$ :

$$\langle A \rangle = \int dP dQ A(P, Q) \rho(P, Q) = \int dP dQ A(P, Q) \delta(P - \bar{P}) \delta(Q - \bar{Q}) = A(\bar{P}, \bar{Q}).$$

Отсюда вытекает, что  $\langle A^2 \rangle = \langle A \rangle^2$  для любой наблюдаемой величины  $A$ . Следовательно, дисперсия любой наблюдаемой величины равна нулю:  $\langle (\Delta A)^2 \rangle = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2 = 0$ , и состояние (II.1.2—st1) можно проинтерпретировать следующим образом: импульсы и координаты частиц имеют определенные значения  $\bar{P}, \bar{Q}$ .

<sup>30</sup>Примерами наблюдаемых величин являются кинетическая энергия частиц, потенциальная энергия взаимодействия частиц с внешним полем, друг с другом и др.

<sup>31</sup>Предполагается, что читатель хотя бы на полунтуитивном уровне знаком с основными понятиями квантовой механики. Краткая сводка этих понятий приведена в [I2003] (приложение В, параграф В.2)

<sup>32</sup>Математические тонкости, связанные с отличием понятий симметричности и самосопряженности для неограниченных операторов в гильбертовом пространстве, здесь не рассматриваются.

<sup>33</sup>Разбираемый ниже пример Эйнштейна-Подольского-Розена показывает, что описание квантовых систем с помощью только волновых функций является внутренне противоречивым.

■ ПРИМЕР 2: Пусть в квантовой статистической механике оператор плотности имеет вид

$$\hat{\rho} = |\Psi\rangle\langle\Psi|, \quad [st2] \quad (II.1.3)$$

или в матричном виде  $\rho_{nm} = \Psi_n \Psi_m^*$ . Тогда среднее значение наблюдаемой величины  $\hat{A}$  в состоянии (II.1.3—st2)

$$\langle \hat{A} \rangle_{\hat{\rho}} = Tr \hat{A} |\Psi\rangle\langle\Psi| = \sum_{mn} A_{mn} \Psi_n \Psi_m^* = \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle$$

совпадает с известной квантовомеханической формулой для среднего значения  $\hat{A}$  в состоянии с волновой функцией  $\Psi$ . Следовательно, состояния с оператором плотности (II.1.3—st2) и с волновой функцией  $\Psi$  можно отождествить.

Состояния из примеров 1 и 2 называются *чистыми*, все остальные — *смешанными*.

## 1.2 Состояние подсистемы. Пример Эйнштейна-Подольского-Розена.

В статистической физике часто возникают составные системы; при этом по известному состоянию всей системы требуется определить состояния ее частей.

Рассмотрим сначала классический случай. Пусть классическая система состоит из двух подсистем (рис. II.1—fh1), одна из которых содержит  $N$  частиц одного вида (обозначим совокупность их координат и импульсов как  $(P, Q)$ ), другая —  $N'$  частиц другого вида (обозначим совокупность их координат и импульсов как  $(P', Q')$ ). Тогда состояние составной системы должно описываться плотностью вероятности  $\rho_0(P, Q; P', Q')$ , состояние первой подсистемы — плотностью распределения вероятности  $\rho(P, Q)$ .

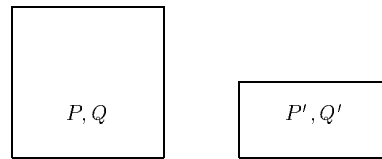


Рисунок II.1: fh1! Классическая система, состоящая из двух подсистем.

● ЗАДАЧА II.1: Известна плотность вероятности  $\rho_0(P, Q; P', Q')$  для всей системы. Найти плотность вероятности  $\rho(P, Q)$  для первой подсистемы.

□ РЕШЕНИЕ: Пусть  $A(P, Q)$  — наблюдаемая величина, зависящая только от координат и импульсов частиц первой подсистемы. Поскольку первая подсистема является частью составной системы, по формуле (II.1.1—qc0) для составной системы получим

$$\langle A \rangle = \int dP dQ dP' dQ' A(P, Q) \rho_0(P, Q; P', Q'). \quad [qc1] \quad (II.1.4)$$

Если же состояние первой подсистемы описывается плотностью вероятности  $\rho(P, Q)$ , то должно быть

$$\langle A \rangle = \int dP dQ A(P, Q) \rho(P, Q). \quad [qc2] \quad (II.1.5)$$

Сравнивая формулы (II.1.4—qc1) и (II.1.5—qc2), записанные для одной и той же физической величины — среднего значения  $A$ , получим

$$\rho(P, Q) = \int dP' dQ' \rho_0(P, Q; P', Q'). \quad [qc3] \quad (II.1.6)$$

Рассмотрим теперь квантовую систему, состоящую из двух подсистем. Пусть  $\varphi_1(x), \varphi_2(x), \dots$  — полная ортонормированная система волновых функций для первой подсистемы,  $\varphi'_1(x'), \varphi'_2(x'), \dots$  — для второй подсистемы. Тогда совокупность волновых функций  $\{\varphi_n(x) \varphi'_{n'}(x')\}$  образует ортонормированный базис в пространстве состояний составной системы. Следовательно, оператору плотности  $\hat{\rho}_0$  и наблюдаемым величинам  $\hat{A}_0$  для составной системы можно сопоставить четырехиндексные матрицы

$$\rho_{nn';mm'}^0 = \langle \varphi_n \varphi'_{n'} | \hat{\rho}_0 | \varphi_m \varphi'_{m'} \rangle; \quad A_{nn';mm'}^0 = \langle \varphi_m \varphi'_{m'} | \hat{A}_0 | \varphi_n \varphi'_{n'} \rangle.$$

Наблюдаемые величины и оператор плотности  $\hat{\rho}$  для первой подсистемы действуют только на волновые функции  $\varphi(x)$  первой подсистемы, им отвечают двухиндексные матрицы

$$\rho_{nm} = \langle \varphi_n | \hat{\rho} | \varphi_m \rangle; \quad A_{mn} = \langle \varphi_m | \hat{A} | \varphi_n \rangle.$$

Если рассматривать наблюдаемую величину  $\hat{A}$  для первой подсистемы как наблюдаемую величину для составной системы, то ей будет соответствовать четырехиндексная матрица специального вида

$$A_{mm',nn'} = \langle \varphi_m \varphi_{m'} | \hat{A} | \varphi_n \varphi_{n'} \rangle = \langle \varphi_m | \hat{A} | \varphi_n \rangle \langle \varphi_{m'} | \varphi_{n'} \rangle = A_{mn} \delta_{m'n'},$$

поскольку оператор  $\hat{A}$  на штрихованные функции не действует.

● **ЗАДАЧА II.2:** *zqc2! По известной матрице плотности  $\rho_{nn';mm'}^0$  для составной системы найти матрицу плотности  $\rho_{nm}$  для первой подсистемы.*

□ **РЕШЕНИЕ :** Пусть  $\hat{A}$  — наблюдаемая величина для первой подсистемы. Тогда ее среднее значение можно рассчитать по двум альтернативным формулам:

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \text{Tr} \hat{A} \hat{\rho}_0 = \sum_{mm',nn'} A_{mm',nn'} \rho_{nn';mm'}^0 = \sum_{mm',nn'} A_{mn} \delta_{m'n'} \rho_{nn';mm'}^0; \\ \langle A \rangle &= \sum_{mn} A_{mn} \rho_{nm}. \end{aligned}$$

Они совпадают, если только

$$\rho_{nm} = \sum_{m'n'} \delta_{m'n'} \rho_{nn';mm'}^0 = \sum_k \rho_{nk;mk}^0. \quad [II.1.7]$$

Эйнштейн, Подольский и Розен рассмотрели поучительный пример составной системы, состояние которой является чистым и описывается волновой функцией:

$$\Psi_0(x, x') = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1(x) \varphi_2(x') - \varphi_2(x) \varphi_1(x')).$$

Это означает, что в матричном виде

$$\rho_{nn';mm'}^0 = \Psi_{nn'} \Psi_{mm'},$$

где

$$\Psi_{12} = \frac{1}{\sqrt{2}}, \quad \Psi_{21} = -\frac{1}{\sqrt{2}}.$$

Все остальные компоненты  $\Psi$  равны нулю.

● **ЗАДАЧА II.3:** *zqc3! Найти  $\rho_{nm}$  для первой подсистемы в примере Эйнштейна-Подольского-Розена.*

□ **РЕШЕНИЕ :** По формуле (II.1.7—qc4) получим

$$\rho_{nm} = \sum_k \Psi_{nk} \Psi_{mk}^*.$$

Поскольку отличны от нуля только  $\Psi_{12}$  и  $\Psi_{21}$ , имеем:

$$\rho_{11} = \Psi_{12} \Psi_{12}^* = \frac{1}{2}; \quad \rho_{22} = \Psi_{21} \Psi_{21}^* = \frac{1}{2}.$$

Остальные компоненты равны нулю. Отсюда вытекает, что

$$\hat{\rho} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 & 0 & \dots \\ 0 & \frac{1}{2} & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}$$

▲ **ЗАМЕЧАНИЕ :** Видно, что оператор плотности подсистемы не представляется в виде  $\Psi_n \Psi_m^*$ ; следовательно, состояние подсистемы не может быть описано никакой волновой функцией, хотя вся система характеризовалась волновой функцией. Пример Эйнштейна-Подольского-Розена показывает, что описание состояний квантовых систем только с помощью волновых функций (а не операторов (матриц) плотности) является внутренне противоречивым.



### 1.3 Эволюция квантовых и классических систем в "шредингеровском" и "гейзенберговском" представлениях

Классическая и квантовая механика изучают не только системы в фиксированный момент времени, но и их эволюцию, которую можно рассматривать в шредингеровском или гейзенберговском представлении. Начнем с квантового случая. Сравнительный анализ представлений приведен в таблицу II.2—т2-2.

Таблица II.2: т2-2! Эволюция квантовых систем в шредингеровском и гейзенберговском представлениях.

Шредингеровское представление	Гейзенберговское представление
Состояние системы зависит от $t$ :  $\Psi(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}\Psi_0, \quad i\hbar\frac{d}{dt}\Psi(t) = \hat{H}\Psi(t).$ $\hat{\rho}(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}\hat{\rho}_0e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}, \quad i\hbar\frac{d}{dt}\hat{\rho}(t) = [\hat{H}; \hat{\rho}(t)].$	Состояние системы рассматривается в фиксированный момент времени  $\Psi(t) = \Psi_0 = const;$ $\hat{\rho}(t) = \hat{\rho}_0 = const.$
Наблюдаемые величины "в текущий момент времени" (например, координата частицы в момент $t$ ) являются не зависящими от $t$ операторами $\hat{A}$ .	Наблюдаемые величины в момент времени $t$ представляются зависящими от $t$ операторами  $\hat{A}(t) = e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}\hat{A}e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}, \quad i\hbar\frac{d}{dt}\hat{A}(t) = [\hat{A}(t); \hat{H}].$
Среднее значение наблюдаемой величины $\hat{A}$ в момент $t$  $\langle A \rangle_t = Tr \hat{A} \hat{\rho}(t) = Tr(\hat{A} e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} \hat{\rho}_0 e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t})$	Среднее значение наблюдаемой величины $\hat{A}$ в момент $t$  $\langle A \rangle_t = Tr \hat{A}(t) \hat{\rho} = Tr(e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} \hat{A} e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} \hat{\rho}_0)$

В шредингеровском представлении состояние системы зависит от времени. Каждой начальной волновой функции  $\Psi_0$  однозначно сопоставляется волновая функция в момент времени  $t$  по формуле

$$\Psi(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}\Psi_0,$$

где  $\hat{H}$  — гамильтониан системы; следовательно, операторы плотности для чистых состояний в разные моменты времени связаны соотношением

$$|\Psi(t)\rangle\langle\Psi(t)| = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}|\Psi_0\rangle\langle\Psi_0|e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t},$$

которое обобщается и на смешанные состояния:

$$\hat{\rho}(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}\hat{\rho}_0e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}.$$

Наблюдаемым величинам (координатам и импульсам частиц в текущий момент времени и т.д.) сопоставляются не зависящие от  $t$  операторы  $\hat{A}$ ; при этом среднее значение наблюдаемой  $\hat{A}$  в момент  $t$  равно

$$\langle A \rangle_t = Tr \hat{A} \hat{\rho}(t) = Tr(\hat{A} e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} \hat{\rho}_0 e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}).$$

Однако можно задавать состояние квантовой системы и по-другому — оператором плотности  $\hat{\rho}_0$  в начальный момент времени. Тогда, если сопоставить наблюдаемой величине зависящий от времени оператор

$$\hat{A}(t) = e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}\hat{A}e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t},$$

то окажется, что

$$Tr \hat{A}(t) \hat{\rho}_0 = Tr(e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}\hat{A}e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}\hat{\rho}_0)Tr(\hat{A}e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}\hat{\rho}_0e^{\frac{i}{\hbar}\hat{H}t}) = \langle A \rangle_t.$$

Таблица II.3: t2-3! Аналог шредингеровского и гейзенберговского представлений в классической статистической механике.

”Шредингеровское” представление	”Гейзенберговское” представление
Элементарное событие описывается координатами и импульсами частиц в текущий момент времени $(P, Q)$	Элементарное событие описывается координатами и импульсами частиц в начальный момент времени $(P_0, Q_0)$
<p>Плотность распределения вероятности для координат и импульсов в текущий момент времени зависит от времени: <math>\rho_t(P, Q)</math>. Уравнение на <math>\rho_t</math> имеет вид</p> $\frac{\partial \rho_t}{\partial t} = \{H; \rho_t\},$ <p>где скобка Пуассона двух функций по определению равна</p> $\{A; B\}(P, Q) = \sum_i \left( \frac{\partial A}{\partial Q_i} \frac{\partial B}{\partial P_i} - \frac{\partial A}{\partial P_i} \frac{\partial B}{\partial Q_i} \right)$	<p>Плотность распределения вероятности для координат и импульсов в начальный момент времени не зависит от времени: <math>\rho_0(P_0, Q_0)</math>.</p>
Наблюдаемые величины ”в текущий момент времени” (например, координата частицы в момент $t$ ) являются не зависящими от $t$ функциями $A(P, Q)$	<p>Наблюдаемые величины ”в текущий момент времени” (например, координата частицы в момент <math>t</math>) зависят от <math>t</math> как <math>A(t, P_0, Q_0) = A(P(t, P_0, Q_0), Q(t, P_0, Q_0))</math>, где <math>(P(t, P_0, Q_0), Q(t, P_0, Q_0))</math> — запись импульсов и координат частиц в момент <math>t</math> через начальные координаты и импульсы. Эти функции являются решением задачи Коши для системы Гамильтона</p> $\dot{P}_i(t) = -\frac{\partial H(P(t), Q(t))}{\partial Q_i}; \quad \dot{Q}_i(t) = \frac{\partial H(P(t), Q(t))}{\partial P_i}$ <p>при начальном условии <math>(P_0, Q_0)</math>. Уравнение на <math>A</math> имеет вид</p> $\frac{\partial A}{\partial t} = \{A; H\}.$
Среднее значение наблюдаемой величины $A$ в момент $t$	Среднее значение наблюдаемой величины $A$ в момент $t$
$\langle A \rangle_t = \int dP dQ \rho_t(P, Q) A(P, Q).$	$\langle A \rangle_t = \int dP_0 dQ_0 \rho_0(P_0, Q_0) A(P(t, P_0, Q_0), Q(t, P_0, Q_0)).$

Такое представление состояний и наблюдаемых величин называется гейзенберговским.

Обсудим теперь аналог шредингеровского и гейзенберговского представлений в классической статистической механике (таблица II.3—т2-3).

В гейзенберговском подходе элементарное событие характеризуется координатами и импульсами частиц в начальный момент времени  $(P_0, Q_0)$ . Следовательно, все случайные (наблюдаемые) величины выражаются как функции *начальных* координат и импульсов; плотность вероятности также зависит от  $(P_0, Q_0)$  и *во все моменты времени одна и та же*.

В шредингеровском подходе элементарное событие характеризуется координатами и импульсами частиц  $(P, Q)$  в момент времени  $t$ . Все случайные (наблюдаемые) величины выражаются как функции координат и импульсов  $(P, Q)$ ; плотность вероятности также зависит от координат и импульсов частиц в момент  $t$ ; она *от времени зависит*.

Как известно, в классической детерминистической механике импульсы и координаты частиц в момент  $t$   $P(t)$  и  $Q(t)$  определяются из системы Гамильтона

$$\dot{P}_i(t) = -\frac{\partial H(P(t), Q(t))}{\partial Q_i}; \quad \dot{Q}_i(t) = \frac{\partial H(P(t), Q(t))}{\partial P_i} \quad [qc5] \quad (II.1.8)$$

( $H$  — функция Гамильтона) и начальных условий. Обозначим через  $(P(t, P_0, Q_0); Q(t, P_0, Q_0))$  решение системы (II.1.8—qc5), удовлетворяющее начальному условию  $(P_0, Q_0)$ .

В гейзенберговском подходе наблюдаемая величина  $A(P, Q)$  в момент  $t$  выражается через начальные данные как

$$A(P(t, P_0, Q_0), Q(t, P_0, Q_0)),$$

а ее среднее значение равно

$$\langle A(P, Q) \rangle_t = \int dP_0 dQ_0 \rho_0(P_0, Q_0) A(P(t, P_0, Q_0), Q(t, P_0, Q_0)). \quad [qc6] \quad (II.1.9)$$

В шредингеровском подходе

$$\langle A(P, Q) \rangle_t = \int dP dQ A(P, Q) \rho_t(P, Q). \quad [qc7] \quad (II.1.10)$$

• ЗАДАЧА II.4: *зс4!* Из условия равенства средних значений в шредингеровском и гейзенберговском подходах получить уравнение Лиувилля для функции  $\rho_t(P, Q)$ .

□ РЕШЕНИЕ : Рассчитаем производную по времени от среднего значения  $A$  двумя способами. Дифференцируя формулу шредингеровского представления (II.1.10—qc7), получим

$$\frac{d}{dt} \langle A \rangle_t = \int dP dQ A(P, Q) \frac{\partial}{\partial t} \rho_t(P, Q). \quad [qc8] \quad (II.1.11)$$

Но можно воспользоваться и формулой гейзенберговского представления (II.1.9—qc6). Тогда

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle A \rangle_t &= \int dP_0 dQ_0 \rho_0(P_0, Q_0) \frac{\partial}{\partial t} A(P(t, P_0, Q_0), Q(t, P_0, Q_0)) = \int dP_0 dQ_0 \rho_0(P_0, Q_0) \sum_i \left[ \frac{\partial A(P, Q)}{\partial P_i} \dot{P}_i + \frac{\partial A(P, Q)}{\partial Q_i} \dot{Q}_i \right] \\ &= \int dP_0 dQ_0 \rho_0(P_0, Q_0) \sum_i \left[ -\frac{\partial A(P, Q)}{\partial P_i} \frac{\partial H(P, Q)}{\partial Q_i} + \frac{\partial A(P, Q)}{\partial Q_i} \frac{\partial H(P, Q)}{\partial P_i} \right] = \langle \{A; H\} \rangle. \end{aligned}$$

Здесь использованы правило дифференцирования сложной функции и система Гамильтона (II.1.8—qc5). Вновь воспользуемся формулой шредингеровского представления (II.1.10—qc7) и проинтегрируем по частям:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle A \rangle_t &= \langle \{A; H\} \rangle = \int dP dQ \rho_t(P, Q) \sum_i \left[ -\frac{\partial A(P, Q)}{\partial P_i} \frac{\partial H(P, Q)}{\partial Q_i} + \frac{\partial A(P, Q)}{\partial Q_i} \frac{\partial H(P, Q)}{\partial P_i} \right] = \\ &= \int dP dQ A(P, Q) \sum_i \frac{\partial}{\partial P_i} \left[ \rho_t(P, Q) \frac{\partial H(P, Q)}{\partial Q_i} \right] - \int dP dQ A(P, Q) \sum_i \frac{\partial}{\partial Q_i} \left[ \rho_t(P, Q) \frac{\partial H(P, Q)}{\partial P_i} \right] = \quad [qc10] \quad (II.1.12) \\ &= \int dP dQ A(P, Q) \sum_i \left( \frac{\partial}{\partial P_i} \left[ \rho_t(P, Q) \frac{\partial H(P, Q)}{\partial Q_i} \right] - \frac{\partial}{\partial Q_i} \left[ \rho_t(P, Q) \frac{\partial H(P, Q)}{\partial P_i} \right] \right). \end{aligned}$$

Формулы (II.1.11—qc8) и (II.1.12—qc10) получены для одной и той же физической величины — производной по времени от среднего значения  $A$ . Следовательно, они должны совпадать при любых функциях  $A$ . Отсюда

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho_t(P, Q) &= \sum_i \left( \frac{\partial}{\partial P_i} \left[ \rho_t(P, Q) \frac{\partial H(P, Q)}{\partial Q_i} \right] - \frac{\partial}{\partial Q_i} \left[ \rho_t(P, Q) \frac{\partial H(P, Q)}{\partial P_i} \right] \right) = \\ &= \sum_i \left( \frac{\partial \rho_t(P, Q)}{\partial P_i} \frac{\partial H(P, Q)}{\partial Q_i} - \frac{\partial \rho_t(P, Q)}{\partial Q_i} \frac{\partial H(P, Q)}{\partial P_i} \right) = \{H; \rho_t\}. \end{aligned}$$

Получено уравнение Лиувилля.

В равновесной статистической физике часто рассматриваются функции плотности распределения вероятности, зависящие только от гамильтониана системы, и операторы плотности, зависящие только от гамильтониана. Замечательное свойство таких функций и операторов плотности является их независимость от времени.

• ЗАДАЧА II.5: *zqs5! Показать, что функция  $\rho(P, Q) = f(H(P, Q))$  удовлетворяет уравнению Лиувилля.*

□ РЕШЕНИЕ : Имеем:

$$\{H; \rho\} = \frac{\partial f(H(P, Q))}{\partial P_i} \frac{\partial H(P, Q)}{\partial Q_i} - \frac{\partial f(H(P, Q))}{\partial Q_i} \frac{\partial H(P, Q)}{\partial P_i} =$$

$$f'(H(P, Q)) \frac{\partial H(P, Q)}{\partial P_i} \frac{\partial H(P, Q)}{\partial Q_i} - f'(H(P, Q)) \frac{\partial H(P, Q)}{\partial Q_i} \frac{\partial H(P, Q)}{\partial P_i} = 0;$$

поэтому уравнение Лиувилля выполнено.

• ЗАДАЧА II.6: *zqs6! Показать, что оператор плотности  $\hat{\rho} = F(\hat{H})$  удовлетворяет уравнению эволюции  $i\hbar \frac{d}{dt} \hat{\rho} = [\hat{H}; \hat{\rho}]$ .*

□ РЕШЕНИЕ : Запишем  $\rho_{nm}$ ; в качестве базисных функций  $\varphi_i$  выберем собственные функции гамильтониана

$$\hat{H}|\varphi_i\rangle = E_i|\varphi_i\rangle.$$

Тогда для любой функции  $F(\hat{H})$  получим:

$$F(\hat{H})|\varphi_i\rangle = F(E_i)|\varphi_i\rangle.$$

Следовательно, матрица плотности  $\rho_{nm}$  и гамильтониан в рассматриваемом представлении диагональны:

$$\rho_{nm} = \langle \varphi_n | \hat{\rho} | \varphi_m \rangle = F(E_m) \langle \varphi_n | \varphi_m \rangle = F(E_m) \delta_{nm};$$

$$H_{nm} = \langle \varphi_n | \hat{H} | \varphi_m \rangle = E_m \langle \varphi_n | \varphi_m \rangle = E_m \delta_{nm}.$$

Диагональные же матрицы друг с другом коммутируют, поэтому уравнение эволюции выполнено.

△ Конец семинара 10

• Возможное задание на дом: не предусмотрено.

△ Начало семинара 11

## §2 Проблема статистического обоснования равновесной термодинамики. Каноническое распределение

### 2.1 Основные предположения равновесной статистической физики систем большого числа частиц

Установление соответствия между термодинамикой и статистической физикой является непростой задачей, поскольку понятийный аппарат теорий различен.

Состояния классических механических систем задаются наборами координат и импульсов частиц либо плотностью распределения вероятности по координатам и импульсам; состояние квантовых систем – волновыми функциями либо операторами плотности. В то же время, состояние термодинамической газовой системы задается всего тремя параметрами – энергией, объемом и числом частиц. Термодинамические понятия эмпирической температуры, абсолютной температуры, энтропии и химического потенциала в механике

отсутствуют вообще. Представляется удивительным, что один и тот же объект можно исследовать с точки зрения как механики, так и термодинамики – таких разных физических теорий!

При внимательном рассмотрении оказывается, что предметы исследования статистической механики и термодинамики все-таки разные: статистическая механика, описанная в предыдущем параграфе, изучает системы  $N$  частиц *при фиксированном*  $N$  – термодинамика же исследует эту же систему *при*  $N \rightarrow \infty$ . Чтобы описать макроскопическую систему в терминах статистической механики, требуется:

- (а) *при каждом*  $N$  задать гамильтониан  $N$ -частичной системы  $H_N$ : поскольку речь идет о пределе  $N \rightarrow \infty$ , ограничиваться одним значением  $N$  нельзя;
- (б) *при каждом*  $N$  задать состояние системы: функцию плотности распределения вероятности  $\rho_N$  в классическом случае или оператор плотности  $\hat{\rho}_N$  в квантовом;
- (в) исследовать поведение различных физических величин при больших  $N$  с помощью методов статистической механики.

При этом только пункт (в) исследования макроскопической системы осуществляется на основе механики; пункты (а) и особенно (б) выходят за рамки этих уравнений механики. Именно в этом и заключается содержание тезиса о несводимости термодинамики к механике: для статистического обоснования термодинамики, помимо законов механики, используются и дополнительные предположения на зависимость гамильтониана системы от  $N$  и на зависимость состояния системы от  $N$ .

Обсудим теперь основные предположения статистической физики систем большого числа частиц на примере газовой системы из  $N$  частиц в объеме  $V$ .

Основное предположение на зависимость от  $N$  классического гамильтониана  $H_N(P, Q)$ , зависящего от импульсов  $P = (\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)$  и координат  $Q = (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$  частиц, имеет следующий вид. Вводится величина, называемая классической плотностью числа состояний

$$\Omega(\mathcal{E}|V, N) = \int dP dQ \delta(\mathcal{E} - H_{NV}(P, Q)), \quad [x - 1] \quad (II.2.1)$$

где  $dP dQ = d\mathbf{p}_1 \dots d\mathbf{p}_N d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N$ .

Геометрический смысл этой величины заключается в следующем (рис. II.2—fh2-1). Рассмотрим две поверхности в фазовом пространстве:  $H(P, Q) = \mathcal{E}$  и  $H(P, Q) = \mathcal{E} - \delta\mathcal{E}$ . Тогда объем, заключенный между ними, будет при малых  $\mathcal{E}$  равен  $\Omega(\mathcal{E}|V, N)\delta\mathcal{E}$ .

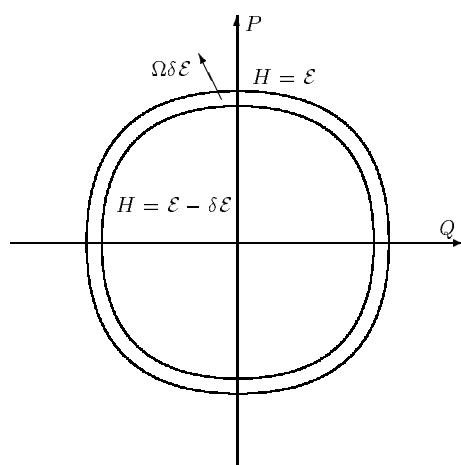


Рисунок II.2: fh2-1 ! Геометрический смысл плотности числа состояний.

**▲ СФ-1** : При условиях

$$N \rightarrow \infty, \quad \mathcal{E}/N = \varepsilon = const; \quad V/N = v = const \quad [x - 2] \quad (II.2.2)$$

плотность состояний ведет себя как

$$\Omega(\mathcal{E}|V, N) \sim N! e^{Ns(\varepsilon, v)}, \quad [x-3] \quad (II.2.3)$$

где  $s(\varepsilon, v)$  – некоторая не зависящая от  $N$  функция удельной внутренней энергии и удельного объема.

Будем называть функцию  $s(\varepsilon, v)$   $s$ -функцией, а функцию

$$S(\mathcal{E}, V, N) \equiv N s\left(\frac{\mathcal{E}}{N}, \frac{V}{N}\right)$$

$S$ -функцией. Взаимосвязь этих функций с термодинамической удельной энтропией  $s_{TD}(\varepsilon, v)$  будет установлена ниже.

Формула (II.2.3—х-3) дана без учета предэкспоненциального множителя, поэтому ее правильнее записывать как

$$\frac{1}{N} \ln \frac{\Omega(\mathcal{E}|V, N)}{N!} \rightarrow s(\varepsilon, v).$$

при условиях (II.2.2—х-2).

Нетрудно показать, что предположение (II.2.3—х-3) действительно выполняется для некоторых простейших моделей (например, для идеального газа<sup>34</sup>); в общем же случае соотношение (II.2.3—х-3) является лишь правдоподобной гипотезой. Обоснование формулы (II.2.3—х-3) для как можно большего класса моделей – важное направление развития статистической физики.

• ЗАДАЧА II.7 НА ДОМ:  $z q c 7!$  Рассчитать  $\Omega(\mathcal{E}|V, N)$  для классического идеального газа, с гамильтонианом

$$H = \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m} + \dots + \frac{\mathbf{p}_N^2}{2m}, \quad \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N \in V.$$

Показать, что предположение (II.2.3—х-3) действительно выполнено. Найти  $s(\varepsilon, v)$ .

▲ ОТВЕТ :

$$\Omega(\mathcal{E}|V, N) = \mathcal{E}^{3N/2-1} V^N \frac{(2\pi m)^{3N/2}}{\Gamma(3N/2)}; \quad s(\varepsilon, v) = \bar{s}_0 + \ln v + \frac{3}{2} \ln \varepsilon, \quad \bar{s}_0 = \frac{3}{2} \ln(3\pi m) - \frac{5}{2}.$$

□ УКАЗАНИЕ К РЕШЕНИЮ : Для расчета

$$\Omega(\mathcal{E}|V, N) = \int d\mathbf{p}_1 \dots d\mathbf{p}_N d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \delta\left(\mathcal{E} - \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m} - \dots - \frac{\mathbf{p}_N^2}{2m}\right) \quad [q c 10 a] \quad (II.2.4)$$

предварительно вычислите вспомогательный интеграл<sup>35</sup>

$$I_k = \int dx_1 \dots dx_k \delta(1 - x_1^2 - \dots - x_k^2). \quad [q c 10 b] \quad (II.2.5)$$

Для этого рассмотрите тождество

$$\pi^{k/2} = \int dz_1 \dots dz_k e^{-z_1^2 - \dots - z_k^2} = \int dz_1 \dots dz_k d a e^{-a} \delta(a - z_1^2 - \dots - z_k^2),$$

проведите замену  $z_i = \sqrt{a} x_i$ , воспользуйтесь свойством дельта-функции  $\delta(a\xi) = \frac{1}{a} \delta(\xi)$  и получите формулу

$$\pi^{k/2} = \int_0^\infty d a a^{k/2} e^{-a} \int dx_1 \dots dx_k \delta(a[1 - x_1^2 - \dots - x_k^2]) = I_k \int_0^\infty d a a^{k/2-1} e^{-a}.$$

Вспомните, что

$$\Gamma(k/2) = \int_0^\infty d a a^{k/2-1} e^{-a},$$

<sup>34</sup>Некоторые другие модели рассмотрены в [I2003](глава 2, параграф 2.2)

<sup>35</sup>Более подробно детали выкладок описаны в [I2003](приложение А, параграфы А.3, А.4)

получите, что

$$I_k = \frac{\pi^{k/2}}{\Gamma(k/2)}.$$

Интеграл (II.2.4—qc10a) сведите к (II.2.5—qc10b) заменой  $\mathbf{p}_i = \sqrt{2m\mathcal{E}}\mathbf{y}_i$  и использованием свойств дельта-функции.

Для исследования поведения  $\Omega$  при  $N \rightarrow \infty$  и условиях (II.2.2—x-2) выведите формулу Стирлинга для  $K!$ :

$$K! = \Gamma(K+1) \sim \left(\frac{K}{e}\right)^K \sqrt{2\pi K}. \quad [qc10c] \quad (II.2.6)$$

Для этого представьте  $K!$  в виде

$$K! = \int_0^\infty da a^K e^{-a}$$

и рассмотрите замену  $a = K + \sqrt{K}\xi$ . Тогда

$$K! = \int_{-\sqrt{K}}^\infty d\xi \sqrt{K} K^K e^{-K} e^{K \ln(1 + \frac{\xi}{\sqrt{K}}) - \sqrt{K}\xi}.$$

Используя формулу  $\ln(1+x) \simeq x - \frac{x^2}{2}$ , получите (II.2.6—qc10c). Отсюда нетрудно получить (II.2.3—x-3).

Предположение на зависимость  $N$ -частичной функции плотности распределения вероятности от  $N$  состоит из двух частей. Прежде всего, рассматриваются только состояния, удовлетворяющие *постулату равновероятности*, в соответствии с которым "все микросостояния с одинаковой энергией равновероятны".

**▲ СФ-2а**: Плотность вероятности является однозначной функцией гамильтониана при каждом  $N$ :

$$\rho_N(P, Q) = f_N(H_{NV}(P, Q)). \quad [a1] \quad (II.2.7)$$

Как показано в задаче II.5—zqc5, плотность вероятности (II.2.7—a1) удовлетворяет уравнению Лиувилля, и, таким образом, распределение (II.2.7—a1) уравнениям механики не противоречит.

Соотношение (II.2.7—a1) задает плотность вероятности при каждом *фиксированном*  $N$ . Но нужно еще наложить дополнительное предположение – на зависимость функции  $f_N(\mathcal{E})$  от  $N$  при  $N \rightarrow \infty$  и условиях (II.2.2—x-2). И это предположение заключается в следующем.

**▲ СФ-2б**: Без учета предэкспоненты

$$f_N(\mathcal{E}) \sim \text{const} \exp[N\Phi(\varepsilon)], \quad \varepsilon = \mathcal{E}/N, \quad [a2] \quad (II.2.8)$$

где  $\Phi(\varepsilon)$  – некоторая не зависящая от  $N$  функция.

**■ ПРИМЕР 1**: Пусть  $\Phi(\varepsilon)$  – линейная функция:  $\Phi(\varepsilon) = -\beta\varepsilon$ . Тогда формула (II.2.8—a2) принимает вид

$$f_N(\mathcal{E}) \sim \exp[-\beta\mathcal{E}],$$

и

$$\rho_N(P, Q) = \text{const} \exp[-\beta H_{NV}(P, Q)]. \quad [a3] \quad (II.2.9)$$

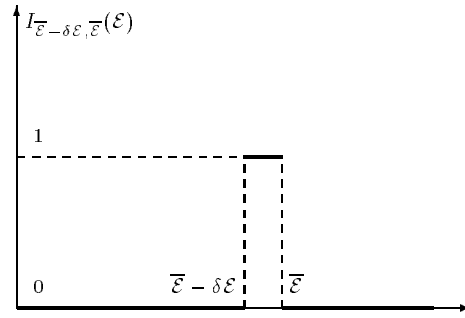
Распределение (II.2.9—a3) называется *классическим каноническим распределением Гиббса*.

**■ ПРИМЕР 2**: Выберем функцию  $\Phi(\varepsilon)$  равной нулю в интервале  $(\bar{\varepsilon} - \delta\varepsilon, \bar{\varepsilon})$  и  $-\infty$  вне этого интервала, то формула (II.2.8—a2) примет вид

$$f_N(\mathcal{E}) = \text{const} I_{N\bar{\varepsilon} - N\delta\varepsilon, N\bar{\varepsilon}}(\mathcal{E}),$$

где через  $I_{\bar{\varepsilon} - \delta\varepsilon, \bar{\varepsilon}}$  обозначена функция, равная единице в интервале  $(\bar{\varepsilon} - \delta\varepsilon, \bar{\varepsilon})$  и нулю вне этого интервала (рис. II.3—fh2-2):

$$I_{\bar{\varepsilon} - \delta\varepsilon, \bar{\varepsilon}}(\varepsilon) = \begin{cases} 1, & \varepsilon \in (\bar{\varepsilon} - \delta\varepsilon, \bar{\varepsilon}), \\ 0, & \varepsilon \notin (\bar{\varepsilon} - \delta\varepsilon, \bar{\varepsilon}), \end{cases}$$

Рисунок П.3: fh2-2 ! График функции  $I$ .

а

$$\rho_N(P, Q) = \text{const} I_{N\bar{\mathcal{E}}-N\delta\mathcal{E}, N\bar{\mathcal{E}}}(H_{NV}(P, Q)) = \begin{cases} \text{const}, & H_{NV}(P, Q) \in (\bar{\mathcal{E}} - \delta\mathcal{E}, \bar{\mathcal{E}}), \\ 0, & H_{NV}(P, Q) \notin (\bar{\mathcal{E}} - \delta\mathcal{E}, \bar{\mathcal{E}}), \end{cases} \quad [a4] \quad (II.2.10)$$

■ **ПРИМЕР 3**: В случае, если интервал  $\delta\mathcal{E}$  стремится к нулю, распределение (II.2.10—а4) переходит в дельта-функцию

$$\rho_N(P, Q) = \text{const} \delta(N\bar{\mathcal{E}} - H_{NV}(P, Q)). \quad [a5] \quad (II.2.11)$$

Распределение (II.2.11—а5) называется *классическим микроканоническим распределением Гиббса*.

Микроканоническое распределение, отвечающее случаю заданной полной энергии системы, и каноническое распределение, выполняющееся, как показано ниже, для систем, обменивающихся теплом с большим термостатом, играют важную роль в равновесной статистической физике.<sup>36</sup>

Предположения, аналогичные СФ-1, СФ-2а, СФ-2б, накладываются на гамильтониан и состояния и в квантовой статистической физике систем большого числа частиц. Однако в квантовом случае следует учесть, что спектр гамильтониана дискретен, и может не оказаться состояний, имеющих точно энергию  $\mathcal{E}$ . Поэтому вместо плотности числа состояния  $\Omega(\mathcal{E}|V, N)$  (II.2.1—х-1) рассматривается статистический вес, определяющийся как

$$\Gamma(\mathcal{E} - \delta\mathcal{E}, \mathcal{E}|V, N) = \text{Tr} I_{\mathcal{E}-\delta\mathcal{E}, \mathcal{E}}(\hat{H}_{VN}) = \sum_n I_{\mathcal{E}-\delta\mathcal{E}, \mathcal{E}}(E_n), \quad [x-5] \quad (II.2.12)$$

где  $\hat{H}_{VN}$  – квантовый гамильтониан системы,  $E_n$  – его собственные значения (“уровни энергии”). Статистический вес (II.2.12—х-5) имеет смысл числа уровней энергии в интервале  $(\mathcal{E} - \delta\mathcal{E}, \mathcal{E})$ . Основное предположение на квантовый гамильтониан системы при  $N \rightarrow \infty$  выглядит следующим образом.

▲ **СФ-1'**: При условиях (II.2.2—х-2)

$$\Gamma(\mathcal{E} - \delta\mathcal{E}, \mathcal{E}|V, N) \sim e^{Ns(\varepsilon, v)}. \quad [x-6] \quad (II.2.13)$$

Можно показать, что формулы (II.2.3—х-3) и (II.2.13—х-6) согласуются друг с другом. Действительно, при определенных условиях (в квазиклассическом приближении) квантовые системы можно описывать в терминах классической механики. Применяя к формуле (II.2.12—х-5) квазиклассические методы, можно исследовать связь квантового и классического статистического веса, получив из формулы (II.2.13—х-6) формулу (II.2.3—х-3). Соответствующие вопросы рассмотрены ниже.

<sup>36</sup>Ограничиваться только микроканоническим и каноническим распределениями нельзя. Действительно, рассмотрим систему, состоящую из двух подсистем (рис.П.1—fh1), обменивающихся теплом друг с другом. Если предположить, что состояние всей системы задается микроканоническим распределением Гиббса, то состояние каждой из подсистем, как показано ниже, будет задаваться не микроканоническим и не каноническим распределением, а распределением (II.2.8—а2) более общего вида. В то же время, предположение (II.2.8—а2) является внутренне согласованным.



Предположение на зависимость оператора плотности  $N$ -частичной системы от  $N$  также состоит из двух частей. Квантовый постулат равновероятности заключается в следующем.

**▲ СФ-2а’**: Оператор плотности является однозначной функцией гамильтониана

$$\hat{\rho}_N = f_N(\hat{H}_{NV}). \quad [a6] \quad (II.2.14)$$

Из задачи II.6—zqс6 вытекает, что не зависящая от времени оператор плотности (II.2.14—а6) удовлетворяет уравнению эволюции.

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: В матричном виде в базисе из собственных функций гамильтониана

$$\hat{H}|\varphi_n\rangle = E_n|\varphi_n\rangle$$

матрица плотности (II.2.14—а6) имеет диагональный вид <sup>37</sup>

$$\rho_{nm} = f(E_n)\delta_{nm}.$$

Диагональный элемент матрицы плотности  $\rho_{nn} = w_n$  является вероятностью обнаружить систему в состоянии  $\varphi_n$ . Недиagonalные элементы матрицы плотности оказываются равны нулю.

Предположение на функцию  $f_N(\mathcal{E})$ , как и в классическом случае, записывается так:

**▲ СФ-2b’**: При условиях (II.2.2—х-2)

$$f_N(\mathcal{E}) \sim \text{const} \exp[N\Phi(\varepsilon)], \quad \varepsilon = \mathcal{E}/N,$$

**■ ПРИМЕР 1**: Пусть  $\Phi(\varepsilon) = -\beta\varepsilon$ . Тогда

$$\hat{\rho} = \text{const} \exp[-\beta\hat{H}],$$

Получено квантовое каноническое распределение Гиббса, <sup>38</sup> которое в матричном виде записывается как

$$\rho_{nm} = \text{const} e^{-\beta E_n} \delta_{nm}. \quad [a6y] \quad (II.2.15)$$

**■ ПРИМЕР 2**: При

$$\Phi(\varepsilon) = \begin{cases} 0, & \varepsilon \in (\bar{\varepsilon} - \delta\varepsilon, \bar{\varepsilon}) \\ -\infty, & \varepsilon \notin (\bar{\varepsilon} - \delta\varepsilon, \bar{\varepsilon}) \end{cases}$$

получим квантовое микроканоническое распределение Гиббса, имеющее вид

$$\hat{\rho} = \text{const} I_{N\bar{\varepsilon}-N\delta\varepsilon, N\bar{\varepsilon}}(\hat{H}),$$

или в матричном виде

$$\rho_{nm} = \text{const} I_{N\bar{\varepsilon}-N\delta\varepsilon, N\bar{\varepsilon}}(E_n).$$

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: Предельный случай – распределение (II.2.11—а5) – на квантовый случай обобщить нельзя, так как может не оказаться уровней энергии со значением  $N\bar{\varepsilon}$ .

Рассмотренные предположения квантовой и классической статистической физики систем большого числа частиц сведены в таблицу II.4—t2-4

<sup>37</sup>Здесь и далее аргументы  $N, V$  для краткости опускаются везде, где не исследуется предельный переход (II.2.2—х-2).

<sup>38</sup>Часто квантовое каноническое распределение записывают в виде  $w_n = \text{const} e^{-\beta E_n}$  ("вероятность обнаружить систему в  $n$ -м состоянии равна  $\text{const} e^{-\beta E_n}$ "). Такое определение канонического распределения неполно, так как задаются лишь диагональные элементы матрицы плотности, в то время как про остальные ничего не сказано. Следует дополнять подобные определения свойством  $\rho_{nm} = 0, n \neq m$  или указанием на диагональность матрицы плотности в той или иной форме. Поэтому здесь и принята запись канонического распределения в виде (II.2.15—а6у). Аналогичное замечание справедливо и для других квантовых распределений.

Таблица П.4: t2-4! Основные предположения квантовой и классической статистической физики систем большого числа частиц

		Классическая статистическая физика	Квантовая статистическая физика
Предположение на гамильтониан		При $N \rightarrow \infty, \frac{\mathcal{E}}{N} = \varepsilon = const, \frac{V}{N} = v = const$	
		<div>для величины</div> $\Omega(\mathcal{E} V, N) = \int dP dQ \delta(\mathcal{E} - H_{NV}(P, Q))$ <div>без учета предэкспоненты справедливо свойство</div> $\Omega(\mathcal{E} V, N) \sim N! e^{Ns(\varepsilon, v)}.$	<div>для величины</div> $\Gamma(\mathcal{E} - \delta\mathcal{E}, \mathcal{E} V, N) = \sum_n I_{\mathcal{E} - \delta\mathcal{E}, \mathcal{E}}(E_n),$ <div>где <math>E_n</math> — собственные значения гамильтониана,</div> $I_{\mathcal{E} - \delta\mathcal{E}, \mathcal{E}}(E_n) = \begin{cases} 1, E_n \in (\mathcal{E} - \delta\mathcal{E}, \mathcal{E}), \\ 0, E_n \notin (\mathcal{E} - \delta\mathcal{E}, \mathcal{E}). \end{cases}$ <div>без учета предэкспоненты справедливо свойство</div> $\Gamma(\mathcal{E} - \delta\mathcal{E}, \mathcal{E} V, N) \sim e^{Ns(\varepsilon, v)}.$
Предположения на состояние	Постулат равновероятности	<div>Плотность вероятности — однозначная функция гамильтониана</div> $\rho_N(P, Q) = f_N(H_{NV}(P, Q)).$	<div>Оператор плотности — однозначная функция гамильтониана</div> $\hat{\rho}_N = f_N(\hat{H}_{NV}).$
	Свойство $f_N$ при $N \rightarrow \infty$	<div>При <math>N \rightarrow \infty</math> без учета предэкспоненты</div> $f_N(\mathcal{E}) \sim const \exp[N\Phi(\varepsilon)], \quad \varepsilon = \mathcal{E}/N.$	

## 2.2 О статистическом обосновании принципа максимума энтропии при условии постоянства энергии.

Рассмотрим теперь простейшие примеры решения задач методами равновесной статистической физики. На этих примерах исследуем соответствие понятий статистической физики систем большого числа частиц и термодинамики.

Прежде всего, отметим, что понятия внутренней энергии в термодинамике и в статистической механике имеют разные смыслы. В термодинамике внутренняя энергия является однозначной функцией термодинамического состояния – величиной детерминированной. В статистической механике  $N$  частиц во всех рассмотренных случаях, кроме микроканонического распределения (II.2.11—а5), внутренняя энергия является величиной случайной. И даже если состояние системы описывается микроканоническим распределением, внутренняя энергия любой подсистемы является случайной величиной, в то время как в термодинамике внутренняя энергия любой из подсистем детерминирована.

Важной задачей статистической физики систем большого числа частиц является разрешение указанного противоречия статистической механики и термодинамики.

Ниже на конкретных примерах показывается, что флуктуации внутренней энергии при  $N \rightarrow \infty$  оказываются порядка  $\sqrt{N}$ , в то время как сама внутренняя энергия порядка  $N$ . Следовательно, относительная флуктуация внутренней энергии порядка  $1/\sqrt{N}$ , и ей можно пренебречь при  $N \rightarrow \infty$ . Можно сказать, что при больших  $N$  внутренняя энергия из случайной величины превращается в детерминированную.

Рассматриваемые примеры подтверждают в частных случаях<sup>39</sup> принцип максимума суммы  $S$ -функций при условии постоянства внутренней энергии. Этих примеров оказывается достаточно для отождествления  $s$ -функции и удельной энтропии. Для других задач принцип максимума энтропии может быть проверен по аналогии.

### 2.2.1 Две газовые системы, обменивающиеся теплом

Рассмотрим систему, состоящую из двух газовых подсистем (рис. II.4—fh2-2a) из  $N$  и  $N'$  частиц в объемах  $V$  и  $V'$ . Обозначим через  $(P, Q) = (\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$  импульсы и координаты частиц первой подсистемы, через  $(P', Q') = (\mathbf{p}'_1, \dots, \mathbf{p}'_{N'}, \mathbf{r}'_1, \dots, \mathbf{r}'_{N'})$  – импульсы и координаты частиц второй подсистемы. Состояние составной системы задается функцией плотности распределения вероятности  $\rho_0(P, P', Q, Q')$ .

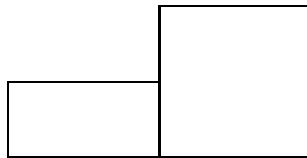


Рисунок II.4: fh2-2a ! Две газовые системы, обменивающиеся теплом.

Если взаимодействием газов друг с другом можно пренебречь, то гамильтониан составной системы представляется в виде суммы гамильтонианов подсистем

$$H_{NV, N'V'}(P, P', Q, Q') = H_{NV}(P, Q) + H_{N'V'}(P', Q'),$$

каждый из которых зависит только от координат и импульсов частиц соответствующей подсистемы.

Для простоты рассмотрим случай, когда состояние составной системы задается микроканоническим распределением (II.2.11—а5), то есть

$$\rho_0(P, P', Q, Q') = \text{const} \delta(\mathcal{E}_0 - H_{NV}(P, Q) - H_{N'V'}(P', Q')). \quad [a13] \quad (II.2.16)$$

Здесь  $\mathcal{E}_0$  – полная энергия составной системы, которая предполагается заданной точно; при этом величины  $N, N', V, V', \mathcal{E}_0$  стремятся к бесконечности таким образом, что их отношения остаются постоянными.

<sup>39</sup>Более сложные примеры, также подтверждающие принцип максимума энтропии при постоянной энергии, рассмотрены в [I2003](глава 2, параграф 2.3)

● ЗАДАЧА II.8: *zqc8! Рассчитать плотность вероятности  $\rho(P, Q)$  для первой подсистемы.*

□ РЕШЕНИЕ : Вспомним формулу (II.1.6—qc3):

$$\rho(P, Q) = \int dP' dQ' \rho_0(P, Q; P', Q').$$

Подставим в нее распределение (II.2.16—a13):

$$\rho(P, Q) = \text{const} \int dP' dQ' \delta(\mathcal{E}_0 - H_{NV}(P, Q) - H_{N'V'}(P', Q')). \quad [a15] \quad (II.2.17)$$

Воспользуемся обозначением (II.2.1—х-1) для второй подсистемы:

$$\Omega'(\mathcal{E}'|V', N') = \int dP' dQ' \delta(\mathcal{E}' - H_{N'V'}(P', Q')).$$

Подставляя вместо  $\mathcal{E}'$  выражение  $\mathcal{E}_0 - H_{NV}(P, Q)$ , приведем формулу (II.2.17—a15) к виду

$$\rho(P, Q) = \text{const} \Omega'(\mathcal{E}_0 - H_{NV}(P, Q)|V', N'). \quad [a16] \quad (II.2.18)$$

▲ ЗАМЕЧАНИЕ : Плотность распределения вероятности для первой подсистемы однозначно определяется гамильтонианом первой подсистемы:

$$\rho(P, Q) = f(H(P, Q)), \quad [a16b] \quad (II.2.19)$$

где

$$f(\mathcal{E}) = \text{const} \Omega'(\mathcal{E}_0 - \mathcal{E}|V', N'). \quad [a16c] \quad (II.2.20)$$

Таким образом, предположение СФ-2а (постулат равновероятности (II.2.7—a1)) выполнено и для первой подсистемы. При этом распределение (II.2.19—a16b) не совпадает ни с микроканоническим, ни с каноническим распределением Гиббса.

▲ ЗАМЕЧАНИЕ : Поскольку по предположению СФ-1 для второй подсистемы

$$\Omega'(\mathcal{E}'|V', N') \sim N'! e^{N' s'(\frac{\mathcal{E}'}{N'}, \frac{V'}{N'})},$$

получаем:

$$f_N(\mathcal{E}) \sim \text{const} \exp[N \times \frac{N'}{N} s'(\frac{\mathcal{E}_0}{N'} - \frac{N}{N'} \varepsilon, v')].$$

Следовательно, утверждение СФ-2b (соотношение (II.2.8—a2)) также справедливо, если положить

$$\Phi(\varepsilon) = \frac{N'}{N} s'(\frac{\mathcal{E}_0}{N'} - \frac{N}{N'} \varepsilon, v').$$

● ЗАДАЧА II.9: *zqc9! Рассчитать  $w(\mathcal{E})$  — плотность вероятности того, что энергия первой подсистемы равна  $\mathcal{E}$ .*

□ РЕШЕНИЕ : Пусть  $A(\mathcal{E})$  — наблюдаемая величина, зависящая только от энергии первой подсистемы (ее гамильтониана):

$$A = A(\mathcal{E}) = A(H(P, Q)).$$

Тогда среднее значение  $\langle A \rangle$  можно рассчитать двумя способами. Используя распределение  $w(\mathcal{E})$  для энергии, запишем:

$$\langle A \rangle = \int d\mathcal{E} A(\mathcal{E}) w(\mathcal{E}). \quad [qc23] \quad (II.2.21)$$

С другой стороны, используя распределение  $\rho(P, Q)$  (II.2.19—a16b) для координат и импульсов, получим:

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \int dP dQ \rho(P, Q) A(H(P, Q)) = \int dP dQ f(H(P, Q)) A(H(P, Q)) = \int dP dQ \int d\mathcal{E} \delta(\mathcal{E} - H(P, Q)) f(\mathcal{E}) A(\mathcal{E}) = \\ &= \int d\mathcal{E} f(\mathcal{E}) A(\mathcal{E}) \int dP dQ \delta(\mathcal{E} - H(P, Q)) = \int d\mathcal{E} f(\mathcal{E}) A(\mathcal{E}) \Omega(\mathcal{E}|V, N). \end{aligned} \quad [qc24] \quad (II.2.22)$$

Выражения (II.2.21—qc23) и (II.2.22—qc24) записаны для одной и той же физической величины — среднего значения  $A$ . Следовательно, они должны совпадать. Это возможно только при

$$w(\mathcal{E}) = f(\mathcal{E}) \Omega(\mathcal{E}|V, N). \quad [qc25] \quad (II.2.23)$$

Вспомянув формулу (II.2.20—a16c), окончательно получим

$$w(\mathcal{E}) = \text{const} \Omega'(\mathcal{E}_0 - \mathcal{E}|V', N') \Omega(\mathcal{E}|V, N). \quad [qc26] \quad (II.2.24)$$

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: Формулу (II.2.23—qc25) можно интуитивно проинтерпретировать следующим образом:  $f(\mathcal{E})$  пропорциональна вероятности одного микроскопического состояния с энергией  $\mathcal{E}$ ,  $\Omega(\mathcal{E}|V, N)$  — числу таких микроскопических состояний.

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: Из ответа к задаче II.9—zqc9 видно, что внутренняя энергия в статистической физике действительно является случайной величиной, с распределением (II.2.24—qc26), а не детерминированной величиной, как в термодинамике. Таким образом, при фиксированном  $N$  из законов и понятий статистической физики нельзя получить законы и понятия термодинамики — такой переход от статистической физики к термодинамике возможен только в пределе  $N \rightarrow \infty$ . При больших  $N$  распределение для удельной внутренней энергии можно записать как

$$w_N(\varepsilon) \sim \text{const} \exp \left\{ N' s' \left( \frac{\mathcal{E}_0 - N\varepsilon}{N'} \right) + N s(\varepsilon, v) \right\} \quad [qc27] \quad (II.2.25)$$

Распределение (II.2.25—qc27) относится к типу

$$w_N(x) \sim f(x) \exp[NF(x)], \quad N \rightarrow \infty. \quad [x1] \quad (II.2.26)$$

Полезно поэтому исследовать общие свойства распределений (II.2.26—x1) при  $N \rightarrow \infty$ .

## 2.2.2 Свойства функции $e^{NF(x)}$

Исследуем график зависимости  $w(x)$  вида (II.2.26—x1) при больших  $N$  (например,  $N \sim 10^{23}$ ). Понятно, что, если не подбирать масштаб этого графика специально, в тех точках  $x$ , где показатель экспоненты положителен,  $F(x) > 0$ , значение функции (II.2.26—x1) будет порядка  $10^{10^{23}}$ , что с очень хорошей точностью соответствует  $+\infty$  на графике; в тех же точках  $x$ , где  $F(x) < 0$ , значение функции (II.2.26—x1) порядка  $10^{-10^{23}}$  и равно нулю с не меньшей точностью. Тем самым никакого нетривиального графика зависимости (II.2.26—x1) построить не удастся (рис. II.5—fh2-7).

Чтобы избежать появления бесконечно удаленных участков на графике, подберем масштаб графика по оси  $y$  таким образом, чтобы значение функции в точке максимума было порядка единицы. Этого проще всего добиться, разделив функцию (II.2.26—x1) на значение экспоненты в точке максимума, фактически строя вместо графика функции (II.2.26—x1) график другой функции

$$\tilde{y}(x) = \frac{w(x)}{\exp[N \max F(x)]}. \quad [x2] \quad (II.2.27)$$

Пусть  $\bar{x}$  — точка максимума функции  $F(x)$ , который для простоты будем предполагать единственным. Тогда функцию (II.2.27—x2) можно записать также и в виде

$$\tilde{y}(x) = f(x) \exp[N(F(x) - F(\bar{x}))]. \quad [x3] \quad (II.2.28)$$

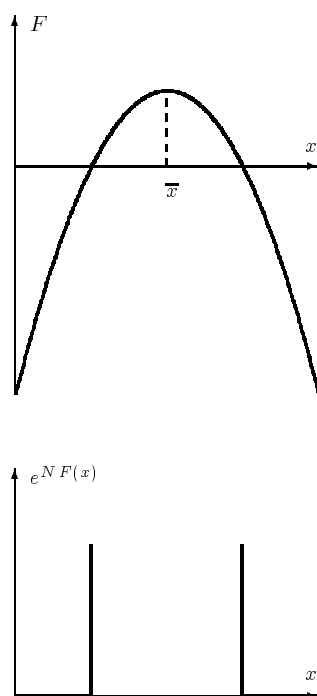


Рисунок II.5: fh2-7 ! Если масштаб выбрать "случайным" образом, график быстро изменяющейся функции (II.2.26—x1) будет состоять из нулевых и бесконечно удаленных участков.

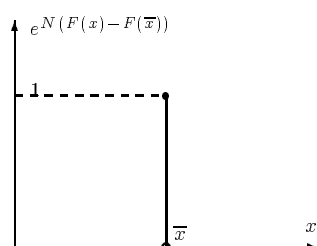


Рисунок II.6: fh2-8 ! Если максимальное значение быстро изменяющейся функции соответствует значению порядка единицы на рисунке, график функции состоит из одной ненулевой точки и нулевых участков.

Далее, заметим, что функция (II.2.28—x3) принимает значение порядка единицы в точке  $x = \bar{x}$  и с хорошей точностью равна нулю при  $x \neq \bar{x}$  — график функции (II.2.28—x3) (рис. II.6—fh2-8) состоит из одной точки  $(\bar{x}, f(\bar{x}))$  и прямой  $y = 0$  (без точки  $x = \bar{x}$ ).

Таким образом, по оси  $x$  масштаб графика также выбран крайне неудачно. Подберем масштаб таким образом, чтобы получить нетривиальный график. Для этого заметим, что функция (II.2.28—x3) порядка единицы, если показатель экспоненты порядка единицы, то есть

$$F(x) - F(\bar{x}) \sim 1/N. \quad [x4] \quad (II.2.29)$$

Таким образом, точки  $x$  и  $\bar{x}$  должны быть достаточно близки. Но при малых  $x - \bar{x}$  разность  $F(x) - F(\bar{x})$  в случае "общего положения" (при отличной от нуля второй производной) пропорциональна  $(x - \bar{x})^2$ , поскольку первые производные функции  $F$  равны нулю. В одномерном случае по формуле Тейлора имеем:

$$F(x) \simeq F(\bar{x}) + \frac{1}{2}F''(\bar{x})(x - \bar{x})^2 + \dots$$

Условие (II.2.29—x4), таким образом, будет выполнено при

$$x - \bar{x} \sim 1/\sqrt{N}.$$

Таким образом, удобно в качестве начала координат выбрать точку  $x = \bar{x}$  и перемасштабировать координату  $x$  в  $\sqrt{N}$  раз, введя новую координату  $\xi$  по формуле

$$x = \bar{x} + \frac{\xi}{\sqrt{N}}. \quad [x5] \quad (II.2.30)$$

Следовательно, функция  $\tilde{y}(x)$  (II.2.28—x3) примет вид

$$\tilde{y} = f\left(\bar{x} + \frac{\xi}{\sqrt{N}}\right) \exp\left[N\left(F\left(\bar{x} + \frac{\xi}{\sqrt{N}}\right) - F(\bar{x})\right)\right] \simeq f(\bar{x})e^{\frac{1}{2}F''(\bar{x})\xi^2}, \quad [x6] \quad (II.2.31)$$

где в случае "общего положения"

$$-\lambda = F''(\bar{x}) < 0. \quad [x7] \quad (II.2.32)$$

Таким образом, при *любой* достаточно гладких функциях  $f(x)$  и  $F(x)$ , если функция  $F$  имеет единственный глобальный максимум с ненулевой второй производной, график функции  $w(x)$  в некотором масштабе будет иметь *гауссовский вид* (рис. II.7—fh2-9)

$$\tilde{y} = \text{const} \exp\left[-\frac{\lambda}{2}\xi^2\right].$$

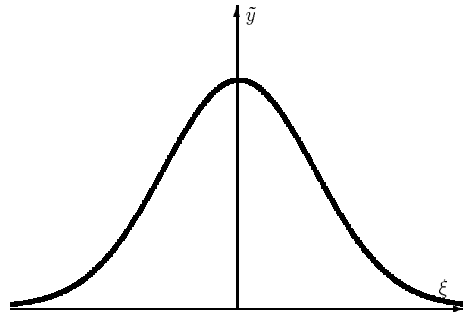


Рисунок II.7: fh2-9 ! При удачном выборе масштаба график функции  $e^{NF(x)}$  имеет гауссовский вид.

Приведенные результаты без изменений обобщаются на многомерный случай.

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: Если функция  $w_N(x)$  (II.2.26—x1) является плотностью вероятности для некоторой случайной величины  $x$ , то при  $N \rightarrow \infty$  данное распределение можно считать гауссовским со средним  $\langle x \rangle \simeq \bar{x}$  и

шириной  $\sqrt{\langle (\Delta x)^2 \rangle} \simeq 1/\sqrt{N}$  вне зависимости от явного вида  $F$ . При  $N \rightarrow \infty$  можно считать, что  $x$  ”превращается” из случайной величины в величину с определенным значением  $\bar{x}$  (”детерминированную величину”), которое определяется из условия максимальности  $F$ :  $F(x) \rightarrow \max$ .

Приведенные идеи используются для расчета интегралов от быстро изменяющихся функций по методу Лапласа<sup>40</sup>. Действительно, пусть требуется рассчитать интеграл

$$\int dx f(x) e^{NF(x)} = e^{NF(\bar{x})} \int dx \tilde{y}. \quad [x7x] \quad (II.2.33)$$

Рассмотрим замену (II.2.30—x5). Ввиду (II.2.31—x6) и свойства  $dx = d\xi/\sqrt{N}$ , без учета множителя  $f(\bar{x})/\sqrt{N}$  получим, что интеграл (II.2.33—x7x) порядка  $e^{NF(\bar{x})}$ :

$$\int dx f(x) e^{NF(x)} \sim e^{N \max F(x)}.$$

### 2.2.3 Об эмпирической температуре в статистической физике

Поскольку распределение вероятности (II.2.25—qc27) относится к типу (II.2.26—x1), к нему применимы все полученные результаты: относительные флуктуации  $\varepsilon$  при  $N \rightarrow \infty$  порядка  $1/\sqrt{N}$ , распределение вероятности при  $N \rightarrow \infty$  переходит в гауссовское, а наивероятнейшее (термодинамическое) значение удельной внутренней энергии  $\bar{\varepsilon}$  определяется из принципа максимума показателя экспоненты. Обозначая

$$S(\mathcal{E}, V, N) = N s\left(\frac{\mathcal{E}}{N}, \frac{V}{N}\right); \quad S'(\mathcal{E}', V', N') = N' s\left(\frac{\mathcal{E}'}{N'}, \frac{V'}{N'}\right),$$

а также  $\mathcal{E} = N\varepsilon$ . Приведем условие максимума показателя экспоненты к виду принципа максимума энтропии при постоянстве полной энергии:

$$S(\mathcal{E}, V, N) + S'(\mathcal{E}_0 - \mathcal{E}, V', N') \rightarrow \max. \quad [a18] \quad (II.2.34)$$

Приходим к следующим результатам:

- ▲ удалось обосновать, что при  $N \rightarrow \infty$  внутренняя энергия из случайной величины превращается в детерминированную;
- ▲ для совокупности двух газовых систем, обменивающихся теплом друг с другом, удалось обосновать принцип максимума  $S$ -функции при условии постоянства полной энергии.

В равновесной термодинамике принцип максимума (II.2.34—a18) уже исследовался. Было показано, что условие экстремума имеет вид

$$\frac{\partial S}{\partial \mathcal{E}}(\mathcal{E}, V, N) = \frac{\partial S'}{\partial \mathcal{E}'}(\mathcal{E}', V', N'), \quad \mathcal{E}' = \mathcal{E}_0 - \mathcal{E}.$$

Следовательно, две газовые системы находятся в состоянии теплового равновесия, если у них совпадают производные  $\frac{\partial s}{\partial \varepsilon}$ :

$$\frac{\partial s}{\partial \varepsilon}(\bar{\varepsilon}, v) = \frac{\partial s'}{\partial \varepsilon'}(\bar{\varepsilon}', v),$$

где  $\bar{\varepsilon}, \bar{\varepsilon}'$  — наиболее вероятные (термодинамические) значения удельной внутренней энергии подсистем. Таким образом, в качестве эмпирической температуры может быть выбрана любая функция от величины  $\frac{\partial s}{\partial \varepsilon}(\bar{\varepsilon}, v)$ :

$$T = \chi \left( \frac{\partial s}{\partial \varepsilon}(\bar{\varepsilon}, v) \right), \quad [a19a] \quad (II.2.35)$$

рассмотренной в точке, отвечающей наиболее вероятному значению удельной внутренней энергии.

Приведенное рассуждение, разумеется, нуждается в доработке: следует рассмотреть не только случай микроканонического распределения для составной системы, но и случай распределения общего вида. Кроме

<sup>40</sup>Если показатель экспоненты комплексный, вместо метода Лапласа используются методы стационарной фазы и перелома, см. [I2003], приложение В, параграф В.6



того, следует рассмотреть и квантовые статистические системы. Однако все эти вопросы исследуются по аналогии.

Поскольку состояние термодинамического равновесия, как показано, характеризуется максимальным значением  $S$ - функции при дополнительном условии сохранения энергии, можно ожидать, что  $S$ -функция совпадает с термодинамической энтропией системы. Однако приведенных рассуждений пока еще недостаточно для такого отождествления. При определении понятия энтропии в термодинамике центральную роль играли процессы с переменным объемом. Исследуем их методами статистической физики.

#### △ Конец семинара 11

- *Возможное задание на дом: задача II.7—zqc7.*

#### △ Начало семинара 12

##### 2.2.4 Газ под поршнем. Давление в статистической физике

Рассмотрим газовую систему  $N$  частиц, находящуюся в теплоизолированном цилиндре площадью основания  $\Sigma$  под поршнем, на котором стоит груз веса  $Mg$  (рис. II.8—fh2-11). Действием силы тяжести на газ будем пренебрегать.

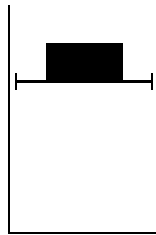


Рисунок II.8: fh2-11! Газовая система под поршнем.

Гамильтониан системы, зависящий от импульсов и координат  $(P, Q)$  частиц газа и импульса и координаты поршня  $(\Pi, \mathcal{Z})$ , складывается из гамильтонианов газа  $H_N(P, Q)$ , поршня  $\frac{\Pi^2}{2M} + Mg\mathcal{Z}$  и гамильтониана взаимодействия частиц газа со стенками и поршнем, который можно записать как  $H_{int} = \sum_i U(z_i; \mathcal{Z})$ :

$$H = H_N(P, Q) + \frac{\Pi^2}{2M} + Mg\mathcal{Z} + \sum_i U(z_i; \mathcal{Z}).$$

График зависимости потенциала  $U(z, \mathcal{Z})$  взаимодействия частицы со стенками и поршнем от  $z$  имеет вид бесконечно высокой прямоугольной ямы с шириной  $\mathcal{Z}$  (рис. II.9—fh2-12): будем считать, что частицы внутрь поршня не проникают:

$$U(z, \mathcal{Z}) = \begin{cases} 0, & z \in (0, \mathcal{Z}); \\ +\infty, & z \notin (0, \mathcal{Z}). \end{cases}$$

Предположим, что рассматриваемая система находится в состоянии, заданном с помощью микроканонического распределения Гиббса:

$$\rho_0(\Pi, \mathcal{Z}; P, Q) = \text{const} \delta(\mathcal{E}_0 - H_{NV}(P, Q) - \frac{\Pi^2}{2M} - Mg\mathcal{Z} - \sum_i U(z_i, \mathcal{Z})). \quad [5f] \quad (II.2.36)$$

В термодинамике объем газовой системы под поршнем считался величиной детерминированной, однозначно определяющейся давлением, оказываемым на поршень, суммарной энергией газа и груза (энтальпией) и числом частиц. В статистической физике координата поршня  $\mathcal{Z}$ , а значит и объем газа, является случайной величиной. Тем не менее, и в этом случае оказывается, что характерные флуктуации удельного объема порядка  $1/\sqrt{N}$ , так что при  $N \rightarrow \infty$  ими можно пренебречь.

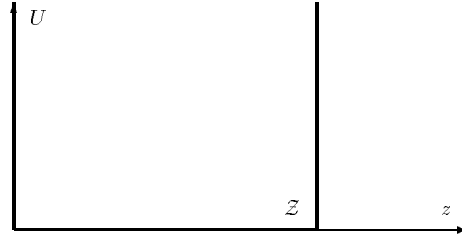


Рисунок II.9: fh2-12 ! Потенциальная энергия взаимодействия частиц газа с поршнем.

• ЗАДАЧА II.10: *zqc9a! Рассчитать плотность вероятности  $w(\Pi, \mathcal{Z})$  для координаты и импульса поршня.*

□ РЕШЕНИЕ : Как вытекает из формулы (II.1.6—qc3),

$$w(\Pi, \mathcal{Z}) = \int dP dQ \rho_0(\Pi, \mathcal{Z}; P, Q). \quad [9f] \quad (II.2.37)$$

Используя обычное обозначение

$$\Omega(\mathcal{E}|V, N) = \int dP dQ \delta(\mathcal{E} - H_N(P, Q) - \sum_i U(z_i, \mathcal{Z})),$$

приведем формулу (II.2.37—9f) к виду

$$w(\Pi, \mathcal{Z}) = \text{const} \int dP dQ \delta(\mathcal{E}_0 - H_N(P, Q) - \frac{\Pi^2}{2M} - Mg\mathcal{Z} - \sum_i U(z_i, \mathcal{Z})) = \text{const} \Omega(\mathcal{E}_0 - \frac{\Pi^2}{2M} - Mg\mathcal{Z}|\Sigma\mathcal{Z}, N). \quad [14f] \quad (II.2.38)$$

▲ ЗАМЕЧАНИЕ : Переобозначим

$$\frac{\mathcal{E}_0}{N} = h_0, \quad \frac{Mg}{\Sigma} = p_0, \quad \frac{\Sigma\mathcal{Z}}{N} = v, \quad \frac{\Pi}{\sqrt{MN}} = y.$$

Тогда при  $N \rightarrow \infty$  по предположению (II.2.3—x-3) имеем

$$w(\Pi, \mathcal{Z}) \simeq \text{const} \exp \left( N s \left[ h_0 - \frac{y^2}{2} - p_0 v, v \right] \right). \quad [14af] \quad (II.2.39)$$

▲ ЗАМЕЧАНИЕ : Поскольку двумерное распределение (II.2.39—14af) относится к типу (II.2.26—x1), при  $N \rightarrow \infty$   $y$  и  $v$  из случайных величин становятся детерминированными, с термодинамическими значениями, определяемыми из принципа максимума

$$s \left[ h_0 - \frac{y^2}{2} - p_0 v, v \right] \rightarrow \max. \quad [a22] \quad (II.2.40)$$

При этом относительные флуктуации  $y$  и  $v$  при больших  $N$  порядка  $1/\sqrt{N}$ .

▲ ЗАМЕЧАНИЕ : Если предположить, что функция  $s(\varepsilon, v)$  является возрастающей функцией удельной внутренней энергии (обычно это предположение выполнено)<sup>41</sup>, то максимум функции (II.2.40—a22) будет, очевидно, достигаться при  $y = 0$ . Это означает, что в состоянии равновесия поршень должен покоиться.

<sup>41</sup>Если бы  $s$  была убывающей функцией энергии, то состояние с  $y = 0$  соответствовало бы не локальному максимуму, а локальному минимуму функции (II.2.40—a22), и покоящийся поршень самопроизвольно приобретал бы ненулевой импульс (равновесие было бы неустойчивым, и теплота самопроизвольно бы перешла в работу). Отметим, что состояния с  $\frac{\partial s}{\partial \varepsilon} < 0$  (так называемые "состояния с отрицательной абсолютной температурой") могут реализовываться на практике, но не в газовых системах.

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: При  $y = 0$  условие максимума функции (II.2.40—а22) может быть записано как

$$S(\mathcal{E}_0 - p_0 V, V, N) \rightarrow \max.$$

Тем самым для рассматриваемой системы обоснован принцип максимума  $S$ -функции при условии постоянства полной энергии. Этот принцип уже анализировался в термодинамике; там было показано, что условие экстремума имеет вид

$$p_0 = \frac{\partial S / \partial V}{\partial S / \partial \mathcal{E}}.$$

Таким образом, давление системы выражается через термодинамические значения удельной внутренней энергии  $\bar{\varepsilon}$  и удельного объема  $\bar{v}$  по формуле

$$p = \frac{\frac{\partial s}{\partial v}(\bar{\varepsilon}, \bar{v})}{\frac{\partial s}{\partial \varepsilon}(\bar{\varepsilon}, \bar{v})} \quad [26f] \quad (II.2.41)$$

Разумеется, приведенный вывод нуждается в обобщении как на случай состояния системы под поршнем, описываемого не микроканоническим, а иным распределением, так и на квантовый случай. Однако такое обобщение достаточно очевидно.

### 2.2.5 Абсолютная температура и энтропия в статистической физике.

Полученных результатов уже вполне достаточно, чтобы воспользоваться определениями абсолютной температуры и энтропии, известными из термодинамики, и выразить абсолютную температуру и энтропию через величины, рассматриваемые в статистической физике.

Действительно, из формулы (II.2.35—а19а) вытекает, что производная  $\frac{\partial s}{\partial \varepsilon}$  является однозначной функцией эмпирической температуры  $T$ , одинаковой для всех газов:

$$\frac{\partial s}{\partial \varepsilon} = a(T). \quad [aa1] \quad (II.2.42)$$

Далее, как вытекает из (II.2.41—26f), для производной  $\frac{\partial s}{\partial v}$  получаем

$$\frac{\partial s}{\partial v} = pa(T). \quad [aa2] \quad (II.2.43)$$

Формулы (II.2.42—aa1) и (II.2.43—aa2) можно представить в виде соотношения

$$ds = a(T)(d\varepsilon + pdv). \quad [aa3b] \quad (II.2.44)$$

**● ЗАДАЧА II.11**: *zqc10! Показать, что  $s$ -функция является термодинамической удельной энтропией.*

**□ РЕШЕНИЕ**: Вспомним, что термодинамическая удельная энтропия  $s_{TD}$  удовлетворяет соотношению

$$\theta ds_{TD} = d\varepsilon + pdv.$$

Следовательно,

$$ds = a(T)\theta(T)ds_{TD}. \quad [qca1] \quad (II.2.45)$$

Выразим  $s$ -функцию через  $T$  и  $s_{TD}$ ; тогда соотношение (II.2.45—qca1) означает, что

$$\frac{\partial s(T, s_{TD})}{\partial T} = 0, \quad \frac{\partial s(T, s_{TD})}{\partial s_{TD}} = a(T)\theta(T).$$

Воспользуемся свойством

$$\frac{\partial^2 s(T, s_{TD})}{\partial T \partial s_{TD}} = \frac{\partial^2 s(T, s_{TD})}{\partial s_{TD} \partial T}.$$

Из него получим:

$$0 = \frac{\partial}{\partial T}(a(T)\theta(T));$$

следовательно,  $a(T)\theta(T) = \text{const} = \lambda$ , и

$$a(T) = \lambda\theta^{-1}(T).$$

Отсюда  $ds = \lambda ds_{TД}$ , и

$$s = \lambda s_{TД} + s_0, \quad s_0 = \text{const}.$$

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: Таким образом, установлено, что величина

$$a^{-1} = \left( \frac{\partial s}{\partial \varepsilon}(\varepsilon, v) \right)^{-1} = \lambda^{-1}\theta(T) \quad [aa4a] \quad (II.2.46)$$

является абсолютной температурой с точностью до числового множителя  $\lambda$ , который определяется выбором системы единиц измерения абсолютной температуры.  $s$ -функция совпадает с термодинамической энтропией с точностью до выбора системы единиц и аддитивной постоянной  $s_0$ . Следовательно, основное соотношение на статистический вес (классическую плотность состояний) можно записать как

$$\Gamma(\mathcal{E} - \delta\mathcal{E}|V, N) \sim e^{S(\mathcal{E}, V, N)}; \quad \Omega(\mathcal{E}|V, N) \sim N!e^{S(\mathcal{E}, V, N)},$$

где  $S(\mathcal{E}, V, N) = S_{TД}(\mathcal{E}, V, N)$ .

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: Если бы было получено соотношение (II.2.44—aa3b), но не было бы установлено, что  $a$  зависит только от  $T$ , то нельзя было бы прийти к заключению, что  $(a(T))^{-1}$  — абсолютная температура, а  $s$  — энтропия. Действительно, из соотношения

$$d\varepsilon + pdv = \varphi_1 d\varphi_2$$

не следует, что  $\varphi_1 = \lambda^{-1}\theta$ ,  $d\varphi_2 = \lambda ds_{TД}$ , поскольку

$$d\varepsilon + pdv = \theta ds_{TД} = \frac{\theta}{2s_{TД}} ds_{TД}^2 = \frac{\theta}{f'(s_{TД})} df(s_{TД}).$$

Такой вывод можно сделать, лишь установив свойство  $\varphi_1 = \varphi_1(T)$ .

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: При переходе в другую систему единиц величина  $s$  (логарифм классической плотности состояний) изменяется на аддитивную константу. Однако термодинамическая энтропия определена только с точностью до аддитивной константы (непосредственный физический смысл имеет только изменение энтропии), поэтому такое изменение не скажется на термодинамических свойствах системы.

## 2.3 Каноническое распределение Гиббса

В общем случае функция  $\Phi(\varepsilon)$ , входящая в формулу (II.2.8—a2), зависит от предыстории системы, от того, с какими другими статистическими системами рассматриваемая система обменивалась теплом ранее. Но есть частный случай, когда функция  $\Phi(\varepsilon)$  содержит лишь небольшое число свободных параметров, — случай, когда исследуемая система является *малой* частью *большой* системы (термостата).

Пусть газовая система из  $N$  частиц в объеме  $V$  обменивается теплом с другой газовой системой из  $N'$  частиц в объеме  $V'$ , как показано на рис. II.4—fh2-2a. Предположим дополнительно, что вторая система (термостат) много больше первой:

$$N \ll N', \quad V \ll V'. \quad [aa7b] \quad (II.2.47)$$

Пусть полная суммарная энергия системы и термостата известна точно и равна  $\mathcal{E}_0$ , и состояние составной системы описывается микроканоническим распределением (II.2.16—a13):

$$\rho_0(P, P', Q, Q') = \text{const} \delta(\mathcal{E}_0 - H(P, Q) - H(P', Q')).$$

• ЗАДАЧА II.12: *zqc11!* Показать, что при условии (II.2.47—aa7b) состояние подсистемы описывается каноническим распределением Гиббса

$$\rho(P, Q) = \text{const} \exp\left[-\frac{1}{\theta_T} H(P, Q)\right], \quad [aa8] \quad (II.2.48)$$

где  $\theta_T$  — абсолютная температура термостата.

□ РЕШЕНИЕ : Как вытекает из решения задачи II.8—zqc8, состояние подсистемы в термостате описывается плотностью вероятности (II.2.18—a16)

$$\rho(P, Q) = \text{const} \Omega'(\mathcal{E}_0 - H(P, Q) | V', N').$$

При  $N' \rightarrow \infty$  имеем:

$$\rho(P, Q) \sim \text{const} \exp[S'(\mathcal{E}_0 - H(P, Q), V', N')]. \quad [x - aa7] \quad (II.2.49)$$

Учтем теперь, что энергия подсистемы  $H(P, Q)$  много меньше полной энергии  $\mathcal{E}_0$ , поэтому энтропию термостата  $S'$  можно разложить по малому параметру:

$$S'(\mathcal{E}_0 - H_{NV}(P, Q), V', N') \simeq S'(\mathcal{E}_0, V', N') + \frac{\partial S'}{\partial \mathcal{E}_0}(-H_{NV}(P, Q)) + \dots$$

Остальными слагаемыми при  $\mathcal{E} \ll \mathcal{E}_0$  можно пренебречь. Далее, заметим, что  $S'(\mathcal{E}_0, V', N') = \text{const}$ , а величина

$$\frac{\partial S'}{\partial \mathcal{E}_0}(\mathcal{E}_0, V', N') = \frac{1}{\theta_T}$$

совпадает с абсолютной температурой термостата. Следовательно, формулу (II.2.49—x-aa7) можно привести к виду (II.2.48—aa8).

▲ ЗАМЕЧАНИЕ : Таким образом, если система обменивается теплом с большим термостатом, ее состояние задается не общей формулой, а соотношением (II.2.48—aa8), которое содержит только один свободный параметр, температуру термостата  $\theta_T$ , и не зависит от вида газа-термостата. Данный вывод сделан в предположении, что суммарная энергия системы и термостата задана. Однако он справедлив и в случае, если состояние составной системы имеет более общий вид.<sup>42</sup>

Приведенные рассуждения обобщаются и на квантовый случай. Пусть  $\hat{H}$  и  $\hat{H}'$  — гамильтонианы системы и термостата. Выберем ортонормированные базисы  $\{\varphi_n\}$  и  $\{\varphi_{n'}\}$  из собственных функций для системы и термостата:

$$\hat{H}|\varphi_n\rangle = E_n|\varphi_n\rangle; \quad \hat{H}'|\varphi_{n'}\rangle = E'_{n'}|\varphi_{n'}\rangle.$$

Пусть известно, что суммарная энергия заключена в интервале  $(\mathcal{E}_0 - \delta\mathcal{E}, \mathcal{E}_0)$ , так что вся система описывается квантовым микроканоническим распределением Гиббса. Тогда четырехиндексная матрица плотности составной системы

$$\rho_{mm';nn'}^0 = \langle \varphi_m \varphi'_{m'} | \hat{\rho}^0 | \varphi_n \varphi'_{n'} \rangle$$

имеет вид

$$\rho_{nn';mm'} = \text{const} I_{\mathcal{E}_0 - \delta\mathcal{E}; \mathcal{E}_0}(E_n + E'_{n'}) \delta_{nm} \delta_{n'm'}.$$

• ЗАДАЧА II.13: *zqc12!* При условии (II.2.47—aa7b) рассчитать матрицу плотности подсистемы.

□ РЕШЕНИЕ : Как вытекает из задачи II.2—zqc2, матрица плотности подсистемы имеет вид

$$\rho_{mn} = \sum_k \rho_{mk;nk}^0;$$

Проводя аналогичные вычисления, получим:

$$\rho_{nm} = \text{const} \sum_k I_{\mathcal{E}_0 - \delta\mathcal{E}; \mathcal{E}_0}(E_n + E'_k) \delta_{nm} = \text{const} \Gamma'(\mathcal{E}_0 - E_n - \delta\mathcal{E}, \mathcal{E}_0 - E_n | V', N') \delta_{nm} \sim \text{const} \exp[S'(\mathcal{E}_0 - E_n, V', N')] \delta_{nm}$$

<sup>42</sup>См. [I2003](глава 2, параграф 2.4)

Раскладывая энтропию термостата в ряд

$$S'(\mathcal{E}_0 - E_n, V', N') \simeq S'(\mathcal{E}_0, V', N') + \frac{\partial S'}{\partial \mathcal{E}_0}(\mathcal{E}_0, V', N')(-E_n) + \dots = \text{const} - \frac{E_n}{\theta_T} + \dots$$

приходим к матрице плотности

$$\rho_{nm} \simeq \text{const} \exp\left[-\frac{1}{\theta_T} E_n\right] \delta_{nm}.$$

Следовательно, оператор плотности для системы в термостате имеет вид

$$\hat{\rho} = \text{const} \exp\left[-\frac{1}{\theta_T} \hat{H}\right]. \quad [aa9] \quad (II.2.50)$$

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: Для квантовой системы, обменивающейся теплом с большим термостатом, оператор плотности также содержит только один свободный параметр — температуру термостата  $\theta_T$ . Хотя формула (II.2.50—aa9) получена только в случае квантового микроканонического распределения для составной системы, можно прийти к аналогичному заключению и в общем случае.

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: Канонические распределения Гиббса (II.2.48—aa8) и (II.2.50—aa9) позволяют ввести предпочтительную систему единиц для измерения абсолютной температуры и энтропии. Действительно, в термодинамике абсолютная температура может быть определена лишь с точностью до числового множителя, одинакового для всех систем — именно поэтому единица измерения абсолютной температуры (Кельвин) является независимой от остальных единиц. Однако, если абсолютная температура  $\theta$  измеряется в Кельвинах, то каноническое распределение (II.2.50—aa9) примет вид

$$\hat{\rho} = \text{const} \exp\left[-\frac{\hat{H}}{k\theta}\right],$$

где  $k$  — некоторая константа (постоянная Больцмана). Чтобы максимально упростить формулы статистической физики (в частности, для канонического распределения), выбирают такую систему единиц, в которой постоянная Больцмана  $k$  равна единице — в этом случае формулы

$$\frac{\partial s}{\partial \varepsilon} = \frac{1}{\theta}, \quad ds = ds_{TD}$$

справедливы не с точностью до выбора системы единиц, а точно.

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: Каноническое распределение Гиббса допускает обобщение и на случай системы под поршнем. Действительно, пусть классическая газовая система находится в цилиндре площадью поперечного сечения  $\Sigma$  под поршнем веса  $p_0\Sigma$  и обменивается теплом с большим термостатом. Тогда для всей системы вместе с поршнем должна быть справедлива формула (II.2.48—aa8), где вместо  $H(P, Q)$  стоит энергия газа вместе с поршнем  $H(P, Q) + p_0V$ ; таким образом,

$$\rho(P, Q) \sim \text{const} \exp\left[-\frac{1}{\theta_T} [H(P, Q) + p_0V]\right]. \quad [aa10] \quad (II.2.51)$$

Формула (II.2.51—aa10) называется каноническим распределением для системы под поршнем (распределением Богуславского). Оно содержит два параметра — температуру термостата  $\theta_T$  и давление на поршень  $p_0$ . Можно показать, что оно справедливо не только для системы под поршнем, но и для системы, отделенной от термостата подвижной стенкой (в этом случае внешнее давление также фиксировано). Нетрудно обобщить это распределение и на квантовый случай.

### §3 Идеальные газы с внутренними степенями свободы в термостате

Исследование с помощью статистической физики газовых систем из очень большого числа частиц, взаимодействующих друг с другом, является весьма нетривиальной задачей. Однако эта задача существенно упрощается, если газ достаточно разрежен. В этом случае молекулы газа можно считать независимыми друг от друга и рассматривать каждую из них отдельно в качестве системы в термостате. Рассчитав среднюю энергию каждой молекулы, можно просуммировать найденные значения и определить

### 3.1 Газ из классических молекул

Рассчитаем среднюю энергию  $\langle \varepsilon \rangle$  классической молекулы, находящейся в термостате с температурой  $\theta$ . Состояние молекулы в термостате описывается каноническим распределением Гиббса:

$$\rho(P, Q) = \text{const} \exp\left[-\frac{1}{\theta} H(P, Q)\right], \quad [bj1] \quad (II.3.1)$$

выражающимся через гамильтониан молекулы  $H(P, Q)$ , зависящий от координат и импульсов  $P, Q$  частиц, входящих в молекулу.

Следовательно, средняя энергия молекулы представляется в виде отношения двух интегралов:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\int dP dQ H(P, Q) e^{-H(P, Q)/\theta}}{\int dP dQ e^{-H(P, Q)/\theta}}. \quad [bj6] \quad (II.3.2)$$

Для расчета этого отношения используется общий прием, основанный на дифференцировании знаменателя по параметру.

**• ЗАДАЧА II.14:** *zs3-1! Выразить  $\langle \varepsilon \rangle$  через производную по  $\theta$  от знаменателя — статистического интеграла*

$$Z_c = \int dP dQ \exp\left[-\frac{1}{\theta} H(P, Q)\right]. \quad [bj2] \quad (II.3.3)$$

□ РЕШЕНИЕ : Имеем:

$$\frac{\partial Z_c}{\partial \theta} = \frac{1}{\theta^2} \int dP dQ H(P, Q) \exp\left[-\frac{1}{\theta} H(P, Q)\right].$$

Следовательно, формула (II.3.2—bj6) преобразуется к виду

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\theta^2 \frac{\partial Z_c}{\partial \theta}}{Z_c} = \theta^2 \frac{\partial \ln Z_c}{\partial \theta}. \quad [bj9] \quad (II.3.4)$$

Приведем примеры использования формулы (II.3.4—bj9) для простейших классических систем в термостате: свободной частицы, гармонического осциллятора ротатора.

#### 3.1.1 Свободная частица

Гамильтониан свободной частицы в объеме  $V$  имеет вид

$$H(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m}; \quad \mathbf{r} \in V. \quad [bj22] \quad (II.3.5)$$

**• ЗАДАЧА II.15:** *zs3-2! Рассчитать  $\langle \varepsilon \rangle$  для свободной частицы.*

□ РЕШЕНИЕ : Чтобы воспользоваться общей формулой (II.3.4—bj9), рассчитаем статистический интеграл

$$Z_c = \int d\mathbf{p} d\mathbf{r} e^{-\frac{H(\mathbf{p}, \mathbf{r})}{\theta}} = \int d\mathbf{p} d\mathbf{r} e^{-\frac{\mathbf{p}^2}{2m\theta}} = V \int d\mathbf{p} e^{-\frac{\mathbf{p}^2}{2m\theta}}. \quad [bj22a] \quad (II.3.6)$$

Ранее была получена формула

$$\int dx e^{-\alpha x^2} = \sqrt{\pi/\alpha}. \quad [s3-1] \quad (II.3.7)$$

Поскольку интеграл (II.3.6—bj22a) является произведением трех однократных интегралов (II.3.7—s3-1) (по  $p_x, p_y, p_z$ ), имеем:

$$Z_c = V(2\pi m\theta)^{3/2}.$$

Воспользуемся теперь формулой (II.3.4—bj9):

$$\langle \varepsilon \rangle = \theta^2 \frac{\partial}{\partial \theta} [\ln(V(2\pi m)^{3/2}) + \frac{3}{2} \ln \theta] = \theta^2 \frac{3}{2} \frac{1}{\theta} = \frac{3}{2} \theta. \quad [s3-2] \quad (II.3.8)$$

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: Из (II.3.8—s3-2) вытекает, что внутренняя энергия классического идеального газа из  $N$  частиц равна

$$\mathcal{E} = \frac{3}{2} N \theta,$$

а удельная теплоемкость  $c_v$  равна  $3/2$ .

### 3.1.2 Одномерный гармонический осциллятор

Рассмотрим одномерный гармонический осциллятор — систему с гамильтонианом

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

**● ЗАДАЧА II.16**:  $zs3-3!$  Рассчитать  $\langle \varepsilon \rangle$  для одномерного гармонического осциллятора.

**□ РЕШЕНИЕ**: Сначала рассчитаем по формуле (II.3.7—s3-1) статистический интеграл:

$$Z_c = \int dp dq e^{-H(p, q)/\theta} = \int dp dq e^{-\frac{p^2}{2m\theta}} e^{-\frac{m\omega^2 q^2}{2\theta}} = \sqrt{2\pi m\theta} \sqrt{\frac{2\theta\pi}{m\omega^2}} = \frac{2\pi\theta}{\omega^2}.$$

Подставим его в (II.3.4—bj9):

$$\langle \varepsilon \rangle = \theta^2 \frac{\partial}{\partial \theta} [\ln(\frac{2\pi}{\omega^2}) + \ln \theta] = \theta^2 \frac{1}{\theta} = \theta. \quad [s3-3] \quad (II.3.9)$$

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: Результат (II.3.9—s3-3) может быть использован в статистической физике твердого тела. Действительно, в простейшей модели твердое тело может быть представлено как совокупность  $N$  независимых трехмерных осцилляторов, или  $3N$  независимых одномерных осцилляторов. Поскольку установлено, что каждый из осцилляторов в термостате имеет среднюю энергию  $\theta$ , внутренняя энергия твердого тела равна

$$\mathcal{E} = 3N\theta;$$

удельная теплоемкость  $c_v$  равна 3 (закон Дюлонга-Пти) вне зависимости от распределения осцилляторов по частотам, если осцилляторы предполагаются не квантовыми, а классическими.

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: Результат (II.3.9—s3-3) может быть использован и для расчета теплоемкостей газов из молекул с колебательными степенями свободы. Действительно, показано, что каждая колебательная степень свободы дает вклад  $\theta$  в среднюю энергию, а значит, увеличивает удельную теплоемкость при постоянном объеме на единицу.

### 3.1.3 Ротатор

Рассмотрим ротатор — классическую систему с гамильтонианом

$$H(p_\vartheta, p_\varphi, \vartheta, \varphi) = \frac{p_\vartheta^2}{2I} + \frac{p_\varphi^2}{2I \sin^2 \vartheta}. \quad [bj24] \quad (II.3.10)$$

Здесь  $I$  — момент инерции ротатора,  $\vartheta$  и  $\varphi$  — сферические углы,  $p_\vartheta$  и  $p_\varphi$  — обобщенные импульсы. Гамильтониан (II.3.10—bj24) записан в предположении, что ротатор закреплен в центре масс. Для учета движения



центра масс к гамильтониану (II.3.10—bj24) следует добавить гамильтониан поступательного движения центра масс.

Ротатором можно считать двухатомную молекулу с фиксированным расстоянием между атомами.

● ЗАДАЧА II.17:  $zs3-4!$  Рассчитать  $\langle \varepsilon \rangle$  для ротатора.

□ РЕШЕНИЕ : По формуле (II.3.7—s3-1) рассчитаем статистический интеграл.

$$Z_c = \int dp_\vartheta dp_\varphi d\vartheta d\varphi e^{-\frac{p_\vartheta^2}{2I\theta} - \frac{p_\varphi^2}{2I\theta \sin^2 \vartheta}} = \int d\vartheta d\varphi \sqrt{2\pi I\theta} \sqrt{2\pi I \sin^2 \vartheta} = 2\pi I\theta \int d\vartheta d\varphi \sin \vartheta = 2\pi I\theta \times 4\pi = const \times \theta.$$

Следовательно, по формуле (II.3.4—bj9)

$$\langle \varepsilon \rangle = \theta^2 \frac{\partial}{\partial \theta} [\ln const + \ln \theta] = \theta^2 \frac{1}{\theta} = \theta. \quad [s3-4] \quad (II.3.11)$$

▲ ЗАМЕЧАНИЕ : Как показывает результат (II.3.11—s3-4), каждая классическая вращательная степень свободы увеличивает среднюю энергию молекулы на  $\theta$ . Отсюда получаем, что внутренняя энергия газа двухатомных молекул с фиксированным расстоянием между ними складывается из средней энергии поступательного движения  $\frac{3}{2}N\theta$  и вращательного движения  $N\theta$  (всего  $\frac{5}{2}N\theta$ ) — удельная теплоемкость двухатомного газа  $c_v$  без учета колебаний равна  $5/2$ . Если же учитывать и колебания двухатомной молекулы, то удельная теплоемкость увеличится на единицу, а средняя энергия — еще на  $\theta$  и будет равна  $\frac{7}{2}\theta$ .

### 3.1.4 Двухатомная молекула

Рассмотрим теперь более реалистичную модель двухатомной молекулы. Пусть массы атомов молекулы  $m_1$  и  $m_2$ , и они взаимодействуют между собой с потенциальной энергией  $\Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$ . Запишем гамильтониан системы:

$$H(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\mathbf{p}_2^2}{2m_2} + \Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|),$$

зависящий от импульсов атомов  $\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2$  и их координат  $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ .

● ЗАДАЧА II.18:  $zs3-5!$  Предположим, что потенциал взаимодействия атомов в молекуле квадратичен  $\Phi(r) = \alpha x^2$ ,  $x = r - r_0$ , а колебания атомов за счет теплового движения малы ( $\alpha r_0^2 \gg \theta$ ). Показать, что  $\langle \varepsilon \rangle = \frac{7}{2}\theta$  (этот ответ согласуется с качественными рассуждениями предыдущего пункта).

□ РЕШЕНИЕ : Среднюю энергию удобно рассчитывать по формуле (II.3.4—bj9). Исследуем сначала статистический интеграл

$$Z_c = \int d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \exp \left[ -\frac{1}{\theta} \left( \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\mathbf{p}_2^2}{2m_2} + \Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) \right) \right]. \quad [bj60] \quad (II.3.12)$$

Интегрируя выражение (II.3.12—bj60) по импульсам, приведем его к виду

$$Z_c = (2\pi m_1 \theta)^{3/2} (2\pi m_2 \theta)^{3/2} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 e^{-\frac{1}{\theta} \Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)}. \quad [bj61] \quad (II.3.13)$$

Для дальнейшего упрощения формулы (II.3.13—bj61) перейдем от переменных  $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$  к переменным  $\mathbf{r}_1, \mathbf{r} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$ . Якобиан данной замены равен единице. Следовательно,

$$\int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 e^{-\frac{1}{\theta} \Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)} = \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r} e^{-\Phi(|\mathbf{r}|)/\theta}.$$

Интеграл по  $\mathbf{r}$  берется по объему сосуда. Однако фактически данный интеграл "набегает" по области порядка размеров молекулы. Следовательно, интегрирование можно распространить на бесконечное пространство. Поскольку интегрирование по  $\mathbf{r}_1$  дает  $V$ , приводим данную формулу к виду

$$\int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 e^{-\frac{1}{\theta} \Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)} = V \int d\mathbf{r} e^{-\Phi(|\mathbf{r}|)/\theta} = V \int_0^\infty 4\pi r^2 dr e^{-\Phi(r)/\theta}.$$

Следовательно,

$$Z_c = V(2\pi m_1 \theta)^{3/2} (2\pi m_2 \theta)^{3/2} I,$$

где

$$I = \int_0^\infty 4\pi r^2 dr e^{-\Phi(r)/\theta} = \int_{-r_0}^\infty 4\pi (r_0 + x)^2 dx e^{-\alpha x^2/\theta}.$$

здесь сделана замена  $r = r_0 + x$  и учтено, что  $\Phi = \alpha x^2$ . Заменой  $\sqrt{\frac{\alpha}{\theta}} x = \xi$  приведем выражение к виду

$$I = 4\pi r_0^2 \sqrt{\frac{\theta}{\alpha}} \int_{-\sqrt{\frac{\alpha}{\theta}} r_0}^{+\infty} d\xi \left(1 + \sqrt{\frac{\theta}{\alpha}} \frac{\xi}{r_0}\right)^2 e^{-\xi^2}. \quad [bj63] \quad (II.3.14)$$

В приближении

$$\sqrt{\frac{\alpha}{\theta}} r_0 \gg 1. \quad [bj64] \quad (II.3.15)$$

заменим нижний предел в интеграле (II.3.14—bj63) на  $-\infty$  (при этом погрешность будет экспоненциально мала) и пренебрежем слагаемым  $\sqrt{\frac{\theta}{\alpha}} \frac{\xi}{r_0}$  (погрешность при этом является степенной по малому параметру). Тогда формула (II.3.14—bj63) преобразуется в следующую:

$$I \simeq 4\pi r_0^2 \sqrt{\frac{\theta}{\alpha}} \int_{-\infty}^{+\infty} d\xi e^{-\xi^2} = 4\pi r_0^2 \sqrt{\frac{\theta\pi}{\alpha}}.$$

Итак, в приближении (II.3.15—bj64) получаем

$$Z_c \simeq V(2\pi m_1 \theta)^{3/2} (2\pi m_2 \theta)^{3/2} 4\pi r_0^2 \sqrt{\frac{\theta\pi}{\alpha}} = \text{const} \theta^{7/2}. \quad [bj65] \quad (II.3.16)$$

Подставляя этот результат в (II.3.4—bj9), получим

$$\langle \varepsilon \rangle = \theta^2 \frac{\partial \ln Z_c}{\partial \theta} = \frac{7}{2} \theta. \quad [bj66] \quad (II.3.17)$$

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: При выводе формулы (II.3.17—bj66) использовались два предположения: о применимости классической статистической физики (условия применимости этого приближения рассматриваются в параграфе 6) и условие (II.3.15—bj64), которое означает, по существу, что амплитуда характерных колебаний атомов за счет тепловых флуктуаций  $\sqrt{\theta/\alpha}$  много меньше расстояния между атомами  $r_0$ . При этом условие квазиклассичности означает, что температура достаточно велика, условие (II.3.15—bj64) — что она достаточно мала. Поэтому определенные ограничения нужно наложить и на коэффициент  $\alpha$ .

Пусть теперь потенциал взаимодействия атомов в молекуле не совпадает строго с потенциалом гармонического осциллятора, а имеет еще и ангармонические добавки:

$$\Phi(r) \simeq \alpha x^2 + \beta x^3 + \gamma x^4 + \dots \quad [bj68] \quad (II.3.18)$$

**● ЗАДАЧА II.19 НА ДОМ**: *zs3-6! Рассчитать первые поправки к внутренней энергии и теплоемкости.*

**▲ ОТВЕТ**:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{7}{2} \theta + \kappa \theta^2, \quad c_v = \frac{7}{2} + 2\kappa \theta,$$

где

$$\kappa = \frac{1}{2\alpha r_0^2} - \frac{3\beta}{2\alpha^2 r_0} + \frac{15\beta^2}{16\alpha^3} - \frac{3\gamma}{4\alpha^2}.$$

□ **УКАЗАНИЕ К РЕШЕНИЮ** : Покажите, что

$$Z_c = V(2\pi m_1 \theta)^{3/2} (2\pi m_2 \theta)^{3/2} 4\pi r_0^2 \sqrt{\frac{\theta\pi}{\alpha}} \tilde{I},$$

где величина  $\tilde{I}$ , равная отношению  $Z_c$  и (II.3.16—bj65), имеет вид

$$\tilde{I} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\sqrt{\frac{\theta}{2}} r_0}^{+\infty} d\xi \left( 1 + \sqrt{\frac{\theta}{\alpha}} \frac{1}{r_0} \xi \right)^2 e^{-\xi^2 - \frac{\beta\theta^{1/2}}{\alpha^{3/2}} \xi^3 - \frac{\gamma\theta}{\alpha^2} \xi^4}. \quad [bj69] \quad (II.3.19)$$

При условиях

$$\sqrt{\frac{\theta}{\alpha}} \frac{1}{r_0} \ll 1; \quad \frac{\beta}{\theta} \left( \frac{\theta}{\alpha} \right)^{3/2} \ll 1; \quad \frac{\gamma}{\theta} \left( \frac{\theta}{\alpha} \right)^2 \ll 1, \quad [bj70] \quad (II.3.20)$$

которые означают, что ангармонические поправки малы при  $x \sim \sqrt{\theta/\alpha}$  по сравнению с квадратичным слагаемым  $\alpha x^2$ , интеграл (II.3.19—bj69) приближенно равен единице.

Раскладывая экспоненты в ряды и заменяя нижний предел на  $-\infty$ :

$$\tilde{I} \simeq \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} d\xi \left( 1 + \sqrt{\frac{\theta}{\alpha}} \frac{1}{r_0} \xi \right)^2 \left( 1 - \frac{\beta\theta^{1/2}}{\alpha^{3/2}} \xi^3 + \frac{1}{2} \frac{\beta^2\theta}{\alpha^3} \xi^6 + \dots \right) \left( 1 - \frac{\gamma\theta}{\alpha^2} \xi^4 + \dots \right) e^{-\xi^2},$$

раскрывая скобки и удерживая только слагаемые, линейные по  $\theta$ , принимая во внимание, что интегралы от нечетных функций равны нулю, покажите, что

$$\tilde{I} \simeq 1 + \frac{\theta}{\alpha r_0^2} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} d\xi \xi^2 e^{-\xi^2} - \frac{2\beta\theta}{\alpha^2 r_0} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} d\xi \xi^4 e^{-\xi^2} + \frac{\beta^2\theta}{2\alpha^3} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} d\xi \xi^6 e^{-\xi^2} - \frac{\gamma\theta}{\alpha^2} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} d\xi \xi^4 e^{-\xi^2} + \dots$$

Интегралы  $\int_{-\infty}^{+\infty} d\xi \xi^{2m} e^{-\alpha\xi^2}$  вычисляются дифференцированием выражения (II.3.7—s3-1) по параметру  $\alpha$ . Покажите, что

$$\tilde{I} \simeq 1 + \kappa\theta, \quad [bj71] \quad (II.3.21)$$

получите отсюда ответ.

● ЗАДАЧА II.20 НА ДОМ: *zs3-7! Рассчитать с учетом первой поправки среднюю длину двухатомной молекулы.*

▲ ОТВЕТ :

$$l \simeq r_0 + \frac{\theta}{\alpha} \left( \frac{1}{2r_0} - \frac{3\beta}{4\alpha} \right).$$

□ УКАЗАНИЕ К РЕШЕНИЮ : Используя классическое каноническое распределение Гиббса, получите формулу:

$$l = \langle |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| \rangle = \frac{\int d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| e^{-H/\theta}}{\int d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 e^{-H/\theta}}. \quad [bj73] \quad (II.3.22)$$

Приведите ее к виду

$$l = \frac{\int d\mathbf{r} |\mathbf{r}| e^{-\Phi(|\mathbf{r}|)/\theta}}{\int d\mathbf{r} e^{-\Phi(|\mathbf{r}|)/\theta}}. \quad [bj74] \quad (II.3.23)$$

Рассмотрите разность

$$l - r_0 = \frac{\int d\mathbf{r} (|\mathbf{r}| - r_0) e^{-\Phi(|\mathbf{r}|)/\theta}}{\int d\mathbf{r} e^{-\Phi(|\mathbf{r}|)/\theta}} = \frac{\int_0^\infty dr 4\pi r^2 (r - r_0) e^{-\Phi(r)/\theta}}{\int_0^\infty dr 4\pi r^2 e^{-\Phi(r)/\theta}}. \quad [bj76] \quad (II.3.24)$$

Рассматривая замену  $r = r_0 + \sqrt{\frac{\theta}{\alpha}} \xi$ , преобразуйте соотношение (II.3.24—bj76) к виду

$$l - r_0 \simeq \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} d\xi \left( 1 + \sqrt{\frac{\theta}{\alpha}} \frac{1}{r_0} \xi \right)^2 \sqrt{\frac{\theta}{\alpha}} \xi e^{-\xi^2 - \frac{\beta\theta^{1/2}}{\alpha^{3/2}} \xi^3 - \frac{\gamma\theta}{\alpha^2} \xi^4}}{\int_{-\infty}^{+\infty} d\xi \left( 1 + \sqrt{\frac{\theta}{\alpha}} \frac{1}{r_0} \xi \right)^2 e^{-\xi^2 - \frac{\beta\theta^{1/2}}{\alpha^{3/2}} \xi^3 - \frac{\gamma\theta}{\alpha^2} \xi^4}}$$

Покажите, что при условиях (II.3.20—bj70) знаменатель дроби приближенно равен  $\sqrt{\pi}$ , а числитель -

$$\sqrt{\frac{\theta}{\alpha}} \left( \sqrt{\frac{\theta}{\alpha}} \frac{1}{r_0} \int_{-\infty}^{+\infty} \xi^2 e^{-\xi^2} d\xi - \frac{\beta\theta^{1/2}}{\alpha^{3/2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \xi^4 e^{-\xi^2} d\xi \right)$$

Вычисляя интегралы, получите ответ.

**3.1.5 Теорема о равнораспределении энергии для классической системы в термостате**

В предыдущих пунктах были рассмотрены простейшие примеры классических систем в термостате. Показано, что 3 поступательные степени свободы дают вклад  $\frac{3}{2}\theta$  в энергию свободной частицы, две вращательные степени свободы ротатора дают вклад  $\theta$  в среднюю энергию, а каждая колебательная степень свободы дает вклад  $\theta$ .

Данные результаты являются частными случаями общей теоремы о равнораспределении энергии по степеням свободы классической статистической системы (или теоремы о вириале). Одна из ее возможных формулировок заключается в следующем. Средние значения по каноническому распределению Гиббса для классической системы в термостате с температурой  $\theta$  удовлетворяют свойствам

$$\langle p_i \frac{\partial H}{\partial p_j} \rangle = \theta \delta_{ij}; \quad \langle q_i \frac{\partial H}{\partial q_j} \rangle = \theta \delta_{ij}; \quad \langle p_i \frac{\partial H}{\partial q_j} \rangle = 0. \quad [bjj1] \quad (II.3.25)$$

• **ЗАДАЧА II.21**: *Доказать теорему о равнораспределении энергии (теорему о вириале).*

□ **РЕШЕНИЕ** : Докажем для примера первое из свойств. Запишем среднее значение в виде

$$\langle p_i \frac{\partial H}{\partial p_j} \rangle = \frac{\int dp dq p_i \frac{\partial H}{\partial p_j} e^{-H/\theta}}{\int dp dq e^{-H/\theta}}.$$

Воспользуемся преобразованием

$$\frac{\partial H}{\partial p_j} e^{-H/\theta} = -\theta \frac{\partial}{\partial p_j} e^{-H/\theta}.$$

Получим:

$$\langle p_i \frac{\partial H}{\partial p_j} \rangle = -\theta \frac{\int dp dq p_i \frac{\partial}{\partial p_j} e^{-H/\theta}}{\int dp dq e^{-H/\theta}}.$$

Проинтегрируем теперь числитель дроби по частям, учитывая, что на бесконечности  $e^{-H/\theta}$  быстро убывает:

$$\int dp dq p_i \frac{\partial}{\partial p_j} e^{-H/\theta} = - \int dp dq e^{-H/\theta} \frac{\partial}{\partial p_j} p_i.$$

Поскольку  $\frac{\partial p_i}{\partial p_j} = \delta_{ij}$ , получим

$$\langle p_i \frac{\partial H}{\partial p_j} \rangle = \theta \frac{\int dp dq e^{-H/\theta} \delta_{ij}}{\int dp dq e^{-H/\theta}} = \theta \delta_{ij}$$

Тем самым первое из равенств (II.3.25—bjj1) проверено. Остальные свойства проверяются аналогично.

▲ **ЗАМЕЧАНИЕ** : Из теоремы (II.3.25—bjj1) вытекают важные следствия для классической системы с поступательными, вращательными и колебательными степенями свободы в термостате, с гамильтонианом

$$H = \sum_{i=1}^s a_i(q) p_i^2 + \sum_{I=1}^S (\gamma_I P_I^2 + \lambda_I Q_I^2), \quad [bjj2] \quad (II.3.26)$$

где  $\{(p_i, q_i)\}$  — импульсы и координаты, соответствующие поступательным и вращательным степеням свободы,  $\{(P_I, Q_I)\}$  — импульсы и координаты, соответствующие колебательным степеням свободы. Из (II.3.25—bjj1) получим:  $\theta = \langle p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \rangle$  (суммирования по  $i$  нет); отсюда  $\theta = \langle p_i \cdot 2a_i(q) p_i \rangle$  и

$$\langle a_i(q) p_i^2 \rangle = \frac{\theta}{2},$$

Следовательно, средняя энергия, приходящаяся на каждую поступательную или вращательную степень свободы равна  $\theta/2$ . Аналогично показывается, что

$$\langle \gamma_I P_I^2 \rangle = \frac{\theta}{2}; \quad \langle \lambda_I Q_I^2 \rangle = \frac{\theta}{2}; \quad [bjj3] \quad (II.3.27)$$

следовательно, для каждой колебательной степени свободы средняя кинетическая энергия и средняя потенциальная энергия, приходящиеся на данную степень свободы, по отдельности равны  $\theta/2$ . Тем самым суммарная средняя энергия в расчете на одну колебательную степень свободы равна  $\theta$ . С учетом всех степеней свободы средняя энергия системы с гамильтонианом (II.3.26—bjj2) в термостате равна

$$\langle \varepsilon \rangle = \left( \frac{s}{2} + S \right) \theta. \quad [bjj4] \quad (II.3.28)$$

Теорему о равнораспределении (о вириале) в форме (II.3.25—bjj1) можно использовать и для систем, не относящихся к типу (II.3.26—bjj2). В качестве простейшего примера рассмотрим гамильтониан

$$H = \frac{p^2}{2m} + aq^4. \quad [bjj5] \quad (II.3.29)$$

**• ЗАДАЧА II.22:** *zs3-8a! Рассчитайте среднее значение потенциальной энергии системы с гамильтонианом (II.3.29—bjj5) в термостате.*

**□ РЕШЕНИЕ :** Из (II.3.25—bjj1) получим  $\theta = \langle q \frac{\partial H}{\partial q} \rangle$ , или  $\theta = \langle q \cdot 4aq^3 \rangle$ , или

$$\langle aq^4 \rangle = \frac{\theta}{4}.$$

Тем самым для системы (II.3.29—bjj5) средняя потенциальная энергия равна  $\theta/4$ .

△ Конец семинара 12

• *Возможное задание на дом: задачи II.19—zs3-6, II.20—zs3-7.*

△ Начало семинара 13

### 3.2 Газ из молекул с квантовыми степенями свободы

Перейдем теперь к исследованию идеальных газов с внутренними квантовыми степенями свободы. Внутреннюю энергию и теплоемкость таких систем можно рассчитать по уже рассмотренной схеме: рассмотреть систему из одной молекулы в термостате; найти для нее среднее значение энергии  $\langle \varepsilon \rangle$ ; умножить результат на число частиц  $N$  и получить выражение для внутренней энергии газа  $\mathcal{E} = N \langle \varepsilon \rangle$ .

Рассмотрим простейшие примеры квантовых систем в термостате: двухуровневую систему, квантовый осциллятор, квантовый ротатор, свободную частицу.

#### 3.2.1 Двухуровневая система

Рассмотрим двухуровневую систему, которая может находиться на двух уровнях энергии  $|0\rangle$  и  $|1\rangle$ , являющихся собственными для оператора Гамильтона  $\hat{H}$ :

$$\hat{H}|0\rangle = \varepsilon_0|0\rangle; \quad \hat{H}|1\rangle = \varepsilon_1|1\rangle.$$

В матричном виде гамильтониан можно записать как

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} \varepsilon_0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_1 \end{pmatrix};$$

матрица плотности системы в термостате запишется как

$$\hat{\rho} = \frac{1}{Z} e^{-\hat{H}/\theta} = \frac{1}{Z} \begin{pmatrix} e^{-\varepsilon_0/\theta} & 0 \\ 0 & e^{-\varepsilon_1/\theta} \end{pmatrix}.$$

Статистическая сумма  $Z$  определяется из условия нормировки  $Tr \hat{\rho} = 1$  и имеет вид

$$Z = Tre^{-\hat{H}/\theta} = e^{-\varepsilon_0/\theta} + e^{-\varepsilon_1/\theta}. \quad [bjk1] \quad (II.3.30)$$

● **ЗАДАЧА II.23**: *zs3-10! Рассчитать среднее значение энергии двухуровневой системы в термостате.*

□ **РЕШЕНИЕ** : По стандартной квантовомеханической формуле

$$\begin{aligned} \langle \varepsilon \rangle &= Tr \hat{H} \hat{\rho} = Tr \begin{pmatrix} \varepsilon_0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_1 \end{pmatrix} \frac{1}{Z} \begin{pmatrix} e^{-\varepsilon_0/\theta} & 0 \\ 0 & e^{-\varepsilon_1/\theta} \end{pmatrix} = \frac{1}{Z} Tr \begin{pmatrix} \varepsilon_0 e^{-\varepsilon_0/\theta} & 0 \\ 0 & \varepsilon_1 e^{-\varepsilon_1/\theta} \end{pmatrix} = \\ &= \frac{1}{Z} (\varepsilon_0 e^{-\varepsilon_0/\theta} + \varepsilon_1 e^{-\varepsilon_1/\theta}) = \frac{\varepsilon_0 e^{-\varepsilon_0/\theta} + \varepsilon_1 e^{-\varepsilon_1/\theta}}{e^{-\varepsilon_0/\theta} + e^{-\varepsilon_1/\theta}} \quad [s3-10] \end{aligned} \quad (II.3.31)$$

▲ **ЗАМЕЧАНИЕ** : Из результата (II.3.31—s3-10) вытекает, что внутренняя энергия газа  $N$  двухуровневых систем без учета их пространственного движения равна

$$\mathcal{E} = N \langle \varepsilon \rangle = N \frac{\varepsilon_0 e^{-\varepsilon_0/\theta} + \varepsilon_1 e^{-\varepsilon_1/\theta}}{e^{-\varepsilon_0/\theta} + e^{-\varepsilon_1/\theta}}$$

Если учесть, что молекула, представляемая в виде "двухуровневой системы", совершает также поступательное движение, то к полученному результату (II.3.31—s3-10) нужно прибавить энергию поступательного движения  $\frac{3}{2}\theta$ . Тем самым при учете поступательного движения молекул – двухуровневых систем внутренняя энергия газа  $N$  частиц равна

$$\mathcal{E} = N \frac{\varepsilon_0 e^{-\varepsilon_0/\theta} + \varepsilon_1 e^{-\varepsilon_1/\theta}}{e^{-\varepsilon_0/\theta} + e^{-\varepsilon_1/\theta}} + \frac{3}{2} N \theta.$$

Обобщим результат задачи II.23—zs3-10 на случай, когда уровни энергии вырождены. Именно, пусть кратность вырождения уровня  $\varepsilon_0$  равна  $g_0$ , кратность вырождения уровня  $\varepsilon_1$  равна  $g_1$ .

● **ЗАДАЧА II.24 НА ДОМ** : *zs3-11! 1. Нарисовать матрицу плотности такой системы, находящейся в термостате при температуре  $\theta$  (учтите, что ее размер  $(g_0 + g_1) \times (g_0 + g_1)$ !) 2. Рассчитать среднюю энергию двухуровневой системы в термостате и удельную теплоемкость  $c_v$  газа  $N$  двухуровневых систем без учета пространственного движения и с учетом пространственного движения.*

▲ **ОТВЕТ** :

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{g_0 \varepsilon_0 e^{-\varepsilon_0/\theta} + g_1 \varepsilon_1 e^{-\varepsilon_1/\theta}}{g_0 e^{-\varepsilon_0/\theta} + g_1 e^{-\varepsilon_1/\theta}},$$

теплоемкость без учета пространственного движения

$$c_v = \frac{\partial \langle \varepsilon \rangle}{\partial \theta} = \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)^2}{\theta^2} \frac{g_0 g_1 e^{-\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}{\theta}}}{(g_0 + g_1 e^{-\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}{\theta}})^2}; \quad [s3-10a] \quad (II.3.32)$$

для учета пространственного движения надо прибавить  $3/2$ .

▲ **ЗАМЕЧАНИЕ** : Как вытекает из (II.3.32—s3-10a), при низких температурах  $\theta \ll \varepsilon_1 - \varepsilon_0$  теплоемкость экспоненциально стремится к нулю:

$$c_v \simeq \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)^2}{\theta^2} \frac{g_1}{g_0} e^{-\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}{\theta}}. \quad [bj40] \quad (II.3.33)$$

Этот результат для удельной теплоемкости газа из двухуровневых систем является достаточно общим. Действительно, при таких температурах для любой молекулы можно приближенно считать, что она находится

в основном или низшем возбужденном состоянии, и учитывать только эти состояния (с учетом вырождения). Следовательно, результат (II.3.33—bj40) можно использовать для исследования теплоемкости с учетом электронных переходов в молекуле.

Рассмотрим теперь газ из  $N$  двухуровневых систем, каждая из которых может находиться на (невыврожденных) уровнях энергии  $\varepsilon_0$  и  $\varepsilon_1$ .

- ЗАДАЧА II.25 НА ДОМ: zs3-12! 1. Получить формулу для вероятности  $w\{N_1\}$  того, что  $N_1$  частиц находятся на уровне энергии  $\varepsilon_1$ , а остальные  $N - N_1$  частиц — на уровне  $\varepsilon_0$ .  
 2. Рассчитать  $\langle N_1 \rangle$  и  $\langle (\Delta N_1)^2 \rangle$ .  
 3. Показать, что при  $N \rightarrow \infty$  распределение вероятности для величины  $\xi = \frac{N_1 - \langle N_1 \rangle}{\sqrt{N}}$  переходит в гауссовское.

▲ ОТВЕТ:

$$w\{N_1\} = \frac{N!}{N_1!(N - N_1)!} w_1^{N_1} w_0^{N - N_1}; \quad [bjz6] \quad (II.3.34)$$

$$\langle N_1 \rangle = N w_1, \quad \langle (\Delta N_1)^2 \rangle = N w_0 w_1, \quad [bjz6x] \quad (II.3.35)$$

где

$$w_0 = \frac{e^{-\varepsilon_0/\theta}}{e^{-\varepsilon_0/\theta} + e^{-\varepsilon_1/\theta}}; \quad w_1 = \frac{e^{-\varepsilon_1/\theta}}{e^{-\varepsilon_0/\theta} + e^{-\varepsilon_1/\theta}}$$

вероятности обнаружить систему на нулевом и первом уровне энергии соответственно.

□ УКАЗАНИЕ К РЕШЕНИЮ: Биномиальное распределение (II.3.34—bjz6) можно проинтерпретировать так: величина  $w_1^{N_1} w_0^{N - N_1}$  является вероятностью того, что заданные  $N_1$  атомов находятся на первом уровне энергии, а  $N - N_1$  атомов — на нулевом уровне. Величина  $\frac{N!}{N_1!(N - N_1)!}$  является числом способов, которыми можно выбрать  $N_1$  атомов из  $N$ .

Средние значения по биномиальному распределению (II.3.34—bjz6) можете рассчитать так: продифференцируйте по параметру  $w_1$  тождество

$$(w_0 + w_1)^N = \sum_{N_1=0}^N \frac{N!}{N_1!(N - N_1)!} w_1^{N_1} w_0^{N - N_1},$$

умножьте результат на  $w_1$  (получится формула для среднего  $N_1$ ), вновь повторите эту процедуру (получится формула для  $\langle N_1^2 \rangle$ ).

Для получения гауссовского распределения выразите  $N_1$  через  $\xi$ , воспользуйтесь формулой Стирлинга для  $K!$  и перейдите к пределу  $N \rightarrow \infty$ .

### 3.2.2 Общий случай

Запишем в матричном виде каноническое распределение Гиббса для молекулы в термостате. В базисе из собственных функций гамильтониана молекулы оператор Гамильтона и матрица плотности диагональны:

$$H = \begin{pmatrix} \varepsilon_0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & \varepsilon_1 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & \varepsilon_2 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}, \quad \rho = \frac{1}{Z} \begin{pmatrix} e^{-\varepsilon_0/\theta} & 0 & 0 & \dots \\ 0 & e^{-\varepsilon_1/\theta} & 0 & \dots \\ 0 & 0 & e^{-\varepsilon_2/\theta} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix};$$

при этом статистическая сумма  $Z$  определяется из условия нормировки  $\text{Tr} \rho = 1$ , или

$$Z = \sum_n e^{-\varepsilon_n/\theta}. \quad [s3 - 11] \quad (II.3.36)$$

- ЗАДАЧА II.26: zs3-13! Получить формулу для  $\langle \varepsilon \rangle$  и выразить эту величину через производную по  $\theta$  от статистической суммы.

□ РЕШЕНИЕ : По формулам квантовой механики

$$\langle \varepsilon \rangle = \text{Tr} \hat{H} \hat{\rho} = \frac{1}{Z} \sum_n \varepsilon_n e^{-\varepsilon_n/\theta} = \frac{\sum_n \varepsilon_n e^{-\varepsilon_n/\theta}}{\sum_n e^{-\varepsilon_n/\theta}}. \quad [s3-12] \quad (II.3.37)$$

Для производной  $\frac{\partial Z}{\partial \theta}$  имеем:

$$\frac{\partial Z}{\partial \theta} = \sum_n e^{-\varepsilon_n/\theta} \frac{\varepsilon_n}{\theta^2},$$

следовательно,

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{1}{Z} \theta^2 \frac{\partial Z}{\partial \theta} = \theta^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial \theta}. \quad [s3-13] \quad (II.3.38)$$

Формула (II.3.38—s3-13) будет использована при решении задач.

### 3.2.3 Квантовый гармонический осциллятор

Рассмотрим теперь квантовый осциллятор — систему с гамильтонианом

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{m\omega^2 x^2}{2}. \quad [bj45] \quad (II.3.39)$$

Как известно <sup>43</sup>, спектр гармонического осциллятора имеет вид

$$\varepsilon_n = \hbar\omega(n + 1/2), \quad n = \overline{0, \infty}.$$

• ЗАДАЧА II.27: *zs3-14! Рассчитать среднюю энергию для гармонического осциллятора в термостате. и удельную теплоемкость  $c_v$  для газа из независимых квантовых осцилляторов.*

□ РЕШЕНИЕ : Воспользуемся формулой (II.3.38—s3-13). По формуле (II.3.36—s3-11) рассчитаем статистическую сумму  $Z$ :

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left[-\frac{\hbar\omega}{\theta}(n + 1/2)\right] = e^{-\frac{\hbar\omega}{2\theta}} \sum_{n=0}^{\infty} (e^{-\frac{\hbar\omega}{\theta}})^n = \frac{e^{-\hbar\omega/2\theta}}{1 - e^{-\hbar\omega/\theta}}. \quad [s3-14] \quad (II.3.40)$$

Здесь использована формула для суммы бесконечной геометрической прогрессии. По формуле (II.3.38—s3-13) получим:

$$\langle \varepsilon \rangle = \theta^2 \frac{\partial}{\partial \theta} \left( -\frac{\hbar\omega}{2\theta} - \ln(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{\theta}}) \right) = \theta^2 \left( \frac{\hbar\omega}{2\theta} - \frac{1}{1 - e^{-\hbar\omega/\theta}} (-e^{-\hbar\omega/\theta}) \frac{\hbar\omega}{\theta^2} \right) = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/\theta} - 1}. \quad [s3-15] \quad (II.3.41)$$

Следовательно, удельная теплоемкость газа независимых квантовых осцилляторов равна:

$$c_v = \frac{\partial \langle \varepsilon \rangle}{\partial \theta} = \left( \frac{\hbar\omega}{\theta} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/\theta}}{(e^{\hbar\omega/\theta} - 1)^2}. \quad [bj46] \quad (II.3.42)$$

▲ ЗАМЕЧАНИЕ : При высоких температурах  $\theta \gg \hbar\omega$  из (II.3.41—s3-15) получим:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{1 + \frac{\hbar\omega}{\theta} + \dots - 1} \simeq \theta, \quad c_v \simeq 1,$$

и результаты квантовой статистической физики переходят в предсказания классической теории. При низких же температурах  $\theta \ll \hbar\omega$  внутренняя энергия равна энергии основного состояния с экспоненциальной точностью

$$\langle \varepsilon \rangle \simeq \frac{\hbar\omega}{2} + \hbar\omega e^{-\hbar\omega/\theta}.$$

<sup>43</sup>Предполагается, что читатель знаком с выводом данной формулы, который приведен, например, в [I2003](приложение В, параграф В.4)



а удельная теплоемкость газа из независимых осцилляторов экспоненциально мала

$$c_v \simeq \left(\frac{\hbar\omega}{\theta}\right)^2 e^{-\hbar\omega/\theta}$$

и совпадает с формулой (II.3.33—bj40) для газа из двухуровневых систем с уровнями энергий  $\frac{\hbar\omega}{2}$  и  $\frac{3}{2}\hbar\omega$ .

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: Полученные результаты можно использовать, исследуя газы из молекул с колебательной степенью свободы. Действительно, при низких температурах  $\theta \ll \hbar\omega$  колебательная степень свободы не дает никакого вклада в удельную внутреннюю энергию и теплоемкость, при  $\theta \gg \hbar\omega$  — дает вклад в удельную внутреннюю энергию, равный  $\theta$ , увеличивая удельную теплоемкость на единицу. Если обозначить теплоемкость газа при  $\theta \ll \hbar\omega$  через  $c_{v1}$ , а при  $\theta \gg \hbar\omega$  — через  $c_{v2}$ , то окажется, что

$$c_{v2} = c_{v1} + 1.$$

При этом при промежуточных температурах

$$c_v = c_{v1} + \left(\frac{\hbar\omega}{\theta}\right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/\theta}}{(e^{\hbar\omega/\theta} - 1)^2}.$$

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: Еще одна область применения задачи о квантовом гармоническом осцилляторе — теория твердого тела, которое может быть рассмотрено как система  $3N$  независимых осцилляторов. В модели Эйнштейна предполагается, что частоты всех осцилляторов одинаковы и равны  $\omega_E$ . Следовательно, внутренняя энергия твердого тела в модели Эйнштейна равна

$$\mathcal{E} = 3N \left( \frac{\hbar\omega_E}{2} + \frac{\hbar\omega_E}{e^{\hbar\omega_E/\theta} - 1} \right),$$

а удельная теплоемкость равна

$$c = 3 \left( \frac{\hbar\omega_E}{\theta} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega_E/\theta}}{(e^{\hbar\omega_E/\theta} - 1)^2}.$$

Предсказание модели Эйнштейна, согласно которому теплоемкость твердого тела при низких температурах стремится к нулю экспоненциально, противоречит опыту. Поэтому Дебай предложил другую, более сложную модель твердого тела, в которой осцилляторы-фононы не все имеют одинаковую частоту, а распределены по частотам по аналогии с фотонным газом. Эта модель рассматривается в следующих параграфах.

### 3.2.4 Квантовый ротатор

Рассмотрим теперь квантовый ротатор — систему с гамильтонианом вида

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2I} \left( \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right). \quad [bj47] \quad (II.3.43)$$

Как известно <sup>44</sup>, спектр квантового ротатора имеет вид

$$E_{lm} = \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1), \quad l = \overline{0, \infty}, m = \overline{-l, l}.$$

К сожалению, статистическая сумма и средняя энергия для квантового ротатора в термостате точно не рассчитываются. Однако можно исследовать высокотемпературный и низкотемпературный пределы для этих величин.

<sup>44</sup>Предполагается, что читатель знаком также и с выводом этой формулы который приведен, например, в [I2003](приложение В, параграф В.4)

• ЗАДАЧА II.28: *zs3-15! При низких температурах рассчитать среднюю энергию квантового ротатора в термостате, а также удельную теплоемкость газа из квантовых ротаторов.*

□ РЕШЕНИЕ : При низких температурах среднюю энергию квантового ротатора можно оценить, используя формулу (II.3.37—s3-12):

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l E_{lm} e^{-E_{lm}/\theta}}{\sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l e^{-E_{lm}/\theta}} = \frac{\sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1) e^{-\frac{\hbar^2}{2I\theta} l(l+1)}}{\sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\frac{\hbar^2}{2I\theta} l(l+1)}}.$$

При  $\theta \ll \frac{\hbar^2}{2I}$  слагаемые в числителе и знаменателе быстро убывают с ростом  $l$ , поэтому как числитель, так и знаменатель можно приближенно заменить первым ненулевым слагаемым; в числителе это слагаемое с  $l = 1$ , в знаменателе — с  $l = 0$ :

$$\begin{aligned} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1) e^{-\frac{\hbar^2}{2I\theta} l(l+1)} &\simeq 3 \cdot \frac{\hbar^2}{I} e^{-\frac{\hbar^2}{I\theta}}; \\ \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\frac{\hbar^2}{2I\theta} l(l+1)} &\simeq 1. \end{aligned}$$

Следовательно,

$$\langle \varepsilon \rangle \simeq \frac{3\hbar^2}{I} e^{-\frac{\hbar^2}{I\theta}}; \quad \theta \ll \hbar^2/I.$$

Теплоемкость газа из квантовых ротаторов без учета их пространственного движения рассчитывается по формуле

$$c = \frac{\partial \langle \varepsilon \rangle}{\partial \theta} \simeq 3 \left( \frac{\hbar^2}{I\theta} \right)^2 e^{-\hbar^2/I\theta}. \quad [bj49] \quad (II.3.44)$$

Она совпадает с формулой (II.3.33—bj40) для газа из двухуровневых систем с уровнями энергии  $E_0 = 0$ ,  $E_1 = \hbar^2/I$  при кратностях вырождения  $g_0 = 1$ ,  $g_1 = 3$ .

• ЗАДАЧА II.29: *zs3-16! При высоких температурах рассчитать среднюю энергию квантового ротатора в термостате, а также удельную теплоемкость газа из квантовых ротаторов.*

□ РЕШЕНИЕ : Воспользуемся формулой (II.3.38—s3-13). Для статистической суммы  $Z$  имеем:

$$Z = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l e^{-E_{lm}/\theta} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\frac{\hbar^2}{2I\theta} l(l+1)} \quad [bj48] \quad (II.3.45)$$

Обозначим

$$\alpha = \frac{\hbar^2}{2I\theta}$$

и оценим  $Z$  при  $\alpha \ll 1$ . Приведем выражение (II.3.45—bj48) к виду интегральной суммы

$$Z = 2 \frac{e^{\alpha/4}}{\sqrt{\alpha}} \sum_{\xi} \xi e^{-\xi^2}$$

по  $\xi$ , пробегающему дискретный набор значений  $\xi = \sqrt{\alpha}(l + 1/2)$ . Учитывая, что расстояние между соседними  $\xi$  равно  $\sqrt{\alpha}$ , заменим сумму при малых  $\alpha$  на интеграл

$$\sum_{\xi} \xi e^{-\xi^2} \simeq \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \int_0^{\infty} d\xi \xi e^{-\xi^2} = \frac{1}{2\sqrt{\alpha}}.$$

Следовательно,

$$Z \simeq \frac{1}{\alpha} = \frac{2I\theta}{\hbar^2}, \quad \theta \gg \hbar^2/I.$$

Отсюда по формуле (II.3.38—s3-13)

$$\begin{aligned} \langle \varepsilon \rangle &= \theta^2 \frac{\partial}{\partial \theta} \ln Z = \theta^2 \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \ln \frac{2I}{\hbar^2} + \ln \theta \right) = \theta, \\ c &\simeq 1, \quad \theta \gg \hbar^2/I. \quad [bj50] \end{aligned} \quad (II.3.46)$$

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: В реалистичном случае, когда молекула-ротатор совершает еще и поступательное движение, к удельной теплоемкости газа из ротаторов (П.3.44—bj49), (П.3.46—bj50) нужно добавить  $3/2$ , получая таким образом:

$$c = \begin{cases} \frac{3}{2} + 3 \left( \frac{\hbar^2}{I\theta} \right)^2 e^{-\hbar^2/I\theta}, & \theta \ll \hbar^2/I; \\ \frac{5}{2}, & \theta \gg \hbar^2/I. \end{cases}$$

### 3.3 Электрические и магнитные свойства газов

Часто встречается задача о расчете намагниченности или поляризации статистической системы во внешнем электрическом или магнитном поле. Для достаточно разреженных газов эту задачу можно решать следующим образом: сначала рассчитывается средний магнитный момент одной частицы  $\langle \vec{\mu} \rangle$  в магнитном поле, после чего намагниченность определяется по формуле  $\frac{N}{V} \langle \vec{\mu} \rangle$ . Аналогично, поляризацию можно рассчитать по формуле  $\frac{N}{V} \langle \vec{p}^e \rangle$ , где  $\langle \vec{p}^e \rangle$  — средний электрический дипольный момент одной молекулы во внешнем электрическом поле.

Рассмотрим простейшие примеры.

#### 3.3.1 Спин в магнитном поле

**● ЗАДАЧА П.30**: *zs3-17! Рассчитать намагниченность системы из  $N$  невзаимодействующих спинов  $1/2$  с магнитными моментами  $\beta$  в магнитном поле  $\mathcal{H}$ , направленном вдоль оси  $Oz$ , при температуре  $\theta$ .*

**□ РЕШЕНИЕ**: Согласно приведенному плану, достаточно рассмотреть один спин в магнитном поле и рассчитать среднее значение его магнитного момента, направленное из соображений симметрии также вдоль оси  $Oz$ :  $\langle \vec{\mu} \rangle = (0, 0, \langle \mu_z \rangle)$ . Тогда намагниченность

$$\langle M_z \rangle = \frac{N}{V} \langle \mu_z \rangle.$$

Спин в магнитном поле является двухуровневой системой. При этом в состоянии  $|\uparrow\rangle$  спин направлен вдоль оси  $Oz$ , в состоянии  $|\downarrow\rangle$  — противоположно этой оси. Энергии спина в этих состояниях равны соответственно  $\pm\beta\mathcal{H}$ , где  $\beta$  — величина магнитного момента:

$$\hat{H}|\uparrow\rangle = -\beta\mathcal{H}|\uparrow\rangle; \quad \hat{H}|\downarrow\rangle = \beta\mathcal{H}|\downarrow\rangle,$$

или в матричном виде

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} -\beta\mathcal{H} & 0 \\ 0 & \beta\mathcal{H} \end{pmatrix},$$

а оператор проекции магнитного момента на ось  $Oz$  записывается как

$$\hat{\mu}_z = \begin{pmatrix} \beta & 0 \\ 0 & -\beta \end{pmatrix},$$

Матрица плотности данной системы в термостате с температурой  $\theta$  равна

$$\hat{\rho} = \begin{pmatrix} w_{\uparrow} & 0 \\ 0 & w_{\downarrow} \end{pmatrix},$$

где

$$w_{\uparrow} = \frac{1}{Z} e^{\beta\mathcal{H}/\theta}; \quad w_{\downarrow} = \frac{1}{Z} e^{-\beta\mathcal{H}/\theta}, \quad Z = e^{-\beta\mathcal{H}/\theta} + e^{\beta\mathcal{H}/\theta}$$

являются вероятностями обнаружить спин направленным вдоль оси  $Oz$  и противоположно ей. Среднее значение  $\mu_z$  определяется по формуле

$$\langle \mu_z \rangle = \text{Tr} \hat{\mu}_z \hat{\rho} = \text{Tr} \begin{pmatrix} \beta & 0 \\ 0 & -\beta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} w_{\uparrow} & 0 \\ 0 & w_{\downarrow} \end{pmatrix} = \beta \cdot w_{\uparrow} + (-\beta) \cdot w_{\downarrow} = \frac{\beta e^{\beta\mathcal{H}/\theta} - \beta e^{-\beta\mathcal{H}/\theta}}{e^{-\beta\mathcal{H}/\theta} + e^{\beta\mathcal{H}/\theta}} = \beta \hbar \frac{\beta\mathcal{H}}{\theta}.$$

Следовательно, намагниченность системы  $N$  спинов в магнитном поле  $\mathcal{H}$  при температуре  $\theta$  в пренебрежении взаимодействием спинов друг с другом равна

$$\langle M_z \rangle = \frac{N}{V} \beta \hbar \frac{\beta\mathcal{H}}{\theta}.$$

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: Поскольку при малых  $\alpha$  справедливо свойство  $th\alpha \simeq \alpha$ , в слабых полях  $M_z$  линейно зависит от  $\mathcal{H}$ :

$$\langle M_z \rangle \simeq \frac{N\beta^2}{V\theta} \mathcal{H}, \quad \frac{\beta\mathcal{H}}{\theta} \ll 1,$$

а в сильных полях наступает насыщение:

$$\langle M_z \rangle \simeq \frac{N\beta}{V} \quad \frac{\beta\mathcal{H}}{\theta} \gg 1.$$

### 3.3.2 Газ классических ротаторов-диполей в электрическом (магнитном) поле

Рассмотрим теперь газ  $N$  классических ротаторов с дипольным моментом в электрическом (магнитном) поле. Обе системы исследуются идентичными методами; разберем подробнее случай электрического поля.

**● ЗАДАЧА II.31**: *zs3-18! Рассчитать поляризацию системы  $N$  независимых классических ротаторов-диполей в электрическом поле  $E_0$  при температуре  $\theta$ . Электрический дипольный момент ротатора равен  $\mathcal{P}$ .*

**□ РЕШЕНИЕ**: Согласно схеме расчета, поляризацию газа можно выразить через средний электрический дипольный момент  $\langle p_z^e \rangle$  одной молекулы

$$\langle P_z \rangle = \frac{N}{V} \langle p_z^e \rangle;$$

при этом из соображений симметрии

$$\langle P_x \rangle = 0; \quad \langle P_y \rangle = 0.$$

Рассмотрим поэтому один классический ротатор в электрическом поле  $E_0$  — систему с гамильтонианом

$$H = \frac{p_\vartheta^2}{2I} + \frac{p_\varphi^2}{2I \sin^2 \vartheta} - \mathcal{P} E_0 \cos \vartheta.$$

Здесь  $\mathcal{P}$  — абсолютное значение дипольного момента,  $\vartheta$  и  $\varphi$  — сферические углы. Для данной системы, находящейся в термостате, запишем классическое каноническое распределение Гиббса:

$$\rho(p_\vartheta, p_\varphi, \vartheta, \varphi) = \text{conste}^{-H/\theta} = \text{conste}^{-\frac{p_\vartheta^2}{2I\theta} - \frac{p_\varphi^2}{2I\theta \sin^2 \vartheta} - \frac{\mathcal{P} E_0}{\theta} \cos \vartheta}.$$

Среднее значение проекции дипольного момента на ось  $Oz$   $p_z^e = \mathcal{P} \cos \vartheta$  можно рассчитать по формуле

$$\langle p_z^e \rangle = \langle \mathcal{P} \cos \vartheta \rangle = \frac{\int dp_\vartheta dp_\varphi d\vartheta d\varphi \mathcal{P} \cos \vartheta e^{-\frac{p_\vartheta^2}{2I\theta} - \frac{p_\varphi^2}{2I\theta \sin^2 \vartheta} - \frac{\mathcal{P} E_0}{\theta} \cos \vartheta}}{\int dp_\vartheta dp_\varphi d\vartheta d\varphi e^{-\frac{p_\vartheta^2}{2I\theta} - \frac{p_\varphi^2}{2I\theta \sin^2 \vartheta} - \frac{\mathcal{P} E_0}{\theta} \cos \vartheta}}.$$

Заметим, что числитель дроби можно выразить через производную по параметру  $E_0$  от знаменателя дроби — классического статистического интеграла

$$Z_c = \int dp_\vartheta dp_\varphi d\vartheta d\varphi e^{-\frac{p_\vartheta^2}{2I\theta} - \frac{p_\varphi^2}{2I\theta \sin^2 \vartheta} - \frac{\mathcal{P} E_0}{\theta} \cos \vartheta}. \quad [bj31] \quad (II.3.47)$$

Действительно,

$$\frac{\partial Z_c}{\partial E_0} = \frac{1}{\theta} \int dp_\vartheta dp_\varphi d\vartheta d\varphi \mathcal{P} \cos \vartheta e^{-\frac{p_\vartheta^2}{2I\theta} - \frac{p_\varphi^2}{2I\theta \sin^2 \vartheta} - \frac{\mathcal{P} E_0}{\theta} \cos \vartheta}.$$

Следовательно,

$$\langle p_z^e \rangle = \frac{1}{\theta} \frac{1}{Z_c} \frac{\partial Z_c}{\partial E_0} = \frac{1}{\theta} \frac{\partial \ln Z_c}{\partial E_0}. \quad [bj31a] \quad (II.3.48)$$

Рассчитаем интеграл (II.3.47—bj31).

Рассчитывая интеграл по  $p_\vartheta$  и  $p_\varphi$  по формуле (II.3.7—s3-1), получим

$$Z_c = 2\pi I \theta \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\vartheta \sin \vartheta e^{-\frac{\mathcal{P} E_0}{\theta} \cos \vartheta}.$$

Вычисляя интеграл по  $\vartheta$  и  $\varphi$ , получим

$$Z_c = (2\pi)^2 2I\theta \frac{e^{\mathcal{P}E_0/\theta} - e^{-\mathcal{P}E_0/\theta}}{2\mathcal{P}E_0/\theta}.$$

Подставим полученное выражение в (II.3.48—bj31a):

$$\langle p_z^e \rangle = \frac{1}{\theta} \frac{\partial}{\partial E_0} [\ln \{ e^{\mathcal{P}E_0/\theta} - e^{-\mathcal{P}E_0/\theta} \} - \ln E_0 + \text{const}] = \mathcal{P} \left[ \text{cth} \frac{\mathcal{P}E_0}{\theta} - \frac{\theta}{\mathcal{P}E_0} \right]. \quad [bj31c] \quad (II.3.49)$$

Следовательно, для поляризации  $\langle P_z \rangle$  получим

$$\langle P_z \rangle = \frac{N}{V} \mathcal{P} \left[ \text{cth} \frac{\mathcal{P}E_0}{\theta} - \frac{\theta}{\mathcal{P}E_0} \right]. \quad [bj31d] \quad (II.3.50)$$

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: Исследуем формулу (II.3.50—bj31d) в предельных случаях слабых и сильных полей  $\mathcal{P}E_0/\theta \ll 1$  и  $\mathcal{P}E_0/\theta \gg 1$ . В первом случае при  $\alpha = \mathcal{P}E_0/\theta \ll 1$  получим

$$\text{cth} \alpha - \frac{1}{\alpha} = \frac{\alpha \text{ch} \alpha - \text{sh} \alpha}{\alpha \text{sh} \alpha} \simeq \frac{\alpha^3/3}{\alpha^2} = \frac{\alpha}{3}, \quad [bj31h] \quad (II.3.51)$$

так что

$$\langle P_z \rangle = \frac{N\mathcal{P}^2}{3V\theta} E_0; \quad \mathcal{P}E_0/\theta \ll 1.$$

Во втором случае  $\text{cth}(\mathcal{P}E_0/\theta) \simeq 1$ ,  $\theta/\mathcal{P}E_0 \simeq 0$ , и

$$\langle P_z \rangle = \frac{N\mathcal{P}}{V}; \quad \mathcal{P}E_0/\theta \gg 1.$$

**● ЗАДАЧА II.32 НА ДОМ**: *zs3-18a!* Обобщите полученные результаты на случай газа классических ротаторов-диполей в магнитном поле.

**▲ ОТВЕТ**:

$$\langle M_z \rangle = \frac{N}{V} \beta \left[ \text{cth} \frac{\beta \mathcal{H}}{\theta} - \frac{\theta}{\beta \mathcal{H}} \right].$$

### 3.3.3 Газ свободных электронов в магнитном поле

Рассчитаем намагниченность разреженного газа свободных электронов в магнитном поле  $\mathcal{H}$ , направленном вдоль оси  $Oz$ , с учетом пространственного движения электрона и его спина. Для этого рассмотрим один электрон и найдем среднее значение  $\langle \mu_z \rangle$  для него.

**● ЗАДАЧА II.33**: *zs3-19!* Рассчитать  $\langle \mu_z \rangle$  для свободного электрона в магнитном поле в термостате.

**□ РЕШЕНИЕ**: Эта задача достаточно сложна, поэтому разбивается на несколько частей.

1. Получим формулу, связывающую  $\langle \mu_z \rangle$  и производную от статистической суммы по напряженности магнитного поля.

Вспомним, что волновая функция электрона представляет собой столбец

$$\begin{pmatrix} \psi_{\uparrow}(\mathbf{r}) \\ \psi_{\downarrow}(\mathbf{r}) \end{pmatrix},$$

а гамильтониан можно записать в виде матрицы

$$H = \begin{pmatrix} \hat{H} - \beta \mathcal{H} & 0 \\ 0 & \hat{H} + \beta \mathcal{H} \end{pmatrix} \quad [bj80] \quad (II.3.52)$$

Здесь  $\beta$  — спиновый магнитный момент электрона,  $\hat{H}$  — гамильтониан его пространственного движения:

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \left( -i\hbar \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}) \right)^2.$$

В случае однородного поля  $\vec{\mathcal{H}} = (0, 0, \mathcal{H})$ , направленного вдоль оси  $Oz$ , векторный потенциал можно выбрать в виде

$$\mathbf{A} = (0, \mathcal{H}x, 0);$$

следовательно,

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2m} \left( -i\hbar \frac{\partial}{\partial y} - \frac{e}{c} \mathcal{H}x \right)^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z^2}. \quad [bj81] \quad (II.3.53)$$

Рассчитаем  $\langle \mu_z \rangle$ . Оператор магнитного момента электрона можно представить в виде

$$\hat{\mu}_z = -\frac{\partial H}{\partial \mathcal{H}};$$

следовательно,

$$\langle \mu_z \rangle = Tr \hat{\mu}_z \hat{\rho}.$$

Записывая каноническое распределение

$$\hat{\rho} = \frac{1}{Z} e^{-H/\theta}; \quad Z = Tr e^{-H/\theta}, \quad [bj81d] \quad (II.3.54)$$

получим

$$\langle \mu_z \rangle = \frac{Tr \hat{\mu}_z e^{-H/\theta}}{Tr e^{-H/\theta}} = -\frac{Tr \frac{\partial H}{\partial \mathcal{H}} e^{-H/\theta}}{Tr e^{-H/\theta}} = \frac{\theta \frac{\partial}{\partial \mathcal{H}} Tr e^{-H/\theta}}{Tr e^{-H/\theta}} = \frac{\theta}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \mathcal{H}} = \theta \frac{\partial \ln Z}{\partial \mathcal{H}}, \quad [bj81b] \quad (II.3.55)$$

где  $Z$  — статистическая сумма (II.3.54—bj81d).

Для гамильтониана (II.3.52—bj80) представим статистическую сумму в виде

$$Z = Tr e^{-H/\theta} = Tr e^{-\frac{\hat{H}-\beta\mathcal{H}}{\theta}} + Tr e^{-\frac{\hat{H}+\beta\mathcal{H}}{\theta}} = Z_{npoctp} Z_{cnuu}, \quad [bj81a] \quad (II.3.56)$$

где

$$Z_{npoctp} = Tr e^{-\hat{H}/\theta}; \quad Z_{cnuu} = e^{\beta\mathcal{H}/\theta} + e^{-\beta\mathcal{H}/\theta}.$$

Следовательно,

$$\langle \mu_z \rangle = \langle \mu_z \rangle_{npoctp} + \langle \mu_z \rangle_{cnuu},$$

где

$$\langle \mu_z \rangle_{npoctp} = \theta \frac{\partial \ln Z_{npoctp}}{\partial \mathcal{H}}; \quad \langle \mu_z \rangle_{cnuu} = \theta \frac{\partial \ln Z_{npoctp}}{\partial \mathcal{H}} = \theta \frac{\partial}{\partial \mathcal{H}} \ln [e^{\beta\mathcal{H}/\theta} + e^{-\beta\mathcal{H}/\theta}] = \beta \theta h \frac{\beta\mathcal{H}}{\theta}. \quad [bj81xx] \quad (II.3.57)$$

2. Рассчитаем теперь множитель  $Z_{npoctp}$  — статистическую сумму, отвечающую пространственному движению электрона.

При больших объемах системы конкретный выбор граничных условий несущественен для вычисления статистической суммы. Выберем поэтому граничные условия наиболее удобным образом: по  $y$  и  $z$  — условия периодичности

$$\psi(x, y + L_y, z) = \psi(x, y, z); \quad \psi(x, y, z + L_z) = \psi(x, y, z),$$

по  $x$  — ”нулевые” граничные условия

$$\psi(-L_x/2, y, z) = \psi(L_x/2, y, z) = 0. \quad [bj83a] \quad (II.3.58)$$

Волновая функция вида

$$\psi(x, y, z) = e^{\frac{i}{\hbar} p_y y} e^{\frac{i}{\hbar} p_z z} f(x)$$

удовлетворяет как уравнению на собственные значения  $\hat{H}\psi = E\psi$ , так и граничным условиям, если

$$p_z L_z = 2\pi \hbar n_z; \quad p_y L_y = 2\pi \hbar n_y; \quad n_y, n_z = \overline{-\infty, +\infty}, \quad [bj82] \quad (II.3.59)$$

а

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2m} \left( p_y - \frac{e}{c} \mathcal{H}x \right)^2 + \frac{p_z^2}{2m} \right] f(x) = E f(x). \quad [bj83] \quad (II.3.60)$$

Исследуем теперь задачу на собственные значения (II.3.60—bj83). Предположим сначала, что эта задача рассматривается на бесконечной прямой. Тогда, как нетрудно видеть, уравнение (II.3.60—bj83) совпадает со стационарным уравнением Шредингера для гармонического осциллятора с частотой  $\omega$ , определяемой из соотношения

$$\frac{m\omega^2}{2} = \frac{1}{2m} \left( \frac{e\mathcal{H}}{c} \right)^2,$$

классическим основным состоянием в точке

$$\bar{x} = \frac{p_y c}{e\mathcal{H}}$$

и классической энергией основного состояния  $p_z^2/2m$ . Поэтому спектр уравнения (II.3.60—bj83) будет иметь вид

$$E = \frac{p_z^2}{2m} + \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right), \quad n = \overline{0, \infty}, \quad \omega = \frac{|e|\mathcal{H}}{mc}. \quad [bj84] \quad (II.3.61)$$

Вспомним теперь про граничное условие (II.3.58—bj83a). В случае, если  $|\bar{x}| < L_x/2$ , точка минимума потенциальной энергии в (II.3.60—bj83) будет находиться внутри объема, в котором находится электрон. При  $|\bar{x}| > L_x/2$  минимум потенциальной энергии находится вне сосуда: внутри же объема с электроном минимальное значение классической энергии достаточно велико — оно дает пренебрежимо малый вклад в статистическую сумму. При больших  $L_x$  можно считать, что при  $|p_y| < \frac{e}{c}\mathcal{H}\frac{L_x}{2}$  для уровней энергии справедлива формула (II.3.61—bj84), а значения импульса  $|p_y| > \frac{e}{c}\mathcal{H}\frac{L_x}{2}$  учитывать не следует. Следовательно, приходим к следующему выражению для пространственной статистической суммы:

$$Z_{npo\text{cm}p} = \text{Tr} e^{-\hat{H}/\theta} = \sum_{p_y p_z n} e^{-\frac{p_z^2}{2m\theta} - \frac{\hbar\omega}{\theta}(n+1/2)} \quad [bj88] \quad (II.3.62)$$

При этом суммирование производится по импульсам  $p_y, p_z$ , удовлетворяющим условиям (II.3.59—bj82); на импульс  $p_y$  накладывается дополнительное условие

$$|p_y| < \frac{e}{c}\mathcal{H}\frac{L_x}{2}. \quad [bj89] \quad (II.3.63)$$

Поскольку расстояния между соседними возможными значениями импульсов малы

$$\Delta p_y = \frac{2\pi\hbar}{L_y}; \quad \Delta p_z = \frac{2\pi\hbar}{L_z},$$

суммы можно заменить на интегралы:

$$\sum_{p_y} \rightarrow \frac{1}{\Delta p_y} \int dp_y = \frac{L_y}{2\pi\hbar} \int dp_y; \quad \sum_{p_z} \rightarrow \frac{1}{\Delta p_z} \int dp_z = \frac{L_z}{2\pi\hbar} \int dp_z;$$

отсюда, учитывая (II.3.63—bj89), получаем

$$Z_{npo\text{cm}p} \simeq \frac{L_y L_z}{(2\pi\hbar)^2} \int_{-\frac{|e|\mathcal{H}L_y}{2}}^{\frac{|e|\mathcal{H}L_y}{2}} dp_y \int_{-\infty}^{+\infty} dp_z e^{-\frac{p_z^2}{2m\theta}} \times \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\hbar\omega}{\theta}(n+1/2)}. \quad [bj90] \quad (II.3.64)$$

Вычислим интегралы и суммы:

- ★ интегрирование по  $p_y$  дает  $\frac{|e|\mathcal{H}L_y}{c}$ ;
- ★ интегрирование по  $p_z$  дает  $(2\pi m\theta)^{1/2}$ ;
- ★ сумма по  $n$  — сумма бесконечной геометрической прогрессии — рассчитывается по аналогии со статистической суммой гармонического осциллятора; она равна  $\frac{e^{\hbar\omega/2\theta}}{1 - e^{-\hbar\omega/\theta}}$ .

Обозначим через

$$\beta = \frac{|e|\hbar}{2mc}$$

магнетон Бора. Тогда

$$\frac{\hbar\omega}{2\theta} = \frac{\beta\mathcal{H}}{\theta};$$

следовательно,

$$Z_{npo\text{cm}p} = \frac{L_x L_y L_z}{(2\pi\hbar)^2} (2\pi m\theta)^{1/2} \frac{|e|\mathcal{H}}{c} \frac{1}{e^{\beta\mathcal{H}/\theta} - e^{-\beta\mathcal{H}/\theta}} = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} (2\pi m\theta)^{3/2} \frac{\beta\mathcal{H}/\theta}{\text{sh} \frac{\beta\mathcal{H}}{\theta}}, \quad [bj91] \quad (II.3.65)$$

Отсюда получаем, что

$$\langle \mu_z \rangle_{\text{простр}} = \theta \frac{\partial}{\partial \mathcal{H}} \ln Z_{\text{простр}} = \theta \frac{\partial}{\partial \mathcal{H}} \left[ \ln \mathcal{H} - \ln \operatorname{sh} \frac{\beta \mathcal{H}}{\theta} \right] = \left[ \frac{1}{\mathcal{H}} - \frac{ch \beta \mathcal{H} / \theta}{\operatorname{sh} \beta \mathcal{H} / \theta} \frac{\beta}{\theta} \right] = \beta \left[ \frac{\theta}{\beta \mathcal{H}} - \operatorname{cth} \frac{\beta \mathcal{H}}{\theta} \right].$$

При этом намагниченность равна

$$\langle M_z \rangle = \frac{N}{V} (\langle \mu_z \rangle_{\text{простр}} + \langle \mu_z \rangle_{\text{спин}}) = \frac{N\beta}{V} \left( \frac{\theta}{\beta \mathcal{H}} - \operatorname{cth} \frac{\beta \mathcal{H}}{\theta} + \operatorname{th} \frac{\beta \mathcal{H}}{\theta} \right)$$

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: В задаче рассматривался реалистичный случай, когда электрон имеет и спин, и заряд, взаимодействуя за счет этих факторов с магнитным полем, описываясь при этом законами квантовой, а не классической механики. Поучительно рассмотреть некоторые упрощенные модели.

Если бы электрон не имел спина, была бы справедлива формула:

$$\langle M_z \rangle = \frac{N}{V} \langle \mu_z \rangle_{\text{простр}} = \frac{\beta N}{V} \left[ \frac{\theta}{\beta \mathcal{H}} - \operatorname{cth} \frac{\beta \mathcal{H}}{\theta} \right];$$

Как нетрудно заметить, намагниченность и  $\mathcal{H}$  направлены противоположно друг другу. Это явление называется *диамагнетизмом Ландау*.

Если бы электрон был незаряжен,

$$\langle M_z \rangle = \frac{N}{V} \langle \mu_z \rangle_{\text{спин}} = \frac{\beta N}{V} \operatorname{th} \frac{\beta \mathcal{H}}{\theta}.$$

Соответствующее явление называется *парамагнетизмом Паули*.

Наконец, если бы электрон подчинялся законам классической механики, как диамагнитное, так и парамагнитное слагаемое обращались бы в нуль, будучи пропорциональными постоянной Планка.

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: Ввиду (П.3.51—bj31h) в слабых полях

$$\langle M_z \rangle \simeq \frac{N}{V} \frac{2\beta^2}{3\theta} \mathcal{H}; \quad \beta \mathcal{H} \ll \theta;$$

в сильных полях

$$\langle M_z \rangle \rightarrow 0; \quad \beta \mathcal{H} \gg \theta.$$

△ Конец семинара 13

• Возможное задание на дом: задачи П.24—zs3-11, П.25—zs3-12, П.32—zs3-18a.

△ Начало семинара 14

### 3.4 Примеры расчета флуктуаций для идеальных газов с внутренними степенями свободы

Покажем теперь, как исследовать флуктуации физических величин в идеальных газах с внутренними степенями свободы.



### 3.4.1 Среднее и дисперсия энергии

• ЗАДАЧА II.34: *zs3-20! Исследовать зависимость от  $N$  дисперсию энергии системы  $N$  независимых частиц в термостате.*

□ РЕШЕНИЕ : Энергия  $E$  газа  $N$  независимых молекул складывается из энергий молекул  $\varepsilon^{(1)}, \dots, \varepsilon^{(N)}$ :

$$E = \varepsilon^{(1)} + \dots + \varepsilon^{(N)}, \quad [bj12] \quad (II.3.66)$$

которые являются независимыми случайными величинами. Для средней энергии  $N$  молекул имеем:

$$\langle E \rangle = \sum_{I=1}^N \langle \varepsilon^{(I)} \rangle.$$

При этом средние энергии всех молекул одинаковы:

$$\langle \varepsilon^{(I)} \rangle = \langle \varepsilon \rangle.$$

Поэтому для  $\langle E \rangle$  получаем:

$$\langle E \rangle = N \langle \varepsilon \rangle. \quad [bj13] \quad (II.3.67)$$

Рассмотрим теперь дисперсию энергии газа. Для отклонения энергии газа от среднего значения  $\Delta E = E - \langle E \rangle$  можно записать

$$\Delta E = \Delta \varepsilon^{(1)} + \dots + \Delta \varepsilon^{(N)},$$

где  $\Delta \varepsilon^{(I)} = \varepsilon^{(I)} - \langle \varepsilon^{(I)} \rangle$ . Отсюда получим формулу

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = \sum_{I,J=1}^N \langle \Delta \varepsilon^{(I)} \Delta \varepsilon^{(J)} \rangle.$$

Заметим, что ввиду независимости частиц корреляция энергий  $I$ -й и  $J$ -й частиц при  $I \neq J$  обращается в нуль:

$$\langle \Delta \varepsilon^{(I)} \Delta \varepsilon^{(J)} \rangle = \langle \Delta \varepsilon^{(I)} \rangle \langle \Delta \varepsilon^{(J)} \rangle = 0;$$

следовательно,

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = \sum_{I=1}^N \langle (\Delta \varepsilon^{(I)})^2 \rangle.$$

Но дисперсии энергий  $\langle (\Delta \varepsilon^{(I)})^2 \rangle$  всех молекул равны между собой и рассчитываются по формуле (II.3.73—bj11a):

$$\langle (\Delta \varepsilon^{(I)})^2 \rangle = \langle (\Delta \varepsilon)^2 \rangle.$$

Отсюда находим

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = N \langle (\Delta \varepsilon)^2 \rangle. \quad [bj14] \quad (II.3.68)$$

▲ ЗАМЕЧАНИЕ : Таким образом, средняя энергия газа  $N$  частиц пропорциональна  $N$ ; среднеквадратичное отклонение  $\sqrt{\langle (\Delta E)^2 \rangle}$  пропорционально  $\sqrt{N}$ ; следовательно, относительная флуктуация энергии при большом числе частиц порядка  $1/\sqrt{N}$ , что подтверждает общие результаты равновесной статистической физики.

### 3.4.2 Гауссовское распределение вероятности для энергии

• ЗАДАЧА II.35: *zs3-21! Показать, что при  $N \rightarrow \infty$  распределение вероятности для полной энергии  $E$  переходит в гауссовское.*

□ РЕШЕНИЕ : Как вытекает из предыдущей задачи, график плотности вероятности для  $E$  будет иметь острый пик в точке  $N \langle \varepsilon \rangle$  и ширину порядка  $\sqrt{N \langle (\Delta \varepsilon)^2 \rangle}$  (оба параметра зависят от  $N$ ). Поэтому удобно перемасштабировать переменную  $E$  и перейти к переменной  $\xi$ :

$$\xi = \frac{E - N \langle \varepsilon \rangle}{\sqrt{N \langle (\Delta \varepsilon)^2 \rangle}}; \quad [bj16] \quad (II.3.69)$$

тогда величина  $\xi$  будет характеризоваться нулевым средним и конечной при  $N \rightarrow \infty$  дисперсией.

Вместо плотности вероятности удобно исследовать характеристическую функцию для  $\xi$  — среднее значение вида

$$\chi(\alpha) = \langle e^{i\alpha\xi} \rangle, \quad [bj17] \quad (II.3.70)$$

зависящее от вещественного параметра  $\alpha$ . Поскольку ввиду (II.3.69—bj16)

$$\xi = \frac{1}{\sqrt{N}}(\Delta\varepsilon^{(1)} + \dots + \Delta\varepsilon^{(N)}),$$

для характеристической функции (II.3.70—bj17) получим

$$\chi(\alpha) = \langle \prod_{I=1}^N e^{i\frac{\alpha}{\sqrt{N}}\Delta\varepsilon^{(I)}} \rangle.$$

Ввиду независимости случайных величин  $\Delta\varepsilon^{(I)}$  среднее значение произведения распадается на произведение средних

$$\chi(\alpha) = \prod_{I=1}^N \langle e^{i\frac{\alpha}{\sqrt{N}}\Delta\varepsilon^{(I)}} \rangle,$$

а, поскольку случайные величины  $\Delta\varepsilon^{(1)}, \dots, \Delta\varepsilon^{(N)}$  распределены по одинаковому закону,

$$\chi(\alpha) = \left( \langle e^{i\frac{\alpha}{\sqrt{N}}\Delta\varepsilon} \rangle \right)^N = \exp\{N \ln \langle e^{i\frac{\alpha}{\sqrt{N}}\Delta\varepsilon} \rangle\}.$$

Перейдем теперь к пределу  $N \rightarrow \infty$ . Имеем:

$$\ln \langle e^{i\frac{\alpha}{\sqrt{N}}\Delta\varepsilon} \rangle \simeq \ln[1 + i\frac{\alpha}{\sqrt{N}} \langle \Delta\varepsilon \rangle - \frac{1}{2} \frac{\alpha^2}{N} \langle (\Delta\varepsilon)^2 \rangle + \dots] = \ln[1 - \frac{1}{2} \frac{\alpha^2}{N} \langle (\Delta\varepsilon)^2 \rangle + \dots] \simeq -\frac{1}{2} \frac{\alpha^2}{N} \langle (\Delta\varepsilon)^2 \rangle + \dots,$$

поскольку  $\langle \Delta\varepsilon \rangle = 0$ . Отсюда

$$\chi(\alpha) \simeq \exp[-\frac{\sigma}{2}\alpha^2], \quad N \rightarrow \infty, \quad \sigma = \langle (\Delta\varepsilon)^2 \rangle \quad [bj18] \quad (II.3.71)$$

Таким образом, при  $N \rightarrow \infty$  среднее значение величины (II.3.70—bj17) имеет предел (II.3.71—bj18). Рассчитаем плотность вероятности  $w(\xi)$  того, что случайная величина (II.3.69—bj16) принимает заданное значение  $\xi$ . Для этого заметим, что среднее значение (II.3.70—bj17) можно также рассчитать и по формуле

$$\langle e^{i\alpha\xi} \rangle = \int d\xi e^{i\alpha\xi} w(\xi); \quad [bj19] \quad (II.3.72)$$

$w(\xi)$  можно рассчитать методом обратного преобразования Фурье:

$$w(\xi) = \int \frac{d\alpha}{2\pi} \chi(\alpha) e^{-i\alpha\xi} = \int \frac{d\alpha}{2\pi} e^{-\frac{\sigma\alpha^2}{2} - i\alpha\xi} = \int \frac{d\alpha}{2\pi} e^{-\frac{\sigma}{2}(\alpha + i\xi/\sigma)^2} e^{-\frac{\xi^2}{2\sigma}}.$$

После замены  $a = \alpha + i\frac{\xi}{\sigma}$  приводим интеграл к виду

$$w(\xi) = \text{const} e^{-\frac{\xi^2}{2\sigma}},$$

$$\text{const} = \int \int \frac{da}{2\pi} e^{-\frac{\sigma}{2}a^2} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}}$$

по формуле (II.3.7—s3-1). Следовательно,  $w(\xi)$  — гауссовская функция.

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: Ранее данный результат уже был проверен в частном случае двухуровневой системы.

### 3.4.3 Примеры на расчет дисперсии энергии

Этот пункт целиком состоит из домашних заданий и предназначен для самостоятельного изучения студентами

Тем самым для исследования флуктуаций в системе независимых частиц достаточно рассчитать  $\langle (\Delta\varepsilon)^2 \rangle$  для одной частицы. Эту величину можно найти методом дифференцирования по параметру.

● ЗАДАЧА П.36 НА ДОМ: *zs3-22! 1. Показать, что*

$$\langle (\Delta\varepsilon)^2 \rangle = \theta^2 \frac{\partial \langle \varepsilon \rangle}{\partial \theta}. \quad [bj11a] \quad (II.3.73)$$

как в классическом, так и в квантовом случае,

2. Рассчитать  $\langle (\Delta\varepsilon)^2 \rangle$  для классической свободной частицы, для классического одномерного гармонического осциллятора, для классического ротатора, для двухуровневой системы, для квантового осциллятора.

▲ ОТВЕТ: Формулу (II.3.73—bj11a) можно получить, дифференцируя (II.3.37—s3-12) или (II.3.2—bj6) по  $\theta$ . Ответы для дисперсий:

★ для классической свободной частицы  $\langle (\Delta\varepsilon)^2 \rangle = \frac{3}{2}\theta^2$ ;

★ для классического одномерного гармонического осциллятора  $\langle (\Delta\varepsilon)^2 \rangle = \theta^2$ ;

★ для классического ротатора  $\langle (\Delta\varepsilon)^2 \rangle = \theta^2$ ;

★ для двухуровневой системы  $\langle (\Delta\varepsilon)^2 \rangle = \frac{e^{-\frac{\varepsilon_0 + \varepsilon_1}{\theta}} (\varepsilon_1 - \varepsilon_0)^2}{(e^{-\varepsilon_0/\theta} + e^{-\varepsilon_1/\theta})^2}$ ;

★ для квантового осциллятора  $\langle (\Delta\varepsilon)^2 \rangle = (\hbar\omega)^2 \langle n \rangle (1 + \langle n \rangle)$ , где  $\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\hbar\omega/\theta} - 1}$ .

### 3.4.4 Флуктуации намагниченности

Этот пункт целиком состоит из домашних заданий и предназначен для самостоятельного изучения студентами

Флуктуации поляризации и намагниченности систем, находящихся во внешних полях, можно исследовать по аналогии с флуктуациями энергии.

● ЗАДАЧА П.37 НА ДОМ: *zs3-23! 1. Показать, что для средней намагниченности справедлива формула*

$$\langle M \rangle = \frac{N}{V} \langle \mu_z \rangle.$$

Установить, что

$$\langle (\Delta M)^2 \rangle = \frac{N}{V^2} \langle (\Delta \mu_z)^2 \rangle.$$

Показать, что относительная флуктуация намагниченности порядка  $1/\sqrt{N}$ .

2. Перемасштабируем намагниченность и введем величину

$$\xi = V \frac{M - \langle M \rangle}{\sqrt{N}}.$$

Установить, что при  $N \rightarrow \infty$  распределение вероятности для  $\xi$  является гауссовским.

3. Показать, что

$$\langle (\Delta \mu_z)^2 \rangle = \theta \frac{\partial \langle \mu_z \rangle}{\partial \mathcal{H}}, \quad [s3 - 20] \quad (II.3.74)$$

если гамильтониан линейно зависит от напряженности магнитного поля. Рассчитать  $\langle (\Delta \mu_z)^2 \rangle$  для спина в магнитном поле и для классического ротатора-диполя в магнитном поле.

**▲ ОТВЕТ**: Для спина в магнитном поле

$$\langle (\Delta\mu_z)^2 \rangle = \frac{\beta^2}{ch^2 \frac{\beta \mathcal{H}}{\theta}}.$$

для ротатора-диполя

$$\langle (\Delta\mu_z)^2 \rangle = \beta^2 \left[ \frac{1}{(\beta \mathcal{H}/\theta)^2} - \frac{1}{(sh(\beta \mathcal{H}/\theta))^2} \right].$$

□ УКАЗАНИЕ К РЕШЕНИЮ : Намагниченность системы  $N$  частиц (в проекции на ось  $Oz$ ) запишите как

$$M = \frac{1}{V}(\mu_z^{(1)} + \dots + \mu_z^{(N)}),$$

выразив ее через магнитные моменты отдельных частиц, и воспользуйтесь аналогией с задачами об энергии. Для вывода (П.3.74—с3-20) воспользуйтесь равенством  $\mu_z = -\frac{\partial H}{\partial \mathcal{H}}$  и свойствами

$$\langle \mu_z^k \rangle = \frac{\int dP dQ (-\frac{\partial H}{\partial \mathcal{H}})^k e^{-H/\theta}}{\int dP dQ e^{-H/\theta}}, \quad \langle \mu_z^k \rangle = \frac{Tr[-\frac{\partial \hat{H}}{\partial \mathcal{H}}]^k e^{-\hat{H}/\theta}}{Tr e^{-\hat{H}/\theta}}$$

для классического и квантового случаев соответственно.

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: Флуктуации электрической поляризации изучаются аналогично.

## §4 Общие методы расчета средних значений, корреляций и флуктуаций по каноническим распределениям

Выше мы уже рассматривали некоторые примеры расчета средних значений, корреляций и флуктуаций физических величин. Изучим теперь некоторые общие методы.

### 4.1 Некоторые задачи на расчет вероятностей равновесных флуктуаций. Формула Больцмана-Эйнштейна

#### 4.1.1 $k$ газовых систем, обменивающихся теплом

Рассмотрим систему, состоящую из  $k$  газовых подсистем с жесткими стенками (рис.П.10—П.14) с объемами  $V_1, \dots, V_k$  и числами частиц  $N_1, \dots, N_k$ .

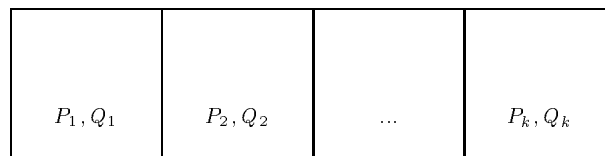


Рисунок П.10: П.14 !  $k$  газовых систем, обменивающихся теплом.

Будем обозначать через  $(P_1, Q_1)$  импульсы и координаты частиц первой подсистемы,  $(P_2, Q_2)$  — второй подсистемы, ...,  $(P_k, Q_k)$  —  $k$ -й подсистемы. Пренебрегая взаимодействием систем друг с другом, запишем полный гамильтониан в виде суммы гамильтонианов подсистем

$$H = H^{(1)}(P_1, Q_1) + \dots + H^{(k)}(P_k, Q_k).$$

Как обычно, предположим, что плотность распределения вероятности для составной системы является однозначной функцией гамильтониана

$$\rho_0(P_1, Q_1, \dots, P_k, Q_k) = f(H^{(1)}(P_1, Q_1) + \dots + H^{(k)}(P_k, Q_k)). \quad [qc41] \quad (II.4.1)$$

■ **ЗАДАЧА II.38**: *Найти  $w(\mathcal{E}_1, \dots, \mathcal{E}_k)$  — плотность вероятности того, что энергии подсистем равны  $\mathcal{E}_1, \dots, \mathcal{E}_k$ .*

□ **РЕШЕНИЕ** : Пусть  $A(\mathcal{E}_1, \dots, \mathcal{E}_k)$  — произвольная наблюдаемая величина, зависящая от энергий (гамильтонианов) подсистем

$$A = A(H^{(1)}(P_1, Q_1), \dots, H^{(k)}(P_k, Q_k)).$$

Среднее значение  $A$  можно рассчитать двумя способами. Используя распределение  $w(\mathcal{E}_1, \dots, \mathcal{E}_k)$  для энергий, запишем

$$\langle A \rangle = \int d\mathcal{E}_1 \dots d\mathcal{E}_k A(\mathcal{E}_1, \dots, \mathcal{E}_k) w(\mathcal{E}_1, \dots, \mathcal{E}_k). \quad [qc42] \quad (II.4.2)$$

Если же использовать распределение (II.4.8—qc46) для координат и импульсов, то для этого же среднего значения получим

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \int dP_1 dQ_1 \dots dP_k dQ_k \rho_0(P_1, Q_1, \dots, P_k, Q_k) A(H^{(1)}(P_1, Q_1), \dots, H^{(k)}(P_k, Q_k)) = \\ &= \int dP_1 dQ_1 \dots dP_k dQ_k f(H^{(1)}(P_1, Q_1) + \dots + H^{(k)}(P_k, Q_k)) A(H^{(1)}(P_1, Q_1), \dots, H^{(k)}(P_k, Q_k)) = \\ &= \int dP_1 dQ_1 \dots dP_k dQ_k d\mathcal{E}_1 \dots d\mathcal{E}_k \delta(\mathcal{E}_1 - H^{(1)}(P_1, Q_1)) \dots \delta(\mathcal{E}_k - H^{(k)}(P_k, Q_k)) f(\mathcal{E}_1 + \dots + \mathcal{E}_k) A(\mathcal{E}_1, \dots, \mathcal{E}_k). \end{aligned}$$

Интегрируя дельта-функции с использованием определения классической плотности числа состояний

$$\int dP_i dQ_i \delta(\mathcal{E}_i - H^{(i)}(P_i, Q_i)) = \Omega(\mathcal{E}_i | V_i, N_i), \quad [qc42a] \quad (II.4.3)$$

приводим  $\langle A \rangle$  к виду

$$\langle A \rangle = \int d\mathcal{E}_1 \dots d\mathcal{E}_k \Omega_1(\mathcal{E}_1 | V_1, N_1) \dots \Omega_k(\mathcal{E}_k | V_k, N_k) f(\mathcal{E}_1 + \dots + \mathcal{E}_k) A(\mathcal{E}_1, \dots, \mathcal{E}_k). \quad [qc43] \quad (II.4.4)$$

Сравнивая (II.4.2—qc42) и (II.4.4—qc43), получим

$$w(\mathcal{E}_1, \dots, \mathcal{E}_k) = f(\mathcal{E}_1 + \dots + \mathcal{E}_k) \Omega_1(\mathcal{E}_1 | V_1, N_1) \dots \Omega_k(\mathcal{E}_k | V_k, N_k). \quad [qc44] \quad (II.4.5)$$

▲ **ЗАМЕЧАНИЕ** : Формула (II.4.5—qc44) может быть проинтерпретирована следующим образом:  $f(\mathcal{E}_1 + \dots + \mathcal{E}_k)$  является вероятностью одного микроскопического состояния с энергией подсистем  $\mathcal{E}_1, \dots, \mathcal{E}_k$ , а  $\prod_i \Omega_i(\mathcal{E}_i | V_i, N_i)$  — числом таких микросостояний.

▲ **ЗАМЕЧАНИЕ** : Используя связь  $\Omega_i$  и энтропии

$$\Omega_i(\mathcal{E}_i | V_i, N_i) \sim N_i! \exp[S(\mathcal{E}_i, V_i, N_i)], \quad [qc44a] \quad (II.4.6)$$

а также постоянство  $N_i$ , приведем формулу (II.4.5—qc44) к виду формулы Больцмана-Эйнштейна

$$w(\mathcal{E}_1, \dots, \mathcal{E}_k) \sim f(\mathcal{E}_1 + \dots + \mathcal{E}_k) \exp[S_1(\mathcal{E}_1, V_1, N_1) + \dots + S_k(\mathcal{E}_k, V_k, N_k)]. \quad [qc45] \quad (II.4.7)$$

Из нее сразу же вытекает, что при заданной суммарной энергии  $\mathcal{E}_0 = \mathcal{E}_1 + \dots + \mathcal{E}_k$  наиболее вероятное состояние отвечает максимально возможному значению суммарной энтропии.

▲ **ЗАМЕЧАНИЕ** : Если, как обычно предполагается,

$$f(\mathcal{E}) \sim \exp[N_0 \Phi(\mathcal{E}/N_0)]$$

( $N_0$  — общее число частиц), распределение вероятности для удельных внутренних энергий  $\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_k$  имеет вид

$$w \sim \exp[N_0 F(\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_k)].$$

Согласно результатам параграфа 2, при  $N_0 \rightarrow \infty$  данное распределение переходит в гауссовское, а среднеквадратичные отклонения  $\varepsilon_i$  от наиболее вероятных значений порядка  $1/\sqrt{N_0}$ .

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: Хотя формула Больцмана-Эйнштейна (II.4.7—qc45) проверялась здесь только в классическом случае, она переносится и на квантовый случай; рассуждения при этом аналогичны.

**■ ПРИМЕР 1**: В частном случае, когда состояние составной системы задается микроканоническим распределением Гиббса с полной энергией  $\mathcal{E}_0$ , формула (II.4.7—qc45) преобразуется к виду

$$w(\mathcal{E}_1, \dots, \mathcal{E}_k) \sim \delta(\mathcal{E}_0 - \mathcal{E}_1 - \dots - \mathcal{E}_k) \exp[S_1 + \dots + S_k]. \quad [qc46] \quad (II.4.8)$$

Эту формулу в литературе записывают также как

$$w \sim e^{\Delta S},$$

где  $\Delta S$  — "отклонение энтропии от равновесного значения".

**■ ПРИМЕР 2**: Если составная система помещена в термостат с температурой  $\theta_T$ ,

$$f(\mathcal{E}) = \text{const} e^{-\mathcal{E}/\theta_T}, \quad [qc46a] \quad (II.4.9)$$

и

$$w(\mathcal{E}_1, \dots, \mathcal{E}_k) \sim \text{const} e^{\sum_i [S_i - \frac{\mathcal{E}_i}{\theta_T}]}. \quad [qc47] \quad (II.4.10)$$

Формулу (II.4.10—qc47) записывают в литературе как

$$w \sim e^{-\frac{\Delta F}{\theta_T}},$$

где  $\Delta F$  — "отклонение свободной энергии от равновесного значения".

В качестве иллюстрации формулы Больцмана-Эйнштейна рассмотрим частный случай системы в термостате при  $k = 1$ . Тогда по формуле (II.4.10—qc47)

$$w(\mathcal{E}) \sim \text{const} e^{S(\mathcal{E}, V, N) - \frac{\mathcal{E}}{\theta_T}}. \quad [s4 - 1] \quad (II.4.11)$$

Из приведенных выше общих рассуждений вытекает, что характерная флуктуация удельной внутренней энергии порядка  $1/\sqrt{N}$ , полной энергии — порядка  $\sqrt{N}$ .

**● ЗАДАЧА II.39**:  $zs4-1!$  Упростить выражение (II.4.11—s4-1) для вероятности флуктуации в случае, если отклонение энергии от наиболее вероятного значения порядка  $\sqrt{N}$ :  $\Delta \mathcal{E} \sim \sqrt{N}$ . Рассчитать  $\langle (\Delta \mathcal{E})^2 \rangle$ .

**□ РЕШЕНИЕ**: Наивероятнейшее значение  $\bar{\mathcal{E}}$  внутренней энергии находится из соотношения

$$S(\mathcal{E}, V, N) - \frac{\mathcal{E}}{\theta_T} \rightarrow \max.$$

Необходимое условие экстремума имеет вид

$$\frac{\partial S}{\partial \mathcal{E}}(\bar{\mathcal{E}}, V, N) = \frac{1}{\theta_T}. \quad [cdb6] \quad (II.4.12)$$

Полагая  $\mathcal{E} = \bar{\mathcal{E}} + \Delta \mathcal{E}$ , находим:

$$S(\bar{\mathcal{E}} + \Delta \mathcal{E}, V, N) - \frac{\bar{\mathcal{E}} + \Delta \mathcal{E}}{\theta_T} = \left[ S(\bar{\mathcal{E}}, V, N) - \frac{\bar{\mathcal{E}}}{\theta_T} \right] + \left[ \frac{\partial S}{\partial \mathcal{E}}(\bar{\mathcal{E}}, V, N) - \frac{1}{\theta_T} \right] \Delta \mathcal{E} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 S}{\partial \mathcal{E}^2}(\bar{\mathcal{E}}, V, N) (\Delta \mathcal{E})^2 + \dots$$

Поскольку слагаемое  $\left[ S(\bar{\mathcal{E}}, V, N) - \frac{\bar{\mathcal{E}}}{\theta_T} \right]$  может быть учтено в нормировочной константе, а  $\left[ \frac{\partial S}{\partial \mathcal{E}}(\bar{\mathcal{E}}, V, N) - \frac{1}{\theta_T} \right] = 0$  согласно (II.4.12—cdb6), плотность вероятности (II.4.11—s4-1) примет вид

$$w \simeq \text{const} \exp \left\{ \frac{1}{2} \frac{\partial^2 S}{\partial \mathcal{E}^2}(\bar{\mathcal{E}}, V, N) (\Delta \mathcal{E})^2 + \dots \right\} \quad [cdb7] \quad (II.4.13)$$

При этом слагаемые, обозначенные как ..., пропорциональны произведению  $\frac{\partial^3 S}{\partial \mathcal{E}^3}(\Delta \mathcal{E})^3$ , которое порядка  $\frac{N}{N^3} N^{3/2} \sim N^{-1/2}$  и стремится к нулю при  $N \rightarrow \infty$ . Следовательно, при  $\Delta \mathcal{E} \sim 1/\sqrt{N}$  формула (II.4.11—s4-1) дает гауссовское распределение, тогда как вероятности больших по величине флуктуаций исчезающе малы. Тем самым формулу (II.4.13—cdb7) можно использовать для расчета различных средних значений.

Обозначим для краткости

$$S_{\mathcal{E}\mathcal{E}} = \frac{\partial^2 S}{\partial \mathcal{E} \partial \mathcal{E}} = -\lambda < 0; \quad [\text{cdb7a}] \quad (\text{II.4.14})$$

тогда

$$w \simeq \text{const} e^{\frac{1}{2} S_{\mathcal{E}\mathcal{E}} (\Delta \mathcal{E})^2} = \text{const} e^{-\frac{1}{2} \lambda (\Delta \mathcal{E})^2}, \quad [\text{cdb8}] \quad (\text{II.4.15})$$

и дисперсия энергии

$$\langle (\Delta \mathcal{E})^2 \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} d\xi \xi^2 e^{-\lambda \xi^2/2}}{\int_{-\infty}^{+\infty} d\xi e^{-\lambda \xi^2/2}}.$$

Среднее значение по гауссовскому распределению можно рассчитывать разными способами. Некоторые из них были рассмотрены в параграфе 3. Воспользуемся методом интегрирования по частям, который использовался при доказательстве теоремы о равнораспределении:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d\xi \xi^2 e^{-\lambda \xi^2/2} = -\frac{1}{\lambda} \int_{-\infty}^{+\infty} d\xi \xi \frac{\partial}{\partial \xi} e^{-\lambda \xi^2/2} = \frac{1}{\lambda} \int_{-\infty}^{+\infty} d\xi e^{-\lambda \xi^2/2} \frac{\partial}{\partial \xi} \xi = \frac{1}{\lambda} \int_{-\infty}^{+\infty} d\xi e^{-\lambda \xi^2/2}.$$

Отсюда

$$\langle (\Delta \mathcal{E})^2 \rangle = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{-S_{\mathcal{E}\mathcal{E}}}. \quad [\text{s4-2}] \quad (\text{II.4.16})$$

● ЗАДАЧА II.40 НА ДОМ: *zs4-2!* Идеальный газ из  $N$  частиц находится в термостате с температурой  $\theta$ . Рассчитать (без использования приближений)  $w(\mathcal{E})$ ,  $\langle \mathcal{E} \rangle$ ,  $\langle (\Delta \mathcal{E})^2 \rangle$ .

▲ ОТВЕТ:

$$w(\mathcal{E}) = \text{const} e^{-\frac{\mathcal{E}}{\theta}} \mathcal{E}^{\frac{3N}{2}-1}, \quad \langle \mathcal{E} \rangle = \frac{3N}{2} \theta, \quad \langle (\Delta \mathcal{E})^2 \rangle = \frac{3N}{2} \theta^2. \quad [\text{s4-3}] \quad (\text{II.4.17})$$

□ УКАЗАНИЕ К РЕШЕНИЮ: Воспользуйтесь полученной ранее формулой для  $\Omega(\mathcal{E}|V, N)$ . При расчете средних воспользуйтесь свойством гамма-функции ( $\Gamma(a) \equiv \int_0^\infty dx x^{a-1} e^{-x}$ ) вида  $\Gamma(a+1) = a\Gamma(a)$ , которое проверяется интегрированием по частям.

▲ ЗАМЕЧАНИЕ: Поскольку для идеального газа

$$S = \text{const} + \frac{3N}{2} \ln \frac{\mathcal{E}}{N} + N \ln \frac{V}{N}, \quad [\text{s4-3a}] \quad (\text{II.4.18})$$

имеем:

$$S_{\mathcal{E}} = \frac{3}{2} \frac{N}{\mathcal{E}} = \frac{1}{\theta}, \quad S_{\mathcal{E}\mathcal{E}} = -\frac{3}{2} \frac{N}{\mathcal{E}^2}, \quad \frac{1}{-S_{\mathcal{E}\mathcal{E}}} = \frac{3}{2} N \theta^2,$$

так что формулы (II.4.16—s4-2) и (II.4.17—s4-3) согласуются друг с другом.

#### 4.1.2 Система под поршнем в термостате

Рассмотрим газовую систему  $N$  частиц под поршнем в термостате (рис.II.11—fh4-1) (или систему, выделенную из большого термостата подвижной стенкой).

Ее состояние описывается каноническим распределением для системы под поршнем

$$\rho(P, Q; V) = \text{const} \exp\left[-\frac{H(P, Q) + p_0 V}{\theta_T}\right]. \quad [\text{s4-4}] \quad (\text{II.4.19})$$

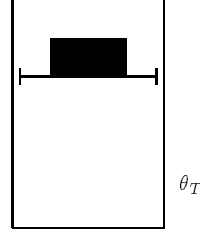


Рисунок II.11: Система под поршнем в термостате.

● ЗАДАЧА II.41: Найти  $w(\mathcal{E}, V)$  — плотность вероятности того, что энергия и объем системы равны  $\mathcal{E}$  и  $V$ .

□ РЕШЕНИЕ : Пусть  $A(\mathcal{E}, V)$  — произвольная наблюдаемая величина, зависящая от энергии газа и его объема. Среднее значение  $A$  можно рассчитать как используя распределение  $w(\mathcal{E}, V)$  для энергии и объема:

$$\langle A \rangle = \int d\mathcal{E} dV A(\mathcal{E}, V) w(\mathcal{E}, V), \quad [s4-5] \quad (II.4.20)$$

так и через распределение (II.4.19—s4-4) для координат и импульсов:

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \int dP dQ dV A(H(P, Q), V) \text{const} \exp\left\{-\frac{H(P, Q) + p_0 V}{\theta_T}\right\} = \\ &= \int dP dQ dV d\mathcal{E} \delta(\mathcal{E} - H(P, Q)) A(\mathcal{E}, V) \text{const} \exp\left\{-\frac{\mathcal{E} + p_0 V}{\theta_T}\right\} = \int d\mathcal{E} dV A(\mathcal{E}, V) \text{const} \exp\left\{-\frac{\mathcal{E} + p_0 V}{\theta_T}\right\} \Omega(\mathcal{E}|V, N), \end{aligned} \quad [s4-6] \quad (II.4.21)$$

здесь использована формула (II.4.3—qc42a). Сравнивая (II.4.20—s4-5) и (II.4.21—s4-6), находим:

$$w(\mathcal{E}, V) = \text{const} \exp\left\{-\frac{\mathcal{E} + p_0 V}{\theta_T}\right\} \Omega(\mathcal{E}|V, N). \quad [s4-7] \quad (II.4.22)$$

▲ ЗАМЕЧАНИЕ : Формулу (II.4.22—s4-7) для вероятности флуктуации интерпретируется аналогично (II.4.5—qc44). Множитель  $\text{const} \exp\left\{-\frac{\mathcal{E} + p_0 V}{\theta_T}\right\}$  является вероятностью одного микросостояния с заданными  $\mathcal{E}$  и  $V$ , а  $\Omega(\mathcal{E}|V, N)$  — числом микросостояний.

▲ ЗАМЕЧАНИЕ : По формуле (II.4.6—qc44a) приводим (II.4.22—s4-7) к виду

$$w(\mathcal{E}, V) = \text{const} \exp\left[S(\mathcal{E}, V, N) - \frac{\mathcal{E} + p_0 V}{\theta_T}\right]. \quad [s4-8] \quad (II.4.23)$$

Соотношение (II.4.23—s4-8) также записывают как  $w \sim e^{-\Delta G/\theta_T}$ , где  $\Delta G$  — ”отклонение потенциала Гиббса от равновесного значения”.

▲ ЗАМЕЧАНИЕ : В соответствии с приведенными выше общими рассуждениями, наиболее вероятные значения энергии и удельного объема достигаются в точке максимума показателя экспоненты (II.4.23—s4-8), распределение (II.4.23—s4-8) при больших  $N$  переходит в гауссовское, а относительные флуктуации  $\mathcal{E}$  и  $V$  порядка  $1/\sqrt{N}$ .

● ЗАДАЧА II.42: Упростить выражение (II.4.23—s4-8) для вероятности флуктуации в случае, если отклонения энергии и объема от наиболее вероятных значений порядка  $\sqrt{N}$ :  $\Delta \mathcal{E} \sim \sqrt{N}$ ,  $\Delta V \sim \sqrt{N}$ .

□ РЕШЕНИЕ : Наивероятнейшие значения внутренней энергии и объема  $\bar{\mathcal{E}}$  и  $\bar{V}$  определяются из принципа максимума

$$S(\mathcal{E}, V, N) - \frac{\mathcal{E} + p_0 V}{\theta_T} \rightarrow \max. \quad [cdb17] \quad (II.4.24)$$

Необходимые условия экстремума имеют вид

$$\frac{\partial S}{\partial \mathcal{E}}(\bar{\mathcal{E}}, \bar{V}, N) = \frac{1}{\theta_T}; \quad \frac{\partial S}{\partial V}(\bar{\mathcal{E}}, \bar{V}, N) = \frac{p_0}{\theta_T}. \quad [cdb18] \quad (II.4.25)$$



Полагая

$$\mathcal{E} = \bar{\mathcal{E}} + \Delta\mathcal{E}; \quad V = \bar{V} + \Delta V,$$

находим:

$$\begin{aligned} & S(\bar{\mathcal{E}} + \Delta\mathcal{E}, \bar{V} + \Delta V, N) - \frac{\mathcal{E} + \Delta\mathcal{E} + p_0(\bar{V} + \Delta V)}{\theta_T} = \\ & \left[ S(\bar{\mathcal{E}}, \bar{V}, N) - \frac{\mathcal{E} + p_0\bar{V}}{\theta_T} \right] + \left\{ \frac{\partial S}{\partial \mathcal{E}}(\bar{\mathcal{E}}, \bar{V}, N) - \frac{1}{\theta_T} \right\} \Delta\mathcal{E} + \\ & \left\{ \frac{\partial S}{\partial V}(\bar{\mathcal{E}}, \bar{V}, N) - \frac{p_0}{\theta_T} \right\} \Delta V + \frac{1}{2} S_{\mathcal{E}\mathcal{E}}(\Delta\mathcal{E})^2 + S_{\mathcal{E}V} \Delta\mathcal{E} \Delta V + \frac{1}{2} S_{VV}(\Delta V)^2 + \dots, \end{aligned}$$

где введены обозначения

$$S_{\mathcal{E}\mathcal{E}} \equiv \frac{\partial^2 S}{\partial \mathcal{E} \partial \mathcal{E}}(\bar{\mathcal{E}}, \bar{V}, N); \quad S_{VV} \equiv \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial V}(\bar{\mathcal{E}}, \bar{V}, N); \quad S_{\mathcal{E}V} \equiv \frac{\partial^2 S}{\partial \mathcal{E} \partial V}(\bar{\mathcal{E}}, \bar{V}, N);$$

Учитывая, что  $\left[ S(\bar{\mathcal{E}}, \bar{V}, N) - \frac{\mathcal{E} + p_0\bar{V}}{\theta_T} \right] = \text{const}$ , принимая во внимание соотношения (II.4.25—cdb18), приведем формулу для плотности вероятности флуктуации к виду

$$w \simeq \text{const} \exp \left\{ \frac{1}{2} S_{\mathcal{E}\mathcal{E}}(\Delta\mathcal{E})^2 + S_{\mathcal{E}V} \Delta\mathcal{E} \Delta V + \frac{1}{2} S_{VV}(\Delta V)^2 \right\}, \quad [\text{cdb19}] \quad (\text{II.4.26})$$

поскольку остальными слагаемыми можно пренебречь.

Чтобы найти дисперсии и корреляцию  $\Delta\mathcal{E}$  и  $\Delta V$  для системы под поршнем в термостате, получим общие формулы для корреляций по гауссовскому распределению.

**• ЗАДАЧА II.43:** *zs4-5! Случайные величины  $\xi_1, \dots, \xi_k$  распределены с плотностью вероятности*

$$w(\xi) = A \exp \left[ -\frac{1}{2} \sum_{ij} M_{ij} \xi_i \xi_j \right], \quad [\text{s4} - 9] \quad (\text{II.4.27})$$

где  $A = \text{const}$ ,  $M_{ij}$  — некоторая симметричная матрица. Рассчитать  $\langle \xi_i \xi_j \rangle$ .

□ РЕШЕНИЕ : Для краткости по повторяющимся индексам будем подразумевать суммирование. Будем рассуждать аналогично доказательству теоремы о равномерном распределении. Рассмотрим условие нормировки

$$1 = \int d\xi w(\xi) = \int d\xi A \exp \left[ -\frac{1}{2} M_{ij} \xi_i \xi_j \right],$$

домножим его на  $\delta_{ms} = \frac{\partial \xi_m}{\partial \xi_s}$  и проинтегрируем по частям:

$$\delta_{ms} = \int d\xi A e^{-\frac{1}{2} M_{ij} \xi_i \xi_j} \frac{\partial \xi_m}{\partial \xi_s} = - \int d\xi A \xi_m \frac{\partial}{\partial \xi_s} e^{-\frac{1}{2} M_{ij} \xi_i \xi_j} = - \int d\xi A \xi_m e^{-\frac{1}{2} M_{ij} \xi_i \xi_j} \frac{\partial}{\partial \xi_s} \left[ -\frac{1}{2} M_{ij} \xi_i \xi_j \right] = \langle \xi_m \frac{\partial}{\partial \xi_s} \left[ \frac{1}{2} M_{ij} \xi_i \xi_j \right] \rangle.$$

Поскольку

$$\frac{\partial}{\partial \xi_s} \left[ \frac{1}{2} M_{ij} \xi_i \xi_j \right] = \frac{1}{2} M_{ij} [\delta_{is} \xi_j + \delta_{js} \xi_i] = \frac{1}{2} M_{sj} \xi_j + \frac{1}{2} M_{is} \xi_i = M_{sj} \xi_j,$$

получим

$$\delta_{ms} = M_{sj} \langle \xi_j \xi_m \rangle.$$

Следовательно, матрица, составленная из средних значений  $\langle \xi_j \xi_m \rangle$ , является обратной к матрице  $M$ :

$$\langle \xi_j \xi_m \rangle = M_{jm}^{-1}. \quad [\text{s4} - 11] \quad (\text{II.4.28})$$

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ :** Дисперсии и корреляцию  $\Delta\mathcal{E}$  и  $\Delta V$  по гауссовскому распределению (II.4.26—cdb19) можно рассчитать по формуле (II.4.28—s4-11). Действительно, распределение (II.4.26—cdb19) является частным случаем (II.4.27—s4-9) при  $\xi_1 = \Delta\mathcal{E}$ ,  $\xi_2 = \Delta V$ ,  $M = \begin{pmatrix} -S_{\mathcal{E}\mathcal{E}} & -S_{\mathcal{E}V} \\ -S_{\mathcal{E}V} & -S_{VV} \end{pmatrix}$ . Следовательно, по формуле (II.4.28—s4-11)

$$\begin{pmatrix} \langle \Delta\mathcal{E} \Delta\mathcal{E} \rangle & \langle \Delta\mathcal{E} \Delta V \rangle \\ \langle \Delta\mathcal{E} \Delta V \rangle & \langle \Delta V \Delta V \rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -S_{\mathcal{E}\mathcal{E}} & -S_{\mathcal{E}V} \\ -S_{\mathcal{E}V} & -S_{VV} \end{pmatrix}^{-1} = -\frac{1}{S_{\mathcal{E}\mathcal{E}} S_{VV} - (S_{\mathcal{E}V})^2} \begin{pmatrix} S_{VV} & -S_{\mathcal{E}V} \\ -S_{\mathcal{E}V} & S_{\mathcal{E}\mathcal{E}} \end{pmatrix}; \quad [\text{s4} - 12] \quad (\text{II.4.29})$$

обратная матрица вычислена по стандартным формулам линейной алгебры.

• ЗАДАЧА II.44 НА ДОМ: *zs4-6!* Идеальный газ из  $N$  частиц находится под поршнем (давление  $p_0$ ) в термостате с температурой  $\theta_T$ . Рассчитать (без использования приближений):  $w(\mathcal{E}, V)$ ,  $\langle \mathcal{E} \rangle$ ,  $\langle V \rangle$ ,  $\langle (\Delta \mathcal{E})^2 \rangle$ ,  $\langle \Delta \mathcal{E} \Delta V \rangle$ ,  $\langle (\Delta V)^2 \rangle$ .

▲ ОТВЕТ:

$$w(\mathcal{E}, V) = \text{conste}^{-\frac{\mathcal{E} + p_0 V}{\theta_T}} \mathcal{E}^{\frac{3N}{2}-1} V^N, \quad [s4 - 13] \quad (II.4.30)$$

$\langle \mathcal{E} \rangle$  и  $\langle (\Delta \mathcal{E})^2 \rangle$  совпадают с результатом задачи II.40—zs4-2,  $\langle \Delta \mathcal{E} \Delta V \rangle = 0$ ,

$$\langle V \rangle = (N + 1) \frac{\theta_T}{p_0}, \quad \langle (\Delta V)^2 \rangle = (N + 1) (\theta_T / p_0)^2. \quad [s4 - 14] \quad (II.4.31)$$

□ УКАЗАНИЕ К РЕШЕНИЮ: Воспользуйтесь полученной ранее формулой для  $\Omega(\mathcal{E}|V, N)$ . Покажите, что энергия  $\mathcal{E}$  и объем  $V$  в случае распределения (II.4.30—s4-13) оказываются независимыми случайными величинами, а распределение вероятности для энергии совпадает с (II.4.17—s4-3). Средние  $\langle V \rangle$  и  $\langle (\Delta V)^2 \rangle$  рассчитайте по аналогии с задачей II.40—zs4-2.

▲ ЗАМЕЧАНИЕ: Из (II.4.18—s4-3a) вытекает, что

$$S_{\mathcal{E}\mathcal{E}} = -\frac{3}{2} \frac{N}{\mathcal{E}^2}, \quad S_{\mathcal{E}V} = 0, \quad S_{VV} = -\frac{N}{V^2}.$$

Следовательно, соотношение (II.4.31—s4-14) согласуется с (II.4.29—s4-12).

### 4.1.3 Две газовые системы, разделенные подвижным поршнем

Этот пункт целиком состоит из домашних заданий и предназначен для самостоятельного изучения студентами

Рассмотрим две газовые системы из  $N_1$  и  $N_2$  частиц, разделенные подвижным поршнем (рис. II.12—fh4-2) и находящиеся в термостате с температурой  $\theta_T$ . Пусть суммарный объем равен  $V_0$ .

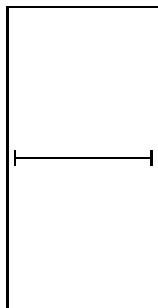


Рисунок II.12: fh4-2 ! Газовые системы, разделенные подвижным поршнем.

• ЗАДАЧА II.45 НА ДОМ: *zs4-7!* 1. Найти  $w(\mathcal{E}_1, V_1, \mathcal{E}_2, V_2)$  — плотность вероятности того, что энергии подсистем равны  $\mathcal{E}_1, \mathcal{E}_2$ , объемы —  $V_1, V_2$ .

2. Для случая идеальных газов найти распределение вероятности для объема  $V_1$ ; рассчитать  $\langle V_1 \rangle$  и  $\langle (\Delta V_1)^2 \rangle$ .

▲ ОТВЕТ:

$$w(\mathcal{E}_1, V_1, \mathcal{E}_2, V_2) = \text{conste}^{-\frac{\mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2}{\theta_T}} \delta(V_0 - V_1 - V_2) \Omega_1(\mathcal{E}_1|V_1, N_1) \Omega_2(\mathcal{E}_2|V_2, N_2). \quad [s4 - 15] \quad (II.4.32)$$

Для идеального газа

$$w(V_1) = \text{const} V_1^{N_1} (V_0 - V_1)^{N_2}; \quad [s4 - 16] \quad (II.4.33)$$

$$\langle V_1 \rangle = V_0 \frac{N_1 + 1}{N_1 + N_2 + 2}, \quad \langle (\Delta V_1)^2 \rangle = V_0 \frac{(N_1 + 1)(N_2 + 1)}{(N_1 + N_2 + 2)^2 (N_1 + N_2 + 3)}.$$

□ УКАЗАНИЕ К РЕШЕНИЮ : Вывод и интерпретация формулы (II.4.32—s4-15) аналогичны выводу и интерпретации остальных формул теории равновесных флуктуаций. Для перехода к случаю идеальных газов воспользуйтесь формулой для  $\Omega(\mathcal{E}|V, N)$  для этой системы. Для расчета средних по распределению (II.4.33—s4-16) воспользуйтесь интегралом

$$\int_0^1 dy y^{\alpha-1} (1-y)^{\beta-1} = \frac{\Gamma(\alpha)\Gamma(\beta)}{\Gamma(\alpha+\beta)}, \quad [s4 - 17] \quad (II.4.34)$$

где  $\Gamma(a) \equiv \int_0^\infty dx x^{a-1} e^{-x}$ . Обоснуйте формулу (II.4.34—s4-17), рассмотрев в интеграле

$$\Gamma(\alpha)\Gamma(\beta) = \int_0^\infty dx_1 \int_0^\infty dx_2 x_1^{\alpha-1} x_2^{\beta-1} e^{-x_1-x_2}$$

замену  $x_1 = zy$ ,  $x_2 = z(1-y)$ . Воспользуйтесь также свойством  $\Gamma(a+1) = a\Gamma(a)$ .

#### △ Конец семинара 14

• *Возможное задание на дом:* задачи II.36—zs3-22, II.37—zs3-23, II.40—zs4-2, II.44—zs4-6, II.45—zs4-7.

#### △ Начало семинара 15

### 4.2 Классические системы с воображаемыми стенками. Большое каноническое распределение

Рассмотрим теперь задачи на расчет вероятностей флуктуаций в системах при наличии воображаемых стенок. Для простоты ограничимся классическим случаем. Изучение квантовых систем с воображаемыми стенками требует использования метода вторичного квантования и будет проведено позднее.

#### 4.2.1 Состояние подсистемы, выделенной из окружающей среды воображаемыми стенками

Пусть газовая система из  $N_0$  частиц находится в объеме  $V_0$  и в нем воображаемыми стенками выделен объем  $V$  (рис. II.13—fh4-3).

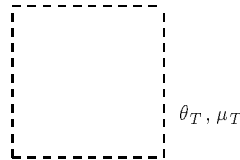


Рисунок II.13: fh4-3 ! Система, выделенная из окружающей среды воображаемыми стенками.

Тогда число частиц в подсистеме объема  $V$  будет переменным; состояние подсистемы будет задаваться не одной функцией плотности распределения вероятности, а столбцом из этих функций:

$$\begin{pmatrix} \rho_0 \\ \rho_1(\mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1) \\ \dots \\ \rho_N(\mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{p}_N, \mathbf{r}_N) \\ \dots \end{pmatrix} \quad [s4 - 18] \quad (II.4.35)$$

При этом  $\rho_N(\mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{p}_N, \mathbf{r}_N)$  — плотность вероятности того, что в подсистему попало  $N$  частиц и они оказались в точках с координатами  $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$  и импульсами  $\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N$ .

• **ЗАДАЧА II.46:** *zs4-8!* По известной плотности распределения вероятности  $\rho_{N_0}^0(\mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{p}_{N_0}, \mathbf{r}_{N_0})$  для всей системы найти состояние подсистемы — столбец (II.4.35—s4-18).

□ **РЕШЕНИЕ :** Обозначим через  $\bar{V} = V_0 - V$  объем оставшейся части сосуда. Проинтегрируем плотность вероятности  $\rho_{N_0}^0$  для всей системы по импульсам частиц с номерами от  $N + 1$  до  $N_0$  и координатам частиц, пробегающим объем  $\bar{V}$ :

$$\int_{\mathbf{r}_{N+1} \dots \mathbf{r}_{N_0} \in \bar{V}} d\mathbf{p}_{N+1} d\mathbf{r}_{N+1} \dots d\mathbf{p}_{N_0} d\mathbf{r}_{N_0} \rho_{N_0}^0(\mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{p}_{N_0}, \mathbf{r}_{N_0}), \quad \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N \int V. \quad [s4-19] \quad (II.4.36)$$

Данный интеграл дает плотность вероятности того, что частицы с номерами  $1, \dots, N$  попали в объем  $V$ , имеют импульсы и координаты  $\mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{p}_N, \mathbf{r}_N$ , а оставшиеся частицы пробегают объем  $\bar{V}$ . Далее, заметим, что из  $N_0$  частиц можно выбрать  $N$  частиц  $\frac{N_0!}{N!(N_0-N)!}$  способами. Следовательно, плотность вероятности обнаружить  $N$  частиц в объеме  $V$  с импульсами и координатами  $\mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{p}_N, \mathbf{r}_N$  равна произведению выражения (II.4.36—s4-19) на число способов  $\frac{N_0!}{N!(N_0-N)!}$ :

$$\rho_N(\mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{p}_N, \mathbf{r}_N) = \frac{N_0!}{N!(N_0-N)!} \int_{\mathbf{r}_{N+1} \dots \mathbf{r}_{N_0} \in \bar{V}} d\mathbf{p}_{N+1} d\mathbf{r}_{N+1} \dots d\mathbf{p}_{N_0} d\mathbf{r}_{N_0} \rho_{N_0}^0(\mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{p}_{N_0}, \mathbf{r}_{N_0}), \quad [s4-20] \quad (II.4.37)$$

#### 4.2.2 Большое каноническое распределение

Исследуем теперь важный частный случай, когда подсистема объема  $V$  достаточно мала.

• **ЗАДАЧА II.47:** *zs4-10!* Пусть состояние всей системы из  $N_0$  частиц описывается микроканоническим распределением Гиббса

$$\rho_0(P_0, Q_0) = \text{const} \delta(\mathcal{E}_0 - H_0(P_0, Q_0)), \quad [s4-22a] \quad (II.4.38)$$

где  $(P_0, Q_0) = (\mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{p}_{N_0}, \mathbf{r}_{N_0})$  — координаты и импульсы частиц составной системы,  $H_0$  — гамильтониан. Пусть также  $V \ll V_0$ . Показать, что состояние подсистемы объема  $V$  описывается большим каноническим распределением Гиббса

$$\rho_N(P, Q) = \text{const} \frac{1}{N!} \exp \left\{ -\frac{H_N(P, Q) - \mu_T N}{\theta_T} \right\}, \quad [s4-22] \quad (II.4.39)$$

где  $(P, Q) \equiv (\mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{p}_N, \mathbf{r}_N)$ ,  $\theta_T$  и  $\mu_T$  — абсолютная температура и химический потенциал.

□ **РЕШЕНИЕ :** Обозначим для краткости через  $(\bar{P}, \bar{Q}) \equiv (\mathbf{p}_{N+1}, \mathbf{r}_{N+1}, \dots, \mathbf{p}_{N_0}, \mathbf{r}_{N_0})$  координаты и импульсы частиц объема  $\bar{V}$ . Заметим, что гамильтониан составной системы  $H_0$  можно представить в виде суммы гамильтониана  $H(P, Q)$  частиц, попавших в объем  $V$ , гамильтониана  $\bar{H}(\bar{P}, \bar{Q})$  частиц, попавших в объем  $\bar{V}$ , и гамильтониана взаимодействия этих объемов. Однако, если взаимодействие частиц короткодействующее и его радиус много меньше размеров объема  $V$ , взаимодействием объемов  $V$  и  $\bar{V}$  можно пренебречь и записать распределение  $\rho_0$  для составной системы в виде

$$\rho_0(P_0, Q_0) = \text{const} \delta(\mathcal{E}_0 - H(P, Q) - \bar{H}(\bar{P}, \bar{Q})).$$

По формуле (II.4.37—s4-20) получим

$$\rho_N(P, Q) = \frac{N_0!}{N!(N_0-N)!} \int d\bar{P} d\bar{Q} \text{const} \delta(\mathcal{E}_0 - H(P, Q) - \bar{H}(\bar{P}, \bar{Q})). \quad [s4-23] \quad (II.4.40)$$

Вспомним определение классической плотности числа состояний и ее основное свойство

$$\Omega(\bar{\mathcal{E}}|\bar{V}, \bar{N}) = \int d\bar{P} d\bar{Q} \text{const} \delta(\bar{\mathcal{E}} - \bar{H}(\bar{P}, \bar{Q})) \sim \bar{N}! \exp\{S(\bar{\mathcal{E}}, \bar{V}, \bar{N})\}.$$

Подставляя  $\bar{N} = N_0 - N$ ,  $\bar{\mathcal{E}} = \mathcal{E}_0 - H(P, Q)$ , приводим (II.4.40—s4-23) к виду

$$\rho_N(P, Q) = \frac{N_0!}{N!(N_0-N)!} \text{const} \Omega(\mathcal{E}_0 - H(P, Q)|\bar{V}, N_0 - N) \sim \text{const} \frac{1}{N!} \exp\{S(\mathcal{E}_0 - H(P, Q)|\bar{V}, N_0 - N)\}$$

Учитывая, что  $N \ll N_0$ ,  $H(P, Q) \ll \mathcal{E}_0$ , разложим  $S$  по этим малым параметрам:

$$S(\mathcal{E}_0 - H(P, Q) | \bar{V}, N_0 - N) = S(\mathcal{E}_0, \bar{V}, N_0) + \frac{\partial S}{\partial \mathcal{E}_0} \times (-H(P, Q)) + \frac{\partial S}{\partial N_0} \times (-N) + \dots$$

Включим  $e^{S(\mathcal{E}_0, \bar{V}, N_0)}$  в нормировочный множитель  $const$ ; вспомним, что

$$\frac{\partial S}{\partial \mathcal{E}_0} = \frac{1}{\theta_T}, \quad \frac{\partial S}{\partial N_0} = -\frac{\mu_T}{\theta_T}.$$

Отсюда получим большое каноническое распределение (II.4.39—s4-22).

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: Большое каноническое распределение (II.4.39—s4-22) получено в предположении, что полная энергия составной системы задана. Однако оно остается справедливым и для распределения  $\rho^0$  общего вида.

#### 4.2.3 Флуктуации в системах, разделенных на части воображаемыми стенками

Исследуем теперь флуктуации энергии и числа частиц подсистем, отделенных друг от друга воображаемыми стенками.

**• ЗАДАЧА II.48**: *zs4-11!* Для системы на рис. II.13—fh4-3 рассчитать плотность вероятности  $w(\mathcal{E}, N; \bar{\mathcal{E}}, \bar{N})$  того, что энергии и числа частиц подсистем равны  $\mathcal{E}, N; \bar{\mathcal{E}}, \bar{N}$ . Распределение вероятности для составной системы имеет вид микроканонического распределения Гиббса (II.4.38—s4-22a).

**□ РЕШЕНИЕ**: По формуле (II.4.40—s4-23) плотность вероятности того, что в объем  $V$  попало  $N$  частиц с импульсами и координатами  $(P, Q)$ , равна

$$\rho_N(P, Q) = g_N(H_N(P, Q)),$$

где

$$g_N(\mathcal{E}) = \frac{N_0!}{N!(N_0 - N)!} \int d\bar{P} d\bar{Q} const \delta(\mathcal{E}_0 - \mathcal{E} - \bar{H}(\bar{P}, \bar{Q})) = const \frac{N_0!}{N!(N_0 - N)!} \Omega(\mathcal{E}_0 - H(P, Q) | \bar{V}, N_0 - N).$$

Найдем  $w(\mathcal{E}, N)$  — плотность вероятности того, что энергия и число частиц в первой подсистеме равны  $\mathcal{E}$  и  $N$ . Пусть  $A = A_N(H_N(P, Q))$  — произвольная наблюдаемая величина, зависящая только от числа частиц и гамильтониана. Тогда  $\langle A \rangle$  можно рассчитать двумя способами: используя  $w(\mathcal{E}, N)$

$$\langle A \rangle = \sum_N \int d\mathcal{E} A_N(\mathcal{E}) w(\mathcal{E}, N)$$

и используя  $\rho_N(P, Q)$ :

$$\langle A \rangle = \sum_N \int dP dQ A_N(H_N(P, Q)) \rho_N(P, Q) = \sum_N \int dP dQ d\mathcal{E} \delta(\mathcal{E} - H_N(P, Q)) A_N(\mathcal{E}) g_N(\mathcal{E}) = \sum_N \int d\mathcal{E} A_N(\mathcal{E}) g_N(\mathcal{E}) \Omega(\mathcal{E} | V, N).$$

Сравнивая эти формулы, получим:

$$w(\mathcal{E}, N) = g_N(\mathcal{E}) \Omega(\mathcal{E} | V, N) = const \frac{N_0!}{N!(N_0 - N)!} \Omega(\mathcal{E} | V, N) \Omega(\mathcal{E}_0 - \mathcal{E} | \bar{V}, N_0 - N).$$

Поскольку  $\bar{\mathcal{E}} = \mathcal{E}_0 - \mathcal{E}$ ,  $\bar{N} = N_0 - N$ , запишем окончательный ответ:

$$w(\mathcal{E}, N; \bar{\mathcal{E}}, \bar{N}) = const \frac{N_0!}{N! \bar{N}!} \Omega(\mathcal{E} | V, N) \Omega(\bar{\mathcal{E}} | \bar{V}, \bar{N}) \delta(\mathcal{E}_0 - \mathcal{E} - \bar{\mathcal{E}}) \delta_{N_0, N + \bar{N}}. \quad [s4 - 25] \quad (II.4.41)$$

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: Формулу (II.4.41—s4-25) можно проинтерпретировать следующим образом:  $const \delta(\mathcal{E}_0 - \mathcal{E} - \bar{\mathcal{E}}) \delta_{N_0, N + \bar{N}}$  является вероятностью одного микросостояния с заданными  $\mathcal{E}, N; \bar{\mathcal{E}}, \bar{N}$ ,  $\frac{N_0!}{N! \bar{N}!} \Omega(\mathcal{E} | V, N) \Omega(\bar{\mathcal{E}} | \bar{V}, \bar{N})$  — числом таких микросостояний.

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: Используя основное свойство  $\Omega(\mathcal{E} | V, N) \sim N! e^{S(\mathcal{E}, V, N)}$ , приведем (II.4.41—s4-25) к виду формулы Больцмана-Эйнштейна

$$w(\mathcal{E}, N; \bar{\mathcal{E}}, \bar{N}) \sim const \delta(\mathcal{E}_0 - \mathcal{E} - \bar{\mathcal{E}}) \delta_{N_0, N + \bar{N}} e^{S(\mathcal{E}, V, N) + S(\bar{\mathcal{E}}, \bar{V}, \bar{N})},$$

которую можно также кратко записать как  $w \sim e^{\Delta S}$ .

Остановимся более подробно на случае  $V \ll V_0$ .

● **ЗАДАЧА II.49**: *zs4-12!* Состояние системы переменного числа частиц описывается большим каноническим распределением Гиббса (II.4.39—s4-22). Найти  $w(\mathcal{E}, N)$  — плотность вероятности того, что энергия и число частиц в системе равны  $\mathcal{E}$  и  $N$ .

□ **РЕШЕНИЕ** : Пусть  $A_N(\mathcal{E})$  — произвольная наблюдаемая величина, зависящая от числа частиц и энергии газа. Среднее значение  $A$  можно рассчитать как используя распределение  $w(\mathcal{E}, N)$  для энергии и объема:

$$\langle A \rangle = \sum_N \int d\mathcal{E} A_N(\mathcal{E}) w(\mathcal{E}, N),$$

так и через большое каноническое распределение Гиббса (II.4.39—s4-22) для координат и импульсов:

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \sum_N \int dP dQ A_N(H_N(P, Q)) \text{const} \frac{1}{N!} \exp\left\{-\frac{H_N(P, Q) - \mu_T N}{\theta}\right\} = \\ &= \sum_N \int dP dQ d\mathcal{E} \delta(\mathcal{E} - H_N(P, Q)) A_N(\mathcal{E}) \text{const} \frac{1}{N!} \exp\left\{-\frac{\mathcal{E} - \mu_T N}{\theta}\right\} = \\ &= \sum_N \int d\mathcal{E} A_N(\mathcal{E}) \text{const} \frac{1}{N!} \exp\left\{-\frac{\mathcal{E} - \mu_T N}{\theta}\right\} \Omega(\mathcal{E}|V, N), \end{aligned}$$

здесь использована формула (II.4.3—qc42a). Сравнивая эти две формулы, находим:

$$w_N(\mathcal{E}) = \text{const} \frac{1}{N!} \exp\left\{-\frac{\mathcal{E} - \mu_T N}{\theta}\right\} \Omega(\mathcal{E}|V, N). \quad [\text{s4} - 7a] \quad (II.4.42)$$

▲ **ЗАМЕЧАНИЕ** : Формулу (II.4.42—s4-7a) для вероятности флуктуации интерпретируется аналогично (II.4.5—qc44). Множитель  $\text{const} \exp\left\{-\frac{\mathcal{E} - \mu_T N}{\theta_T}\right\}$  является вероятностью одного микросостояния с заданными  $\mathcal{E}$  и  $V$ , а  $\frac{1}{N!} \Omega(\mathcal{E}|V, N)$  — числом микросостояний.

▲ **ЗАМЕЧАНИЕ** : По формуле (II.4.6—qc44a) приводим (II.4.22—s4-7) к виду

$$w(\mathcal{E}, N) = \text{const} \exp\left[S(\mathcal{E}, V, N) - \frac{\mathcal{E} - \mu_T N}{\theta_T}\right]. \quad [\text{s4} - 8a] \quad (II.4.43)$$

Соотношение (II.4.43—s4-8a) также записывают как  $w \sim e^{-\Delta\Omega/\theta_T}$ , где  $\Delta\Omega$  — ”отклонение полениала Гиббса  $\Omega$  от равновесного значения”.

▲ **ЗАМЕЧАНИЕ** : В соответствии с приведенными выше общими рассуждениями, наиболее вероятные значения энергии и числа частиц достигаются в точке максимума показателя экспоненты (II.4.43—s4-8a), распределение (II.4.43—s4-8a) при больших  $V$  переходит в гауссовское, а относительные флуктуации  $\mathcal{E}$  и  $V$  порядка  $1/\sqrt{V}$ .

● **ЗАДАЧА II.50 НА ДОМ**: *zs4-4a!* Упростить выражение (II.4.43—s4-8a) для вероятности флуктуации в случае, если отклонения энергии и числа частиц от наиболее вероятных значений порядка  $\sqrt{V}$ :  $\Delta\mathcal{E} \sim \sqrt{V}, \Delta N \sim \sqrt{V}$ . Рассчитать дисперсии и корреляцию  $\Delta\mathcal{E}$  и  $\Delta N$ .

▲ **ОТВЕТ** :

$$w \simeq \text{const} \exp\left\{\frac{1}{2} S_{\mathcal{E}\mathcal{E}}(\Delta\mathcal{E})^2 + S_{\mathcal{E}N} \Delta\mathcal{E} \Delta N + \frac{1}{2} S_{NN}(\Delta N)^2\right\}, \quad [\text{cdb19a}] \quad (II.4.44)$$

$$\begin{pmatrix} \langle \Delta\mathcal{E} \Delta\mathcal{E} \rangle & \langle \Delta\mathcal{E} \Delta N \rangle \\ \langle \Delta\mathcal{E} \Delta N \rangle & \langle \Delta N \Delta N \rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -S_{\mathcal{E}\mathcal{E}} & -S_{\mathcal{E}N} \\ -S_{\mathcal{E}N} & -S_{NN} \end{pmatrix}^{-1} = -\frac{1}{S_{\mathcal{E}\mathcal{E}} S_{NN} - (S_{\mathcal{E}N})^2} \begin{pmatrix} S_{NN} & -S_{\mathcal{E}N} \\ -S_{\mathcal{E}N} & S_{\mathcal{E}\mathcal{E}} \end{pmatrix}; \quad [\text{s4} - 12a] \quad (II.4.45)$$

□ **УКАЗАНИЕ К РЕШЕНИЮ** : Действуйте по аналогии с задачей II.42—zs4-4.

#### 4.2.4 Случай идеального газа

Этот пункт целиком состоит из домашних заданий и предназначен для самостоятельного изучения студентами

Проиллюстрируем рассмотренные методы на примере идеального газа.

• ЗАДАЧА II.51 НА ДОМ: *zs4-9!* В объеме  $V_0$  находится идеальный газ из  $N_0$  частиц, состояние которого описывается каноническим распределением Гиббса — произведением распределений Максвелла

$$\rho_{N_0}(\mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{p}_{N_0}, \mathbf{r}_{N_0}) = \frac{1}{V_0^{N_0}} w(\mathbf{p}_1) \dots w(\mathbf{p}_{N_0}), \quad w(\mathbf{p}) = \frac{1}{(2\pi m\theta)^{3/2}} e^{-\frac{\mathbf{p}^2}{2m\theta}}.$$

Найти состояние подсистемы объема  $V$ , выделенной воображаемыми стенками; рассчитать  $w_N$  — вероятность обнаружить  $N$  частиц в объеме  $V$ . Найти  $\langle N \rangle$  и  $\langle (\Delta N)^2 \rangle$ . Показать, что при  $N_0 \rightarrow \infty$ ,  $\frac{V}{V_0} = \text{const}$  распределение вероятности для величины  $\xi = \frac{N - \langle N \rangle}{\sqrt{N_0}}$  переходит в гауссовское, а при  $N_0 \rightarrow \infty$ ,  $\frac{N_0}{V_0} = n_0 = \text{const}$  распределение  $w_N$  переходит в распределение Пуассона.

▲ ОТВЕТ:

$$w_N = \frac{N_0!}{N!(N_0 - N)!} \left(\frac{V}{V_0}\right)^N \left(1 - \frac{V}{V_0}\right)^{N_0 - N}, \quad [s4 - 25a] \quad (II.4.46)$$

$$\langle N \rangle = N_0 \frac{V}{V_0}, \quad \langle (\Delta N)^2 \rangle = N_0 \frac{V}{V_0} \left(1 - \frac{V}{V_0}\right).$$

□ УКАЗАНИЕ К РЕШЕНИЮ: Для расчета  $w_N$  воспользуйтесь формулой (II.4.37—s4-20). Средние значения по биномиальному распределению (II.4.46—s4-25a) уже рассчитывались в задаче II.25—zs3-12; там же устанавливался предельный переход в гауссовское распределение.

### 4.3 Расчет средних, корреляций и флуктуаций методом дифференцирования по параметру

Еще один метод расчета средних значений по каноническим распределениям основан на дифференцировании статистической суммы (статистического интеграла) по параметру.

Начнем с классического канонического распределения Гиббса с плотностью вероятности

$$\rho(P, Q) = \frac{1}{Z_c} \exp\left[-\frac{H(P, Q)}{\theta_T}\right]. \quad [cda1] \quad (II.4.47)$$

Нормировочный множитель  $Z_c$  называется статистическим интегралом; из условия нормировки  $\int dP dQ \rho(P, Q) = 1$  находим

$$Z_c = \int dP dQ \exp\left[-\frac{H(P, Q)}{\theta_T}\right]. \quad [cda2] \quad (II.4.48)$$

Оказывается, что среднее значение от  $k$ -й степени энергии системы можно выразить через  $k$ -ю производную  $Z_c$  по параметру

$$a = -\frac{1}{\theta_T}.$$

• ЗАДАЧА II.52: *zs4-13!* Получить формулу

$$\langle \mathcal{E}^k \rangle = \frac{1}{Z_c} \frac{\partial Z_c}{\partial a^k}. \quad [s4 - 26] \quad (II.4.49)$$

□ РЕШЕНИЕ : По определению среднего имеем

$$\langle \mathcal{E}^k \rangle = \frac{\int dP dQ [H(P, Q)]^k e^{-\frac{1}{\theta_T} H(P, Q)}}{\int dP dQ e^{-\frac{1}{\theta_T} H(P, Q)}}. \quad [cda3] \quad (II.4.50)$$

Продифференцируем соотношение

$$Z_c = \int dP dQ e^{aH(P, Q)}, \quad [cda5] \quad (II.4.51)$$

по  $a$ :

$$\frac{\partial Z_c}{\partial a} = \int dP dQ H(P, Q) e^{aH(P, Q)};$$

дифференцируя еще  $k-1$  раз, получим формулу

$$\frac{\partial^k Z_c}{\partial a^k} = \int dP dQ [H(P, Q)]^k e^{aH(P, Q)}.$$

Сравнивая его с (II.4.50—cda3), приходим к выводу

$$\frac{\partial^k Z_c}{\partial a^k} = \langle \mathcal{E}^k \rangle Z_c.$$

Формула (II.4.49—s4-26) проверена.

Обобщим полученный результат на квантовый случай.

● ЗАДАЧА II.53:  $zs4-14!$  Квантовая система выделена из термостата жесткими стенками. Показать, что

$$\langle \mathcal{E}^k \rangle = \frac{1}{Z} \frac{\partial^k Z}{\partial a^k}, \quad Z = \text{Tr} e^{a\hat{H}} = \sum_n e^{aE_n}, \quad a = -\frac{1}{\theta_T}. \quad [s4-27] \quad (II.4.52)$$

□ РЕШЕНИЕ : По аналогии с предыдущей задачей, продифференцируем статистическую сумму  $Z$  по параметру  $a$   $k$  раз:

$$\frac{\partial^k Z}{\partial a^k} = \sum_n (E_n)^k e^{aE_n}.$$

Следовательно,

$$\langle \mathcal{E}^k \rangle = \frac{\text{Tr} \hat{H}^k e^{a\hat{H}}}{\text{Tr} e^{a\hat{H}}} = \frac{\sum_n (E_n)^k e^{aE_n}}{\sum_n e^{aE_n}} = \frac{1}{Z} \frac{\partial^k Z}{\partial a^k}.$$

▲ ЗАМЕЧАНИЕ : Видно, что формулы для средних значений в квантовой и классической статистической физике имеют аналогичный вид. Поэтому ниже будем рассматривать только классический случай (обобщение на квантовый тривиально).

Рассмотрим классическое каноническое распределение для системы под поршнем с плотностью вероятности

$$\rho_V(P, Q) = \frac{1}{Z_p} \exp \left\{ -\frac{H_V(P, Q) + p_0 V}{\theta_T} \right\}, \quad [cda12] \quad (II.4.53)$$

где  $Z_p$  — нормировочный множитель, определяемый из соотношения

$$Z_p = \int dV dP dQ \exp \left\{ -\frac{H_V(P, Q) + p_0 V}{\theta_T} \right\}. \quad [cda13] \quad (II.4.54)$$

Выразим средние значения

$$\langle \mathcal{E}^k V^l \rangle = \frac{\int dV dP dQ (H_V(P, Q))^k V^l \exp \left\{ -\frac{H_V(P, Q) + p_0 V}{\theta_T} \right\}}{\int dV dP dQ \exp \left\{ -\frac{H_V(P, Q) + p_0 V}{\theta_T} \right\}}. \quad [cda14] \quad (II.4.55)$$



через производные статистического интеграла для системы под поршнем  $Z_p$  по параметрам

$$a = -\frac{1}{\theta_T}; \quad c = -\frac{p_0}{\theta_T}.$$

• ЗАДАЧА II.54: *zs4-15! Получить формулу*

$$\langle \mathcal{E}^k V^l \rangle = \frac{1}{Z_p} \frac{\partial^{k+l} Z_p}{\partial a^k \partial c^l}. \quad [s4-28] \quad (II.4.56)$$

□ РЕШЕНИЕ : Продифференцируем

$$Z_p = \int dV dP dQ \exp \{a H_V(P, Q) + cV\}.$$

$k$  раз по параметру  $a$  и  $l$  раз по параметру  $c$ . Получим:

$$\frac{\partial^{k+l} Z_p}{\partial a^k \partial c^l} = \int dV dP dQ (H_V(P, Q))^k V^l \exp \{a H_V(P, Q) + cV\}.$$

Отсюда вытекает формула (II.4.56—s4-28).

Рассмотрим классическое большое каноническое распределение, задаваемое набором плотностей вероятности

$$\rho_N(P, Q) = \frac{1}{\zeta_c} \frac{1}{N!} \exp \left[ -\frac{H_N(P, Q) - \mu_T N}{\theta_T} \right], \quad [cda18] \quad (II.4.57)$$

где  $(P, Q) = (\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N; \mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N)$ ; при этом нормировочный множитель  $\zeta_c$  определяется из соотношения

$$\zeta_c = \sum_N \int dP dQ \frac{1}{N!} \exp \left[ -\frac{H_N(P, Q) - \mu_T N}{\theta_T} \right]. \quad [cda19] \quad (II.4.58)$$

Выразим среднее значение

$$\langle \mathcal{E}^k N^l \rangle = \frac{\sum_N \int dP dQ \frac{1}{N!} (H_N(P, Q))^k N^l e^{-\frac{H_N(P, Q) - \mu_T N}{\theta_T}}}{\sum_N \int dP dQ \frac{1}{N!} e^{-\frac{H_N(P, Q) - \mu_T N}{\theta_T}}}.$$

через производные от большой статистической суммы  $\zeta_c$  по параметрам

$$a = -\frac{1}{\theta_T}; \quad b = \frac{\mu_T}{\theta_T}.$$

• ЗАДАЧА II.55: *zs4-16! Получить формулу*

$$\langle \mathcal{E}^k N^l \rangle = \frac{1}{\zeta_c} \frac{\partial^{k+l} \zeta_c}{\partial a^k \partial b^l}. \quad [zs4-29] \quad (II.4.59)$$

□ РЕШЕНИЕ : Продифференцируем формулу для большой статистической суммы

$$\zeta_c = \sum_N \frac{1}{N!} \int dP dQ e^{a H_N(P, Q) + b N}. \quad [cda20] \quad (II.4.60)$$

по параметрам  $a, b$ :

$$\frac{\partial^{k+l} \zeta_c}{\partial a^k \partial b^l} = \sum_N \frac{1}{N!} \int dP dQ (H_N(P, Q))^k N^l e^{a H_N(P, Q) + b N}.$$

Отсюда получаем (II.4.59—zs4-29).

Представим теперь формулы для средних значений, корреляций и флуктуаций через производные по параметрам.

• ЗАДАЧА II.56: *zs4-17! Получить формулы для средних:*

★ для системы, выделенной из термостата жесткими стенками:

$$\langle \mathcal{E} \rangle = \frac{\partial \ln Z_c}{\partial a}, \quad \langle (\Delta \mathcal{E})^2 \rangle = \frac{\partial^2 \ln Z_c}{\partial a^2} = \frac{\partial \langle \mathcal{E} \rangle}{\partial a}; \quad [s4 - 31] \quad (II.4.61)$$

★ для системы, выделенной из термостата подвижными стенками (системы под поршнем в термостате):

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{E} \rangle &= \frac{\partial \ln Z_p}{\partial a}, & \langle V \rangle &= \frac{\partial \ln Z_p}{\partial c}, \\ \langle (\Delta \mathcal{E})^2 \rangle &= \frac{\partial^2 \ln Z_c}{\partial a^2} = \frac{\partial \langle \mathcal{E} \rangle}{\partial a}; & \langle (\Delta V)^2 \rangle &= \frac{\partial^2 \ln Z_c}{\partial c^2} = \frac{\partial \langle V \rangle}{\partial c}; \\ \langle \Delta \mathcal{E} \Delta V \rangle &= \frac{\partial^2 \ln Z_c}{\partial a \partial c} = \frac{\partial \langle V \rangle}{\partial a} = \frac{\partial \langle \mathcal{E} \rangle}{\partial c}; \end{aligned} \quad [s4 - 32] \quad (II.4.62)$$

★ для системы, выделенной из термостата воображаемыми стенками:

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{E} \rangle &= \frac{\partial \ln \zeta_c}{\partial a}, & \langle N \rangle &= \frac{\partial \ln \zeta_c}{\partial b}, \\ \langle (\Delta \mathcal{E})^2 \rangle &= \frac{\partial^2 \ln \zeta_c}{\partial a^2} = \frac{\partial \langle \mathcal{E} \rangle}{\partial a}; & \langle (\Delta N)^2 \rangle &= \frac{\partial^2 \ln \zeta_c}{\partial b^2} = \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial b}; \\ \langle \Delta \mathcal{E} \Delta N \rangle &= \frac{\partial^2 \ln \zeta_c}{\partial a \partial b} = \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial a} = \frac{\partial \langle \mathcal{E} \rangle}{\partial b}; \end{aligned} \quad [s4 - 33] \quad (II.4.63)$$

□ РЕШЕНИЕ : Соотношения для средних значений непосредственно вытекают из (II.4.49—s4-26), (II.4.52—s4-27), (II.4.56—s4-28). Соотношения для дисперсий и корреляций проверяются аналогично — для примера проверим одно из них:

$$\langle \Delta \mathcal{E} \Delta V \rangle = \langle \mathcal{E} V \rangle - \langle \mathcal{E} \rangle \langle V \rangle = \frac{1}{Z_p} \frac{\partial^2 Z_p}{\partial a \partial c} - \frac{1}{Z_p} \frac{\partial Z_p}{\partial a} \frac{1}{Z_p} \frac{\partial Z_p}{\partial c} = \frac{\partial}{\partial a} \left( \frac{1}{Z_p} \frac{\partial Z_p}{\partial c} \right) = \frac{\partial^2 Z_p}{\partial a \partial c}.$$

▲ ЗАМЕЧАНИЕ : Формулы для дисперсий (II.4.61—s4-31), (II.4.62—s4-32), (II.4.63—s4-33) согласуются с полученными ранее соотношениями. Например, для системы под поршнем в равновесном состоянии

$$a = -S_{\mathcal{E}}, \quad c = -S_V;$$

следовательно,

$$\delta a = -S_{\mathcal{E}\mathcal{E}} \delta \mathcal{E} - S_{\mathcal{E}V} \delta V; \delta c = -S_{V\mathcal{E}} \delta \mathcal{E} - S_{VV} \delta V.$$

Отсюда

$$\begin{pmatrix} \delta \mathcal{E} \\ \delta V \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -S_{\mathcal{E}\mathcal{E}} & -S_{\mathcal{E}V} \\ -S_{\mathcal{E}V} & -S_{VV} \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} \delta a \\ \delta c \end{pmatrix}$$

Таким образом, из (II.4.62—s4-32) вытекает, что

$$\begin{pmatrix} \langle \Delta \mathcal{E} \Delta \mathcal{E} \rangle & \langle \Delta \mathcal{E} \Delta V \rangle \\ \langle \Delta \mathcal{E} \Delta V \rangle & \langle \Delta V \Delta V \rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\partial \langle \mathcal{E} \rangle}{\partial a} & \frac{\partial \langle \mathcal{E} \rangle}{\partial c} \\ \frac{\partial \langle V \rangle}{\partial a} & \frac{\partial \langle V \rangle}{\partial c} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -S_{\mathcal{E}\mathcal{E}} & -S_{\mathcal{E}V} \\ -S_{\mathcal{E}V} & -S_{VV} \end{pmatrix}^{-1},$$

что согласуется с полученной ранее формулой. Соотношения (II.4.61—s4-31) и (II.4.63—s4-33) приводятся к полученному ранее виду аналогично.

#### 4.4 Некоторые выводы

Полученные общие формулы сведены в таблицу II.5—t2-6.

При этом средние значения по каноническому распределению Гиббса обозначены как  $\langle \dots \rangle_{VN}$  (среднее значение для малой подсистемы с постоянным объемом и числом частиц), средние по каноническому распределению для системы под поршнем — как  $\langle \dots \rangle_N$  (среднее значение для малой подсистемы постоянного числа частиц), средние значения по большому каноническому распределению Гиббса — как  $\langle \dots \rangle_V$  (среднее значение для малой подсистемы постоянного объема). Эти обозначения соответствуют принятым в литературе.

Таблица II.5: т2-6! Общие формулы для средних значений, корреляций и флуктуаций (на примере классических статических систем).

Распределение вероятности	Условие на наиболее вероятные значения энергии, объема, числа частиц. Формула для вероятности флуктуации для $\Delta\mathcal{E}$ , $\Delta V$ , $\Delta N$ в гауссовском приближении. Дисперсии и корреляции.	Средние значения, рассчитанные методом дифференцирования по параметру
Система, выделенная из термостата жесткими стенками. Каноническое распределение Гиббса:  $\rho(P, Q) = const \times e^{-\frac{1}{\theta_T} H_{NV}(P, Q)}$	$S_{\mathcal{E}} = \frac{1}{\theta_T}$ $w \sim e^{\frac{1}{2} S_{\mathcal{E}\mathcal{E}} (\Delta\mathcal{E})^2};$ $\Delta V = 0, \quad \Delta N = 0.$ $\langle (\Delta\mathcal{E})^2 \rangle_V = \frac{1}{-S_{\mathcal{E}\mathcal{E}}}$	$a = -\frac{1}{\theta_T}$ $Z_c = \int dP dQ e^{-\frac{1}{\theta_T} H(P, Q)}$ $\langle \mathcal{E} \rangle = \frac{\partial \ln Z_c}{\partial a};$ $\langle (\Delta\mathcal{E})^2 \rangle_V = \frac{\partial^2 \ln Z_c}{\partial a^2} = \frac{\partial \langle \mathcal{E} \rangle}{\partial a}$
Система, выделенная из термостата подвижными стенками (система под поршнем в термостате). Каноническое распределение для системы под поршнем:  $\rho(P, Q; V) = const \times e^{-\frac{1}{\theta_T} (H_{NV}(P, Q) + p_0 V)}$	$S_{\mathcal{E}} = \frac{1}{\theta_T}, \quad S_V = \frac{p_0}{\theta_T}$ $w \sim e^{\frac{1}{2} S_{\mathcal{E}\mathcal{E}} (\Delta\mathcal{E})^2 + S_{\mathcal{E}V} \Delta\mathcal{E} \Delta V + \frac{1}{2} S_{VV} (\Delta V)^2};$ $\Delta N = 0.$ $\begin{pmatrix} \langle (\Delta\mathcal{E})^2 \rangle_N & \langle \Delta\mathcal{E} \Delta V \rangle_N \\ \langle \Delta\mathcal{E} \Delta V \rangle_N & \langle (\Delta V)^2 \rangle_N \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} S_{\mathcal{E}\mathcal{E}} & S_{\mathcal{E}V} \\ S_{\mathcal{E}V} & S_{VV} \end{pmatrix}^{-1}$	$a = -\frac{1}{\theta_T}, \quad c = -\frac{p_0}{\theta_T}$ $Z_p = \int dP dQ dV e^{-\frac{1}{\theta_T} (H(P, Q) + p_0 V)}$ $\langle \mathcal{E} \rangle = \frac{\partial \ln Z_p}{\partial a}; \quad \langle V \rangle = \frac{\partial \ln Z_p}{\partial c}.$ $\langle (\Delta\mathcal{E})^2 \rangle_N = \frac{\partial^2 \ln Z_p}{\partial a^2} = \frac{\partial \langle \mathcal{E} \rangle}{\partial a};$ $\langle \Delta\mathcal{E} \Delta V \rangle_N = \frac{\partial^2 \ln Z_p}{\partial a \partial c} = \frac{\partial \langle \mathcal{E} \rangle}{\partial c} = \frac{\partial \langle V \rangle}{\partial a};$ $\langle (\Delta V)^2 \rangle_N = \frac{\partial^2 \ln Z_p}{\partial c^2} = \frac{\partial \langle V \rangle}{\partial c}.$
Система, выделенная из термостата воображаемыми стенками. Большое каноническое распределение Гиббса  $\rho_N(P, Q) = const \times \frac{1}{N!} e^{-\frac{1}{\theta_T} (H_{NV}(P, Q) - \mu_T N)}$	$S_{\mathcal{E}} = \frac{1}{\theta_T}, \quad S_N = -\frac{\mu_T}{\theta_T}$ $w \sim e^{\frac{1}{2} S_{\mathcal{E}\mathcal{E}} (\Delta\mathcal{E})^2 + S_{\mathcal{E}N} \Delta\mathcal{E} \Delta N + \frac{1}{2} S_{NN} (\Delta N)^2};$ $\Delta V = 0.$ $\begin{pmatrix} \langle (\Delta\mathcal{E})^2 \rangle_V & \langle \Delta\mathcal{E} \Delta N \rangle_V \\ \langle \Delta\mathcal{E} \Delta N \rangle_V & \langle (\Delta N)^2 \rangle_V \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} S_{\mathcal{E}\mathcal{E}} & S_{\mathcal{E}N} \\ S_{\mathcal{E}N} & S_{NN} \end{pmatrix}^{-1}$	$a = -\frac{1}{\theta_T}, \quad b = \frac{\mu_T}{\theta_T}$ $\zeta_c = \sum_N \int dP dQ e^{-\frac{1}{\theta_T} (H(P, Q) - \mu_T N)}$ $\langle \mathcal{E} \rangle = \frac{\partial \ln \zeta_c}{\partial a}; \quad \langle N \rangle = \frac{\partial \ln \zeta_c}{\partial b}.$ $\langle (\Delta\mathcal{E})^2 \rangle_V = \frac{\partial^2 \ln \zeta_c}{\partial a^2} = \frac{\partial \langle \mathcal{E} \rangle}{\partial a};$ $\langle \Delta\mathcal{E} \Delta N \rangle_V = \frac{\partial^2 \ln \zeta_c}{\partial a \partial b} = \frac{\partial \langle \mathcal{E} \rangle}{\partial b} = \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial a};$ $\langle (\Delta N)^2 \rangle_V = \frac{\partial^2 \ln \zeta_c}{\partial b^2} = \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial b}.$

Приведенные в таблице II.5—t2-6 формулы для вероятности флуктуаций можно записать в общем виде

$$w_{\Delta} \sim \exp \left[ \frac{1}{2} \Delta S_{\mathcal{E}} \Delta \mathcal{E} + \frac{1}{2} \Delta S_V \Delta V + \frac{1}{2} \Delta S_N \Delta N \right],$$

если по определению положить

$$\begin{aligned} \Delta S_{\mathcal{E}} &\equiv S_{\mathcal{E}\mathcal{E}} \Delta \mathcal{E} + S_{\mathcal{E}V} \Delta V + S_{\mathcal{E}N} \Delta N; \\ \Delta S_V &\equiv S_{V\mathcal{E}} \Delta \mathcal{E} + S_{VV} \Delta V + S_{VN} \Delta N; \\ \Delta S_N &\equiv S_{N\mathcal{E}} \Delta \mathcal{E} + S_{NV} \Delta V + S_{NN} \Delta N. \end{aligned}$$

и подставить  $\Delta V = 0$ ,  $\Delta N = 0$  для системы в термостате,  $\Delta N = 0$  для системы под поршнем в термостате,  $\Delta V = 0$  для системы, выделенной из термостата воображаемыми стенками.

В литературе также встречаются задачи на расчет "флуктуаций термодинамических величин". Под этим понимается следующее.

Пусть  $\bar{A}$  – некоторая термодинамическая величина (температура, давление, химический потенциал, удельная свободная энергия, энтальпия и т.д.), являющаяся однозначной функцией термодинамического состояния

$$\bar{A} = A(\bar{\mathcal{E}}, \bar{V}, \bar{N}), \quad [cdbx1] \quad (II.4.64)$$

где  $(\bar{\mathcal{E}}, \bar{V}, \bar{N})$  — термодинамические значения внутренней энергии, объема, числа частиц. Сопоставим термодинамической величине  $\bar{A}$  функцию вида

$$A = A(\mathcal{E}, V, N),$$

зависящую не от усредненных, а от фактических значений энергии, объема и числа частиц, являющуюся случайной величиной. Следовательно, можно ставить вопрос о расчете флуктуации этой случайной величины — и именно они на "жаргоне" и называются "флуктуациями термодинамической величины".

Для расчета  $\langle \Delta A \Delta B \rangle$  следует записать

$$\Delta A \simeq A_{\mathcal{E}} \Delta \mathcal{E} + A_V \Delta V + A_N \Delta N; \quad \Delta B \simeq B_{\mathcal{E}} \Delta \mathcal{E} + B_V \Delta V + B_N \Delta N$$

и воспользоваться полученными ранее формулами для дисперсий и корреляций  $\Delta \mathcal{E}$ ,  $\Delta V$ ,  $\Delta N$ .

Какого-либо физического смысла формулы для флуктуаций термодинамических величин не несут. Действительно, под флуктуацией температуры куда естественнее понимать флуктуацию показаний термометра (объема "ртутного столбика"), для расчета которой надо рассмотреть не задачу о вычислении  $\langle (\Delta \theta)^2 \rangle$ , а другую задачу — о расчете флуктуации объема "ртутного столбика".

## §5 Общие методы расчета термодинамических характеристик статистических систем

### 5.1 Связь термодинамических и статистических характеристик

В таблице II.6—t2-7 представлены термодинамические характеристики макроскопических систем, являющиеся термодинамическими потенциалами, и связанные с ними величины статистической физики — классическая плотность состояний, статистический интеграл, статистический интеграл для системы под поршнем, классическая большая статистическая сумма и их квантовые аналоги, которые ранее встречались при расчете средних значений. Определение термодинамических потенциалов позволяет однозначно задать все термодинамические свойства системы.

Некоторые формулы таблицы II.6—t2-7 уже обсуждались ранее. Так, формула для связи термодинамической энтропии  $s(\varepsilon, v)$  и классической плотности состояний  $\Omega$  (статистического веса  $\Gamma$ ) была получена в параграфе 2. К сожалению, рассчитать  $\Omega$  и  $\Gamma$  в явном виде удастся крайне редко — и именно поэтому другие формулы таблицы II.6—t2-7 (а все они в конечном итоге основаны на формуле для энтропии) также оказываются весьма полезными.

Таблица II.6: t2-7! Методы расчета термодинамических характеристик статистических систем

Наименование термодинамического потенциала	Величины статистической физики, связанные с данным термодинамическим потенциалом	
	Классический случай	Квантовый случай
Удельная энтропия $s(\varepsilon, v)$	$\Omega(\mathcal{E} V, N) = \int dP dQ \delta(\mathcal{E} - H_{NV}(P, Q))$ $\sim N! e^{Ns(\varepsilon, v)}.$ $S \simeq \ln \frac{\Omega}{N!}.$	$\Gamma(\mathcal{E} - \delta\mathcal{E}, \mathcal{E} V, N) = \sum_n I_{\mathcal{E} - \delta\mathcal{E}, \mathcal{E}}(E_n) \sim e^{Ns(\varepsilon, v)};$ $I_{\mathcal{E} - \delta\mathcal{E}, \mathcal{E}}(E_n) = \begin{cases} 1, & E_n \in (\mathcal{E} - \delta\mathcal{E}, \mathcal{E}), \\ 0, & E_n \notin (\mathcal{E} - \delta\mathcal{E}, \mathcal{E}). \end{cases}$ $S \simeq \ln \Gamma.$
	$N \rightarrow \infty, \quad \frac{\mathcal{E}}{N} = \varepsilon = const, \quad \frac{V}{N} = v = const.$	
Удельная свободная энергия $f(\theta, v)$	$Z_c(\theta, V, N) = \int dP dQ e^{-\frac{1}{\theta} H_{NV}(P, Q)}$ $\sim N! e^{-\frac{N}{\theta} f(\theta, v)}.$ $F \simeq -\theta \ln \frac{Z_c}{N!}.$	$Z(\theta, V, N) = \sum_n e^{-E_n/\theta} \sim e^{-\frac{N}{\theta} f(\theta, v)}.$ $F \simeq -\theta \ln Z.$
	$N \rightarrow \infty, \quad \theta = const, \quad \frac{V}{N} = v = const.$	
Химический потенциал $\mu(\theta, p)$	$Z_p(\theta, p, N) = \int dP dQ dV e^{-\frac{1}{\theta} (H_{NV}(P, Q) + pV)}$ $\sim N! e^{-\frac{N}{\theta} \mu(\theta, p)}.$ $G = \mu N \simeq -\theta \ln \frac{Z_p}{N!}.$	$Z_p^q(\theta, V, N) = \int dV \sum_n e^{-\frac{E_n(V) + pV}{\theta}} \sim e^{-\frac{N}{\theta} \mu(\theta, p)}.$ $G = \mu N \simeq -\theta \ln Z_p^q.$
	$N \rightarrow \infty, \quad \theta = const, \quad p = const.$	
Давление как функция абсолютной температуры и химического потенциала $p(\theta, \mu)$	$\zeta_c(\theta, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \int dP dQ e^{-\frac{1}{\theta} H_{NV}(P, Q)}$ $\sim e^{\frac{V p(\theta, \mu)}{\theta}}.$ $pV \simeq \theta \ln \zeta_c.$	$\zeta(\theta, V, \mu) = \sum_N \sum_n e^{-\frac{E_n(N) + \mu N}{\theta}} \sim e^{\frac{V p(\theta, \mu)}{\theta}}.$ $pV \simeq \theta \ln \zeta.$
	$V \rightarrow \infty, \quad \theta = const, \quad \mu = const.$	

• ЗАДАЧА II.57: *zs5-1! Получить формулы таблицы II.6—t2-7 для связи термодинамических и статистических величин.*

□ РЕШЕНИЕ : Используя связь  $\Omega$  и  $s$ , можно представить статистический интеграл в виде

$$Z_c(\theta_T, V, N) = \int dP dQ e^{-\frac{1}{\theta} H(P, Q)} = \int dP dQ d\mathcal{E} e^{-\frac{\mathcal{E}}{\theta_T}} \delta(\mathcal{E} - H(P, Q)) = \int d\mathcal{E} e^{-\frac{\mathcal{E}}{\theta_T}} \Omega(\mathcal{E}|V, N) \sim N! \int d\varepsilon e^{N[s(\varepsilon, v) - \frac{\mathcal{E}}{\theta_T}]}.$$

Вспомним, что в параграфе 2 была получена формула для интеграла от быстро изменяющейся функции

$$\int dx e^{NF(x)} \sim e^{N \max F(x)}, \quad [s5-1] \quad (II.5.1)$$

которая является обобщением соотношения

$$e^{NF(x_1)} + \dots + e^{NF(x_k)} \sim e^{N \max_i F(x_i)}. \quad [s5-2] \quad (II.5.2)$$

Тогда

$$Z_c(\theta_T, V, N) \sim N! e^{N \max_{\varepsilon} [s(\varepsilon, v) - \frac{\mathcal{E}}{\theta_T}]}.$$

Но максимум выражения  $s(\varepsilon, v) - \frac{\mathcal{E}}{\theta_T}$  достигается в точке, определяемой из условия  $\frac{\partial s}{\partial \varepsilon} = \frac{1}{\theta_T}$ ; следовательно, в этой точке  $\theta(\varepsilon, v) = \theta_T$ ,  $s - \frac{\mathcal{E}}{\theta_T} = -\frac{\varepsilon - \theta s}{\theta} = -\frac{f}{\theta_T}$ . Тем самым обоснована формула для свободной энергии

$$Z_c \sim N! e^{-\frac{N}{\theta_T} f(\theta_T, v)}.$$

Для квантового случая рассмотрим статистическую сумму

$$Z = \text{Tr} e^{-\hat{H}/\theta} = \sum_n e^{-E_n/\theta_T} \quad [s18] \quad (II.5.3)$$

Разобьем энергетический интервал  $(E_0, +\infty)$  на много маленьких интервалов  $(\mathcal{E}_{I-1}, \mathcal{E}_I)$ . Тогда сумма (II.5.3—s18) представится как

$$Z = \sum_I \sum_{E_n \in (\mathcal{E}_{I-1}, \mathcal{E}_I)} e^{-E_n/\theta_T}.$$

Если интервал  $(\mathcal{E}_{I-1}, \mathcal{E}_I)$  достаточно мал, все слагаемые в сумме

$$\sum_{E_n \in (\mathcal{E}_{I-1}, \mathcal{E}_I)} e^{-E_n/\theta_T}$$

можно считать одинаковыми и равными  $e^{-\mathcal{E}_I/\theta_T}$ ; число же слагаемых в сумме равно  $\Gamma(\mathcal{E}_{I-1}, \mathcal{E}_I|V, N)$  — числу уровней энергии в интервале  $(\mathcal{E}_{I-1}, \mathcal{E}_I)$ . Следовательно,

$$\sum_{E_n \in (\mathcal{E}_{I-1}, \mathcal{E}_I)} e^{-E_n/\theta_T} \simeq e^{-\mathcal{E}_I/\theta_T} \Gamma(\mathcal{E}_{I-1}, \mathcal{E}_I|V, N).$$

Таким образом,

$$Z \simeq \sum_I e^{-\mathcal{E}_I/\theta_T} \Gamma(\mathcal{E}_{I-1}, \mathcal{E}_I|V, N) \simeq \sum_I e^{-N \frac{\mathcal{E}_I}{N\theta_T}} e^{Ns(\frac{\mathcal{E}_I}{N}, v)} \quad [s19] \quad (II.5.4)$$

Сумму (II.5.4—s19) можно оценить по формуле (II.5.2—s5-2)

$$Z \sim \exp \left\{ -N \min_I \left[ \frac{\mathcal{E}_I}{N\theta_T} - s\left(\frac{\mathcal{E}_I}{N}, v\right) \right] \right\} \sim e^{-\frac{Nf(\theta_T, v)}{\theta_T}}. \quad [s20] \quad (II.5.5)$$

Проверим формулу для  $\mu(\theta, p)$  в классическом случае. Для статистического интеграла для системы под поршнем имеем:

$$Z_p(\theta_T, p_0, N) = \int dV Z_c(\theta_T, V, N) e^{-\frac{p_0 V}{\theta_T}} \sim N! \int dV e^{-\frac{F(\theta_T, V, N) + p_0 V}{\theta_T}} \sim N! e^{-\min_V \frac{F(\theta_T, V, N) + p_0 V}{\theta_T}}.$$

Но минимум выражения  $F(\theta_T, V, N) + p_0 V$  достигается в точке, определяемой из уравнения

$$-\frac{\partial F}{\partial V}(\theta_T, V, N) = p_0,$$

или  $p(\theta_T, V, N) = p_0$ . Следовательно,  $F + p_0V = F + pV = \mu N$ , и

$$Z_p \sim N! e^{-\frac{\mu(\theta_T, p_0)N}{\theta_T}}.$$

Формула для  $Z_p^q$  проверяется аналогично.

Проверим теперь формулу для  $p(\theta, \mu)$ . Запишем формулу для классической большой статистической суммы:

$$\zeta_c = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} e^{\frac{\mu_T N}{\theta_T}} Z_c(\theta_T, V, N) \sim \sum_N e^{-\frac{F(\theta_T, V, N) - \mu_T N}{\theta_T}} \sim e^{-\frac{1}{\theta_T} \min_N (F(\theta_T, V, N) - \mu_T N)}.$$

Минимум выражения  $F(\theta_T, V, N) - \mu_T N$  достигается в точке, определяемой из соотношения

$$\frac{\partial F}{\partial N}(\theta_T, V, N) = \mu_T,$$

или  $\mu(\theta_T, V, N) = \mu_T$ . Следовательно,  $F - \mu_T N = F - \mu N = -pV$ ; отсюда

$$\zeta_c \sim e^{\frac{pV}{\theta_T}}.$$

Формула для  $\zeta$  в квантовом случае проверяется аналогично.

## 5.2 Примеры расчета термодинамических характеристик статистических систем

### 5.2.1 Классический идеальный газ

Начнем с классического идеального газа — системы с гамильтонианом

$$H = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}, \quad \mathbf{r}_i \in V.$$

Его энтропия уже рассчитывалась в задаче II.7—zqс7. Проиллюстрируем другие формулы таблицы II.6—t2-7

● **ЗАДАЧА II.58**: zs5-2! Рассчитать свободную энергию  $f(\theta, v)$  классического идеального газа.

□ **РЕШЕНИЕ** : Для статистического интеграла имеем:

$$Z_c = \int d\mathbf{p}_1 \dots d\mathbf{p}_N d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N e^{-\frac{H}{\theta}} = V^N \left( \int d\mathbf{p} e^{-\frac{\mathbf{p}^2}{2m\theta}} \right)^N = V^N (2\pi m\theta)^{3N/2}; \quad [s5-3a] \quad (II.5.6)$$

при расчете интеграла по импульсам использована формула задачи II.15—zs3-2. Поскольку по формуле Стирлинга  $N! \sim (N/e)^N$  без учета предэкспоненты,

$$F \simeq -\theta \ln \frac{Z_c}{N!} \sim -\theta \ln \left( \frac{V^N}{N^N} e^N (2\pi m\theta)^{3N/2} \right) = -\theta \left( \frac{3}{2} \ln \theta + \ln v + const \right). \quad [s5-3] \quad (II.5.7)$$

При этом явный вид константы несущественен, так как свободная энергия в термодинамике определена лишь с точностью до линейной функции абсолютной температуры.

● **ЗАДАЧА II.59 НА ДОМ**: zs5-2a! Для классического идеального газа рассчитать  $Z_p$  и  $\zeta_c$ . По формулам таблицы II.6—t2-7 рассчитать  $\mu(\theta, p)$  и  $p(\theta, \mu)$ .

▲ **ОТВЕТ** :

$$Z_p = N! (\theta/p)^{N+1} (2\pi m\theta)^{3N/2}, \quad \mu(\theta, p) = -\theta \left( \frac{3}{2} \ln \theta + \ln \frac{\theta}{p} + const \right).$$

$$\zeta_c = \exp[V e^{\mu/\theta} (2\pi m\theta)^{3/2}], \quad p(\theta, \mu) = A e^{\mu/\theta} \theta^{5/2}, \quad A = const,$$

явный вид констант несущественен.

### 5.2.2 Классический неидеальный газ с короткодействием (по методу Майера)

Для исследования термодинамических характеристик классических неидеальных газов с короткодействием разработаны различные методы. Наиболее эффективным является метод Боголюбова, который рассматривается далее; здесь же изучим метод Майера, основанный на непосредственном расчете статистического интеграла.

Запишем гамильтониан газа со взаимодействием

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{i<j} \Phi(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j).$$

и рассмотрим статистический интеграл

$$Z_c = \int d\mathbf{p}_1 \dots d\mathbf{p}_N d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N e^{-\frac{\mathbf{p}_1^2 + \dots + \mathbf{p}_N^2}{2m\theta}} e^{-\frac{1}{\theta} \sum_{i<j} \Phi(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)}. \quad [b62] \quad (II.5.8)$$

который можно представить в виде произведения статистического интеграла для идеального газа и величины, которая характеризует "отклонение от идеальности":

$$Z_c = Z_c^{u\partial} Q;$$

при этом  $Z_c^{u\partial}$  имеет вид (II.5.6—s5-3a), а

$$Q = \frac{1}{V^N} \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N e^{-\frac{1}{\theta} \sum_{i<j} \Phi(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} - \quad [b63] \quad (II.5.9)$$

называется конфигурационным интегралом. Следовательно, свободная энергия неидеального газа представляется в виде

$$F = -\theta \ln Z_c = -\theta \ln Z_c^{u\partial} - \theta \ln Q = F_{u\partial} - \theta \ln Q, \quad [b64] \quad (II.5.10)$$

где  $F_{u\partial}$  — свободная энергия идеального газа.

Майер разработал следующий метод расчета конфигурационного интеграла (II.5.9—b63).

1. Каждая из экспонент  $e^{-\frac{1}{\theta} \sum_{i<j} \Phi(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)}$  представляется в виде

$$e^{-\frac{1}{\theta} \sum_{i<j} \Phi(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} = 1 + f_{ij}.$$

2. Функция  $f_{ij}$  считается "достаточно малой"; по ней производится разложение.

Интеграл (II.5.9—b63) преобразуется тем самым к виду

$$Q = \frac{1}{V^N} \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \prod_{i<j} (1 + f_{ij}). \quad [b65] \quad (II.5.11)$$

При раскрытии скобок в выражении (II.5.11—b65) образуются слагаемые, пропорциональные  $1, f, f^2, \dots$ , которые можно представить следующим образом:

$$Q = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{V^N} \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \sum_{(i_1 j_1) \dots (i_k j_k)} f_{i_1 j_1} \dots f_{i_k j_k}. \quad [b66] \quad (II.5.12)$$

В формуле (II.5.12—b66) суммирование производится по *неповторяющимся* парам индексов  $(i_1 j_1), \dots, (i_k j_k)$ , где  $i_1 < j_1, \dots, i_k < j_k$ . Среди слагаемых в сумме будут такие, для которых некоторые из индексов совпадают (например, если при  $k=2$  рассмотреть набор двух пар индексов  $(1,2), (1,3)$ ). Однако количество таких слагаемых при больших  $N$  много меньше количества слагаемых со всеми различными индексами (например, при  $k=2$  набор индексов  $(12), (34)$ ). Поэтому Майер предложил учитывать в первом порядке теории возмущений только слагаемые с  $i_1 \neq j_1 \neq i_2 \neq j_2 \neq \dots \neq i_k \neq j_k$ .

• **ЗАДАЧА II.60**: *zs5-3! Рассчитать конфигурационный интеграл методом Майера в первом приближении.*



□ РЕШЕНИЕ : Сосчитаем количество наборов пар индексов, которые учитываются в первом приближении. Из индексов  $1, \dots, N$  можно выбрать  $2k$  разных индексов  $i_1, j_1, \dots, i_k, j_k$  всего  $\frac{N!}{(N-2k)!}$  способами. Далее, перестановка  $(i_l, j_l)$  и  $(i_s, j_s)$  не меняет набор пар индексов. поэтому число способов надо разделить на  $k!$ . Кроме того, при перестановке  $i_s$  и  $j_s$  набор пар индексов также не изменится; отсюда получим множитель  $\frac{1}{2^k}$ .

Комбинируя найденные множители, получаем, что количество пар индексов

$$\frac{N!}{(N-2k)!} \frac{1}{2^k k!}.$$

Все слагаемые в сумме (II.5.12—b66) с различными индексами одинаковы. Поэтому

$$Q \simeq \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{V^N} \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \frac{N!}{(N-2k)! 2^k k!} f_{12} \dots f_{2k-1, 2k}.$$

Учитывая, что

$$\frac{N!}{(N-2k)!} \simeq N^{2k},$$

получим

$$Q \simeq \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{V^N} \frac{N^{2k}}{2^k k!} \left( \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 f_{12} \right)^k V^{N-2k}. \quad [b67] \quad (II.5.13)$$

Сумма ряда (II.5.13—b67) представляется в виде

$$Q \simeq \exp \left[ \frac{N^2}{2V^2} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 f_{12} \right] = \exp \left[ \frac{N^2}{2V^2} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 (e^{-\frac{1}{\theta} \Phi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)} - 1) \right]. \quad [s5-5] \quad (II.5.14)$$

▲ ЗАМЕЧАНИЕ : Из формулы (II.5.14—s5-5) вытекает, что свободная энергия неидеального газа с короткодействием

$$F = F_{ud} - \frac{\theta N^2}{2V^2} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 (e^{-\frac{1}{\theta} \Phi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)} - 1) \quad [b69] \quad (II.5.15)$$

### 5.2.3 Одномерная модель Изинга

Этот пункт целиком состоит из домашних заданий и предназначен для самостоятельного изучения студентами

Как правило, статистическая сумма для систем со взаимодействием точно не считается. Интересным исключением является одномерная модель Изинга.

Рассмотрим замкнутую цепочку из  $N$  спинов в магнитном поле  $\mathcal{H}$ . Базисные квантовые состояния такой системы имеют вид

$$|\sigma_1 \dots \sigma_N\rangle, \quad [s5-6] \quad (II.5.16)$$

где  $\sigma_i = +1$ , если  $i$ -й спин ориентирован вдоль поля и  $\sigma_i = -1$ , если он ориентирован противоположно полю. Изинг предложил модель, в которой состояния (II.5.16—s5-6) являются собственными для гамильтониана, а их энергия

$$E_{\sigma_1 \dots \sigma_N} = -\beta \mathcal{H} \sum_{i=1}^N \sigma_i - I \sum_{i=1}^N \sigma_i \sigma_{i+1}, \quad [s5-7] \quad (II.5.17)$$

при этом по определению  $\sigma_{N+1} \equiv \sigma_1$ . Первое слагаемое в формуле (II.5.17—s5-7) является энергией взаимодействия спинов с внешним полем, второе — энергией взаимодействия соседних спинов друг с другом.

● ЗАДАЧА II.61 НА ДОМ : zs5-4! Рассчитать статистическую сумму  $Z$  для модели Изинга.

▲ ОТВЕТ :

$$Z = \lambda_+^N + \lambda_-^N,$$

где

$$\lambda_{\pm} = e^{I/\theta} ch \frac{\beta \mathcal{H}}{\theta} \pm \sqrt{e^{2I/\theta} (sh \frac{\beta \mathcal{H}}{\theta})^2 + e^{-2I/\theta}}.$$

□ УКАЗАНИЕ К РЕШЕНИЮ : Статистическую сумму можно представить в виде

$$Z = \sum_{\sigma_1 \dots \sigma_N \in \{-1, +1\}} e^{-\frac{1}{\theta} E_{\sigma_1 \dots \sigma_N}} = \sum_{\sigma_1 \dots \sigma_N} M_{\sigma_1 \sigma_2} M_{\sigma_2 \sigma_3} \dots M_{\sigma_{N-1} \sigma_N} M_{\sigma_N \sigma_1} = Tr M^N = \lambda_+^N + \lambda_-^N,$$

где

$$M_{\sigma \sigma'} = e^{\frac{\beta \mathcal{H}}{2\theta} \sigma} e^{\frac{I}{\theta} \sigma \sigma'} e^{\frac{\beta \mathcal{H}}{2\theta} \sigma'},$$

или

$$M = \begin{pmatrix} e^{\frac{\beta \mathcal{H}}{\theta} + \frac{I}{\theta}} & e^{-\frac{I}{\theta}} \\ e^{-\frac{I}{\theta}} & e^{-\frac{\beta \mathcal{H}}{\theta} + \frac{I}{\theta}} \end{pmatrix}$$

$\lambda_{\pm}$  — собственные значения  $M$ .

△ Конец семинара 15

• *Возможное задание на дом:* задачи II.50— $zs4-4a$ , II.51— $zs4-9$ , II.59— $zs5-2a$ , II.61— $zs5-4$ .

△ Начало семинара 16

## §6 Квазиклассическое приближение в статистической физике

Для описания реально существующих систем используются и классическая, и квантовая механика. На основе обеих теорий можно развивать статистическую физику. При этом результаты, получаемые в классической и квантовой статистической физике в пределах их границ применимости, не должны противоречить друг другу. Это означает, что квантовые статистические системы при определенных условиях можно исследовать также и в терминах классической статистической физики.

Установление соответствия между квантовой и классической статистической физикой и является основной задачей квазиклассического приближения. Само по себе утверждение о взаимосвязи квантовой и классической теории представляется достаточно удивительным: состояния и наблюдаемые величины квантовых систем описываются матрицами, а классических — функциями.<sup>45</sup>

### 6.1 Взаимосвязь квантовой и классической статистической физики

Для простоты рассмотрим квантовую систему небольшого числа частиц в термостате (подобную тем, что рассматривались в предыдущем параграфе). Состояние системы описывается каноническим распределением Гиббса — матрицей плотности вида

$$\hat{\rho} = \frac{1}{Z} e^{-\hat{H}/\theta}. \quad [scx1] \quad (II.6.1)$$

Чтобы установить взаимосвязь квантовой и классической статистической физики, надо показать, что при определенных условиях состояние системы можно описать также и с помощью классического канонического распределения Гиббса:

$$\rho(p, q) = \frac{1}{Z_c} e^{-H(p, q)/\theta}. \quad [scx1a] \quad (II.6.2)$$

Проверим это утверждение.

<sup>45</sup>Непростой в "идейном" плане вопрос о соответствии квантовой и классической механики обсуждается в [I2003](приложение В, параграф В.3)

Предположим, что требуется рассчитать среднее значение наблюдаемой величины  $\hat{A}$ , которая является функцией квантовых координат и импульсов

$$\hat{A} = A(\hat{p}, \hat{q}). \quad [scx2] \quad (II.6.3)$$

Тогда

$$\langle A \rangle = \text{Tr} \hat{A} \hat{\rho}. \quad [scx3] \quad (II.6.4)$$

Преобразуем формулу (II.6.4—scx3). Для этого вспомним некоторые обозначения из квантовой механики.<sup>46</sup> Обозначим через  $|q\rangle$  состояние с определенными значениями координат частиц (волновая функция данного состояния  $\psi_q(x) = \delta(x - q)$ ), а через  $|p\rangle$  — состояние с определенными значениями импульсов (волновая функция этого состояния имеет вид  $\phi_p(x) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{n/2}} e^{\frac{i}{\hbar} p x}$ , где  $n$  — размерность координатного пространства).

• ЗАДАЧА II.62: *Преобразовать формулу (II.6.4—scx3) к виду*

$$\langle A \rangle = \int dp dq \langle q | \hat{A} | p \rangle \langle p | \hat{\rho} | q \rangle. \quad [scx5] \quad (II.6.5)$$

□ РЕШЕНИЕ : Как известно из квантовой механики, справедливы соотношения<sup>47</sup>,

$$\langle q | q' \rangle = \delta(q - q'); \quad \langle p | p' \rangle = \delta(p - p'); \quad \langle q | p \rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{n/2}} e^{\frac{i}{\hbar} p q}. \quad [scx4] \quad (II.6.6)$$

$$1 = \int dq |q\rangle \langle q|; \quad 1 = \int dp |p\rangle \langle p|. \quad [scx4b] \quad (II.6.7)$$

Используя определение следа оператора и соотношение (II.6.7—scx4b), преобразуем формулу (II.6.4—scx3):

$$\langle A \rangle = \text{Tr} \hat{A} \hat{\rho} = \int dq \langle q | \hat{A} \hat{\rho} | q \rangle = \int dq \langle q | \hat{A} \cdot \int dp |p\rangle \langle p| \cdot \hat{\rho} | q \rangle = \int dp dq \langle q | \hat{A} | p \rangle \langle p | \hat{\rho} | q \rangle.$$

Формула (II.6.5—scx5) является точной. Рассмотрим теперь некоторые приближения. Пусть требуется вычислить матричный элемент оператора  $\hat{F} = F(\hat{p}, \hat{q})$  между состояниями  $\langle p |$  и  $|q\rangle$ :

$$\langle p | \hat{F} | q \rangle = \langle p | F(\hat{p}, \hat{q}) | q \rangle. \quad [scx6] \quad (II.6.8)$$

Для некоторых частных случаев матричный элемент (II.6.8—scx6) легко рассчитывается. Например, если  $F$  зависит только от  $\hat{q}$ , то можно воспользоваться свойством

$$F(\hat{q}) | q \rangle = F(q) | q \rangle \quad [scx7] \quad (II.6.9)$$

и получить

$$\langle p | \hat{F} | q \rangle = F(q) \langle p | q \rangle;$$

если  $F = F(\hat{p})$ , то справедливо другое свойство

$$\langle p | F(\hat{p}) = \langle p | F(p); \quad [scx8] \quad (II.6.10)$$

из него вытекает

$$\langle p | \hat{F} | q \rangle = F(p) \langle p | q \rangle.$$

В общем случае, если все операторы  $\hat{p}$  расставлены слева, а операторы  $\hat{q}$  справа, можно по свойству (II.6.10—scx8) заменить  $\hat{p}$  на  $p$ , по свойству (II.6.9—scx7) —  $\hat{q}$  на  $q$  и получить

$$\langle p | F(\hat{p}, \hat{q}) | q \rangle = F(p, q) \langle p | q \rangle. \quad [scx9] \quad (II.6.11)$$

<sup>46</sup>Предполагается, что читатель с ними знаком

<sup>47</sup>Предполагается, что читатель знаком с выводом этих формул

Пусть теперь операторы  $\hat{p}$  и  $\hat{q}$  расставлены в каком-то другом, случайном порядке. Тогда их можно упорядочить нужным образом, например

$$\hat{q}\hat{p} = \hat{p}\hat{q} - i\hbar;$$

но при этом появится погрешность, пропорциональная постоянной Планка  $\hbar$ . В случае, если *этой погрешностью можно пренебречь*, равенство (II.6.11—scx9) оказывается справедливым приближенно:

$$\langle p|\hat{F}|q \rangle \simeq F(p, q) \langle p|q \rangle. \quad [\text{scx10}] \quad (\text{II.6.12})$$

На приближении (II.6.12—scx10) и основана квазиклассическая теория. Интуитивно ясно, что данное приближение применимо при достаточно малых значениях постоянной Планка  $\hbar$  по сравнению с произведением характерного значения координаты на характерное значение импульса, однако этот вопрос нуждается в дополнительном исследовании.

● **ЗАДАЧА II.63**: *zs6-2! Рассчитать  $\langle A \rangle$  в квазиклассическом приближении (II.6.12—scx10).*

□ **РЕШЕНИЕ** : Используя формулу (II.6.12—scx10), получаем:

$$\begin{aligned} \langle q|\hat{A}|p \rangle &= \langle q|A(\hat{p}, \hat{q})|p \rangle \simeq A(p, q) \langle q|p \rangle; \\ \langle p|\hat{\rho}|q \rangle &= \langle p|\frac{1}{Z}e^{-\frac{H(\hat{p}, \hat{q})}{\theta}}|q \rangle \simeq \frac{1}{Z}e^{-H(p, q)/\theta} \langle p|q \rangle. \end{aligned}$$

При этом

$$\langle q|p \rangle \langle p|q \rangle = |\langle q|p \rangle|^2 = \frac{1}{(2\pi\hbar)^n}.$$

Формула (II.6.5—scx5) принимает вид

$$\langle A \rangle \simeq \int \frac{dpdq}{(2\pi\hbar)^n} A(p, q) \frac{1}{Z} e^{-H(p, q)/\theta}. \quad [\text{scx11}] \quad (\text{II.6.13})$$

▲ **ЗАМЕЧАНИЕ** : Соотношение (II.6.13—scx11) показывает, что при определенных условиях среднее значение квантовой наблюдаемой величины для квантовой системы в термостате можно приближенно рассчитывать по формуле не квантовой, а классической статистической физики:

$$\langle A \rangle = \int dpdq A(p, q) \rho(p, q)$$

с распределением вероятности

$$\rho(p, q) = \frac{1}{Z} \frac{1}{(2\pi\hbar)^n} e^{-H(p, q)/\theta}. \quad [\text{scx12}] \quad (\text{II.6.14})$$

Таким образом, при определенных условиях квантовую систему можно приближенно характеризовать не только матрицей плотности, но и классической плотностью распределения вероятности (II.6.14—scx12)! Квантовая статистическая физика при определенных условиях, как оказалось, действительно переходит в классическую.

● **ЗАДАЧА II.64**: *zs6-3! Рассчитать статистическую сумму  $Z$  в квазиклассическом приближении (II.6.12—scx10).*

□ **РЕШЕНИЕ** : По аналогии с выводом формулы (II.6.5—scx5) получим:

$$\begin{aligned} Z = \text{Tr} e^{-\hat{H}/\theta} &= \int dq \langle q|e^{-\hat{H}/\theta}|q \rangle = \int dpdq \langle q|e^{-H(\hat{p}, \hat{q})/\theta}|p \rangle \langle p|q \rangle \simeq \\ &= \int dpdq e^{-H(p, q)/\theta} \langle q|p \rangle \langle p|q \rangle = \int \frac{dpdq}{(2\pi\hbar)^n} e^{-H(p, q)/\theta}, \end{aligned}$$

или

$$Z = \frac{Z_c}{(2\pi\hbar)^n}. \quad [\text{scx13}] \quad (\text{II.6.15})$$

## 6.2 Об условиях применимости квазиклассического приближения

Исследуем вопрос об условиях применимости квазиклассического приближения. Если в некоторой системе единиц постоянная Планка  $\hbar$  мала, а все остальные параметры (включая  $\theta$ ) безразмерны и порядка единицы, то слагаемыми, пропорциональными  $\hbar$ , в формулах типа (II.6.12—ss10), очевидно, можно пренебречь. В этом случае

$$\frac{\hat{H}}{\theta} = \mathcal{H}(-i\varepsilon \frac{\partial}{\partial \xi}, \xi), \quad \varepsilon \ll 1. \quad [ss5] \quad (II.6.16)$$

Проиллюстрируем это условие на конкретных примерах.

### 6.2.1 Свободная частица

● ЗАДАЧА II.65: *zs6-4! Записать условие применимости квазиклассического приближения для свободной частицы — системы с гамильтонианом*

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2}, \quad x, y, z \in (-L/2, L/2). \quad [ss6] \quad (II.6.17)$$

□ РЕШЕНИЕ : Рассмотрим оператор  $\hat{H}/\theta$  и перейдем в систему единиц, где координаты безразмерны:

$$\mathbf{r} = L\vec{\xi}.$$

Тогда получим

$$\frac{\hat{H}}{\theta} = -\frac{\hbar^2}{2m\theta L^2} \frac{\partial^2}{\partial \vec{\xi}^2}. \quad [ss7] \quad (II.6.18)$$

При операторе дифференцирования  $\frac{\partial}{\partial \xi}$  стоит параметр

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{\hbar^2}{2m\theta L^2}},$$

который является аналогом постоянной Планка. Следовательно, оператор (II.6.18—ss7) относится к типу (II.6.16—ss5), если

$$\sqrt{\frac{\hbar^2}{2m\theta L^2}} \ll 1. \quad [ss8] \quad (II.6.19)$$

▲ ЗАМЕЧАНИЕ : Таким образом, для свободной частицы квазиклассическое приближение при достаточно больших размерах сосуда применимо всегда.

### 6.2.2 Одномерный гармонический осциллятор

● ЗАДАЧА II.66: *zs6-5! Записать условие применимости квазиклассического приближения для одномерного гармонического осциллятора — квантовой системы с гамильтонианом*

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{m\omega^2 x^2}{2}.$$

□ РЕШЕНИЕ : Рассмотрим оператор  $\hat{H}/\theta$ :

$$\frac{\hat{H}}{\theta} = -\frac{\hbar^2}{2m\theta} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{m\omega^2 x^2}{2\theta}. \quad [ss9] \quad (II.6.20)$$

По записи (II.6.20—ss9) нельзя сказать, применимо ли к рассматриваемой системе квазиклассическое приближение, поскольку при операторе умножения на  $x$  стоит параметр  $\sqrt{m\omega^2/\theta}$ , тогда как условие (II.6.16—ss5) предполагает, что этот параметр порядка единицы. Поэтому перейдем в другую систему единиц, переобозначив

$$\sqrt{\frac{m\omega^2}{\theta}}x = \xi. \quad [ss9a] \quad (II.6.21)$$

Тогда оператор (II.6.20—ss9) принимает вид

$$\frac{\hat{H}}{\theta} = -\frac{\hbar^2\omega^2}{2\theta^2}\frac{\partial^2}{\partial\xi^2} + \frac{\xi^2}{2}. \quad [ss10] \quad (II.6.22)$$

В формуле (II.6.22—ss10) при операторе  $\xi$  стоит параметр порядка единицы, а при операторе  $\frac{\partial}{\partial\xi}$  — параметр

$$\varepsilon = \frac{\hbar\omega}{\theta}.$$

Следовательно, условием применимости квазиклассического приближения (II.6.16—ss5) является

$$\frac{\hbar\omega}{\theta} \ll 1. \quad [ss11] \quad (II.6.23)$$

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: Условие (II.6.23—ss11) согласуется с результатами параграфа 3, где явным вычислением показано, что в случае (II.6.23—ss11) результаты статистической физики квантового осциллятора в термостате переходят в классические.

### 6.2.3 Ротатор

**● ЗАДАЧА II.67**: *zs6-6!* Записать условие применимости квазиклассического приближения для ротатора — квантовой системы с гамильтонианом вида

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2I} \left\{ \frac{1}{\sin\vartheta} \frac{\partial}{\partial\theta} \sin\vartheta \frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\vartheta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right\}$$

□ РЕШЕНИЕ : Рассмотрим оператор  $\hat{H}/\theta$ :

$$\frac{\hat{H}}{\theta} = -\frac{\hbar^2}{2I\theta} \left\{ \frac{1}{\sin\vartheta} \frac{\partial}{\partial\theta} \sin\vartheta \frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\vartheta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right\} \quad [ss12] \quad (II.6.24)$$

В формуле (II.6.24—ss12) при операторах умножения на  $\sin\vartheta$  стоит параметр порядка единицы, при операторах дифференцирования  $\frac{\partial}{\partial\vartheta}$  и  $\frac{\partial}{\partial\varphi}$  — параметр

$$\varepsilon = \frac{\hbar}{\sqrt{I\theta}}.$$

Следовательно, условие применимости квазиклассического приближения (II.6.16—ss5) записывается в виде

$$\frac{\hbar}{\sqrt{I\theta}} \ll 1. \quad [ss13] \quad (II.6.25)$$

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: Условие (II.6.25—ss13) также встречалось в параграфе 3.

### 6.2.4 Ротатор-диполь в электрическом поле

• **ЗАДАЧА II.68**: *zs6-7!* Записать условия применимости квазиклассического приближения для ротатора-диполя в электрическом поле — системы с гамильтонианом вида

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2I} \left\{ \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right\} - \mathcal{P} E_0 \cos \vartheta.$$

□ **РЕШЕНИЕ** : Рассмотрим оператор  $\hat{H}/\theta$

$$\frac{\hat{H}}{\theta} = -\frac{\hbar^2}{2I\theta} \left\{ \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right\} - \frac{\mathcal{P} E_0}{\theta} \cos \vartheta.$$

При операторах дифференцирования и в этом выражении стоит параметр (II.6.25—ss13), а при операторе  $\cos \vartheta$  — параметр  $\frac{\mathcal{P} E_0}{\theta}$ , который не должен быть много больше единицы:

$$\frac{\mathcal{P} E_0}{\theta} < 1. \quad [ss14] \quad (II.6.26)$$

Таким образом, для ротатора-диполя в электрическом поле в термостате можно записать два условия применимости квазиклассического приближения, (II.6.25—ss13) и (II.6.26—ss14).

### 6.2.5 Одномерный ангармонический осциллятор

• **ЗАДАЧА II.69**: *zs6-8!* Записать условия применимости квазиклассического приближения для одномерного ангармонического осциллятора — системы с гамильтонианом

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \alpha x^2 + \beta x^3 + \gamma x^4.$$

□ **РЕШЕНИЕ** : Оператор  $\hat{H}/\theta$  имеет вид

$$\frac{\hat{H}}{\theta} = -\frac{\hbar^2}{2m\theta} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\alpha x^2}{\theta} + \frac{\beta x^3}{\theta} + \frac{\gamma x^4}{\theta}. \quad [ss15] \quad (II.6.27)$$

Заменой  $\sqrt{\frac{\alpha}{\theta}} x = \xi$  оператор (II.6.27—ss15) приводится к виду

$$\frac{\hat{H}}{\theta} = -\frac{\hbar^2 \alpha}{2m\theta^2} \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} + \xi^2 + \frac{\beta \theta^{1/2}}{\alpha^{3/2}} \xi^3 + \frac{\gamma \theta}{\alpha^2} \xi^4. \quad [ss16] \quad (II.6.28)$$

При операторе  $\xi^2$  стоит коэффициент порядка единицы, при операторе  $\frac{\partial}{\partial \xi}$  — параметр, который должен быть мал, при операторах  $\xi^3$  и  $\xi^4$  — параметр, который не должен быть много больше единицы:

$$\frac{\hbar}{\theta} \sqrt{\frac{\alpha}{m}} \ll 1, \quad \frac{\beta \theta^{1/2}}{\alpha^{3/2}} \ll 1, \quad \frac{\gamma \theta}{\alpha^2} \ll 1, \quad [ss17] \quad (II.6.29)$$

▲ **ЗАМЕЧАНИЕ** : Задача II.69—zs6-8 показывает, в каком случае можно использовать квазиклассическое приближение для двухатомной молекулы в термостате (задача II.19—zs3-6). Поскольку условия на  $\beta$  и  $\gamma$  предполагались в задаче II.19—zs3-6 выполненными, единственное нетривиальное условие применимости квазиклассического приближения

$$\hbar \ll \theta \sqrt{\frac{m}{\alpha}}.$$

### 6.3 Учет тождественности частиц в квазиклассических формулах

Выше мы рассматривали переход от квантовой статистической физики к классической без учета тождественности частиц. Исследуем, как модифицируются полученные результаты при учете тождественности. Прежде всего, заметим, что вместо состояний  $|p_1 \dots p_N \rangle$  и  $|q_1 \dots q_N \rangle$  следует рассматривать симметризованные состояния (в бозе-случае)

$$\begin{aligned} |p_1 \dots p_N \rangle_s &= \frac{1}{N!} \sum_{\sigma} |p_{\sigma_1} \dots p_{\sigma_N} \rangle, \\ |q_1 \dots q_N \rangle_s &= \frac{1}{N!} \sum_{\sigma} |q_{\sigma_1} \dots q_{\sigma_N} \rangle \end{aligned} \quad [scy0a] \quad (II.6.30)$$

или антисимметризованные состояния (в ферми-случае):

$$\begin{aligned} |p_1 \dots p_N \rangle_a &= \frac{1}{N!} \sum_{\sigma} (-1)^{P(\sigma)} |p_{\sigma_1} \dots p_{\sigma_N} \rangle, \\ |q_1 \dots q_N \rangle_s &= \frac{1}{N!} \sum_{\sigma} (-1)^{P(\sigma)} |q_{\sigma_1} \dots q_{\sigma_N} \rangle \end{aligned} \quad [scy0b] \quad (II.6.31)$$

В этих формулах суммирование ведется по всем перестановкам индексов  $1, \dots, N$ . Величина  $(-1)^{P(\sigma)}$  равна  $+1$  для четных перестановок и  $-1$  для нечетных. В частности, при  $N = 3$  в бозе-случае имеем

$$|q_1 q_2 q_3 \rangle_s \equiv \frac{1}{6} (|q_1 q_2 q_3 \rangle + |q_2 q_3 q_1 \rangle + |q_3 q_1 q_2 \rangle + |q_1 q_3 q_2 \rangle + |q_3 q_2 q_1 \rangle + |q_2 q_1 q_3 \rangle)$$

При этом разложения единичного оператора имеют вид

$$1 = \int dq_1 \dots dq_N |q_1 \dots q_N \rangle_{s(a)} \langle q_1 \dots q_N| = \int dp_1 \dots dp_N |p_1 \dots p_N \rangle_{s(a)} \langle p_1 \dots p_N|$$

вместо (II.6.7—scx4b).

• ЗАДАЧА II.70: *zs6-9! Рассчитать  $\langle A \rangle$  в состоянии (II.6.1—scx1) в квазиклассическом приближении с учетом тождественности частиц.*

□ РЕШЕНИЕ : Преобразуем формулу (II.6.4—scx3) по аналогии с изложенным:

$$Tr \hat{A} \hat{\rho} = \int dp_1 \dots dp_N dq_1 \dots dq_N \langle q_1 \dots q_N | \hat{A} | p_1 \dots p_N \rangle_{s(a)} \langle p_1 \dots p_N | \hat{\rho} | q_1 \dots q_N \rangle_{s(a)} . \quad [scy1] \quad (II.6.32)$$

Упростим выражение (II.6.32—scy1). Для определенности рассмотрим бозонный случай.

Прежде всего, заметим, что для симметричных волновых функций  $\psi$  справедливы свойства

$${}_s \langle q_1 \dots q_N | \psi \rangle = \langle q_1 \dots q_N | \psi \rangle; \quad \langle \psi | q_1 \dots q_N \rangle_s = \langle \psi | q_1 \dots q_N \rangle .$$

Эти равенства, в частности, справедливы при

$$|\psi \rangle = \hat{A} |p_1 \dots p_N \rangle_s; \quad \langle \psi | = {}_s \langle p_1 \dots p_N | \hat{\rho} .$$

Тем самым соотношение (II.6.32—scy1) приводится к виду

$$Tr \hat{A} \hat{\rho} = \int dp_1 \dots dp_N dq_1 \dots dq_N \langle q_1 \dots q_N | \hat{A} | p_1 \dots p_N \rangle_s \cdot {}_s \langle p_1 \dots p_N | \hat{\rho} | q_1 \dots q_N \rangle .$$

Воспользуемся теперь формулой (II.6.30—scy0a):

$$Tr \hat{A} \hat{\rho} = \sum_{\sigma} \int dp_1 \dots dp_N dq_1 \dots dq_N \frac{1}{N!} \langle q_1 \dots q_N | \hat{A} | p_{\sigma_1} \dots p_{\sigma_N} \rangle \cdot {}_s \langle p_1 \dots p_N | \hat{\rho} | q_1 \dots q_N \rangle .$$

Переименуем переменные интегрирования следующим образом:  $p_{\sigma_1}$  в  $p_1$ , ...,  $p_{\sigma_N}$  в  $p_N$ . Тогда состояние  ${}_s \langle p_1 \dots p_N |$  и мера интегрирования  $dp_1 \dots dp_N$  при этом не изменятся. Все  $N!$  слагаемых в сумме по  $\sigma$  оказываются одинаковыми; отсюда получаем

$$Tr \hat{A} \hat{\rho} = \int dp_1 \dots dp_N dq_1 \dots dq_N \langle q_1 \dots q_N | \hat{A} | p_1 \dots p_N \rangle_s \cdot {}_s \langle p_1 \dots p_N | \hat{\rho} | q_1 \dots q_N \rangle . \quad [scy2] \quad (II.6.33)$$

Таким образом, три симметризации из четырех в формуле (II.6.32—scy1) оказалось возможным снять.

Воспользуемся теперь квазиклассическим свойством (II.6.12—scx10):

$$\langle q_1 \dots q_N | A(\hat{p}_1, \dots, \hat{p}_N; \hat{q}_1, \dots, \hat{q}_N) | p_1 \dots p_N \rangle \simeq A(p_1, \dots, p_N; q_1, \dots, q_N) \langle q_1 \dots q_N | p_1 \dots p_N \rangle .$$



$${}_s \langle p_1 \dots p_N | \hat{\rho} | q_1 \dots q_N \rangle = \sum_{\sigma} \frac{1}{N!} \langle p_{\sigma_1} \dots p_{\sigma_N} | \frac{1}{Z} e^{-\frac{1}{\theta} H(\hat{p}_1, \dots, \hat{p}_N; \hat{q}_1, \dots, \hat{q}_N)} | q_1 \dots q_N \rangle \simeq \sum_{\sigma} \frac{1}{N!} \langle p_{\sigma_1} \dots p_{\sigma_N} | q_1 \dots q_N \rangle \frac{1}{Z} e^{-\frac{1}{\theta} H(p_{\sigma_1}, \dots, p_{\sigma_N}; q_1, \dots, q_N)}.$$

Подставим полученное выражение в (II.6.33—scv2):

$$\text{Tr} \hat{A} \hat{\rho} \simeq \sum_{\sigma} \frac{1}{N!} \int dp_1 \dots dp_N dq_1 \dots dq_N A(p_1, \dots, p_N; q_1, \dots, q_N) \frac{1}{Z} e^{-\frac{1}{\theta} H(p_{\sigma_1}, \dots, p_{\sigma_N}; q_1, \dots, q_N)} \times \langle p_{\sigma_1} \dots p_{\sigma_N} | q_1 \dots q_N \rangle \langle q_1 \dots q_N | p_1 \dots p_N \rangle.$$

Поскольку

$$\langle q_1 \dots q_N | p_1 \dots p_N \rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{nN/2}} e^{\frac{i}{\hbar} [p_1 q_1 + \dots + p_N q_N]},$$

имеем:

$$\langle p_{\sigma_1} \dots p_{\sigma_N} | q_1 \dots q_N \rangle \langle q_1 \dots q_N | p_1 \dots p_N \rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{nN}} e^{\frac{i}{\hbar} [(p_1 - p_{\sigma_1}) q_1 + \dots + (p_N - p_{\sigma_N}) q_N]}.$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} \text{Tr} \hat{A} \hat{\rho} &\simeq \frac{1}{N!} \int \frac{dp_1 \dots dp_N dq_1 \dots dq_N}{(2\pi\hbar)^{nN}} A(p_1, \dots, p_N; q_1, \dots, q_N) \\ &\times \frac{1}{Z} e^{-\frac{1}{\theta} H(p_{\sigma_1}, \dots, p_{\sigma_N}; q_1, \dots, q_N)} e^{\frac{i}{\hbar} [(p_1 - p_{\sigma_1}) q_1 + \dots + (p_N - p_{\sigma_N}) q_N]}. \quad [\text{scv3}] \end{aligned} \quad (\text{II.6.34})$$

Дальнейшее упрощение формулы (II.6.34—scv3) заключается в том, что мы пренебрегаем  $N! - 1$  слагаемыми в сумме (всеми слагаемыми, кроме слагаемого с тождественной перестановкой  $\sigma = 1$ ), являющимися при достаточно малых  $\hbar$  интегралами от очень быстро осциллирующих функций. Отбрасывая в (II.6.34—scv3) все слагаемые, кроме  $\sigma = 1$ , получаем:

$$\text{Tr} \hat{A} \hat{\rho} \simeq \frac{1}{N!} \int \frac{dp_1 \dots dp_N dq_1 \dots dq_N}{(2\pi\hbar)^{nN}} A(p_1, \dots, p_N; q_1, \dots, q_N) \frac{1}{Z} e^{-\frac{1}{\theta} H(p_1, \dots, p_N; q_1, \dots, q_N)}. \quad [\text{scv4}] \quad (\text{II.6.35})$$

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: Проблема квазиклассического приближения для систем с большим числом частиц  $N$  заключается в том, что число отбрасываемых слагаемых велико, а сами они малы. Следовательно, к уже полученным условиям применимости квазиклассического приближения следует добавить условие на малость числа частиц. Применительно к идеальным бозе- и ферми- газам это условие (условие невырожденности) рассматривалось при изучении термодинамики. В общем случае обоснование данного условия затруднительно.

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: Как показывает формула (II.6.35—scv4), состояние квантовой системы тождественных частиц при определенных условиях можно описать также и классической плотностью распределения вероятности

$$\rho(p_1, \dots, p_N; q_1, \dots, q_N) = \frac{1}{N!} \frac{1}{(2\pi\hbar)^{nN}} \frac{1}{Z} e^{-\frac{1}{\theta} H(p_1, \dots, p_N; q_1, \dots, q_N)}. \quad [\text{scv5}] \quad (\text{II.6.36})$$

Формула (II.6.36—scv5) отличается от (II.6.14—scx12) множителем  $1/N!$ .

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: Аналогично получаем, что для системы  $N$  тождественных частиц в квазиклассическом приближении

$$Z \simeq \frac{1}{N!} \int \frac{dp_1 \dots dp_N dq_1 \dots dq_N}{(2\pi\hbar)^{nN}} e^{-\frac{1}{\theta} H(p_1, \dots, p_N; q_1, \dots, q_N)} = \frac{Z_c}{N! (2\pi\hbar)^{nN}}. \quad [\text{scv6}] \quad (\text{II.6.37})$$

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: Формула (II.6.37—scv6) позволяют установить связь между термодинамическими потенциалами, определяемыми из классической и квантовой статистической физики. Как устанавливается в классической статистической физике,

$$Z_c \sim N! e^{-\frac{N}{\theta} f_c(\theta, v)}, \quad [\text{scv8}] \quad (\text{II.6.38})$$

где  $f_c$  — свободная энергия, вычисленная методами классической статистической физики. В квантовом случае

$$Z_c \sim e^{-\frac{N}{\theta} f_q(\theta, v)}, \quad [\text{scv9}] \quad (\text{II.6.39})$$

где  $f_q$  — свободная энергия, вычисленная методами квантовой статистики. Используя (II.6.37—scу6), находим:

$$f_q = f_c - \theta \ln(2\pi\hbar)^n.$$

Однако свободная энергия в термодинамике определяется именно с точностью до линейной функции температуры с постоянными коэффициентами — и поэтому формулы (II.6.38—scу8) и (II.6.39—scу9) не противоречат друг другу.

△ Конец семинара 16

• *Возможное задание на дом:* не предусмотрено

△ Конец осеннего семестра

△ Начало весеннего семестра

△ Начало семинара 17

## §7 Метод вторичного квантования

### 7.1 Понятие пространства Фока

В квантовой механике изучаются системы как с постоянным, так и с переменным числом частиц. При этом чистые состояния систем с постоянным числом частиц  $N$  задаются волновыми функциями  $\psi_N(x_1, \dots, x_N)$ , зависящими от координат частиц  $x_1, \dots, x_N$ <sup>48</sup>.  $\psi$ -функция является амплитудой вероятности того, что частицы имеют координаты  $x_1, \dots, x_N$ .

Для систем переменного числа частиц такой способ описания состояний не подходит, поскольку  $N$  является переменной величиной. В этом случае чистые состояния задаются не одной функцией, а бесконечным набором функций

$$\psi = \begin{pmatrix} \psi_0 \\ \psi_1(x_1) \\ \dots \\ \psi_N(x_1, \dots, x_N) \\ \dots \end{pmatrix} \quad [2q1] \quad (II.7.1)$$

Здесь  $\psi_N(x_1, \dots, x_N)$  играет роль амплитуды вероятности того, что в системе имеется  $N$  частиц в точках  $x_1, \dots, x_N$ . Величина

$$\int dx_1 \dots dx_N |\psi_N(x_1, \dots, x_N)|^2$$

является вероятностью того, что в системе имеется  $N$  частиц. Следовательно, условие нормировки (равенства единицы полной вероятности) запишется в виде

$$\langle \psi | \psi \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} \int dx_1 \dots dx_N |\psi_N(x_1, \dots, x_N)|^2 = 1,$$

<sup>48</sup>В случае, если частицы имеют спин, волновые функции  $\psi_N(\mathbf{x}_1, \sigma_1, \dots, \mathbf{x}_N, \sigma_N)$  зависят от координат частиц  $\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N$  и проекций спина  $\sigma_1, \dots, \sigma_N$ . Однако все формулы для частиц со спином получаются из их аналогов для бесспиновых частиц с помощью замены  $x_i \equiv (\mathbf{x}_i, \sigma_i)$ ,  $\int dx_i \equiv \sum_{\sigma_i} d\mathbf{x}_i$ ,  $\delta(x_i - x_j) \equiv \delta_{\sigma_i \sigma_j} \delta(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j)$ .

а скалярное произведение столбцов (II.7.1—2q1) — как

$$\langle \phi | \psi \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} \int dx_1 \dots dx_N \phi_N^*(x_1, \dots, x_N) \psi_N(x_1, \dots, x_N). \quad [2q3] \quad (II.7.2)$$

В случае, если частицы являются бозонами, на функции  $\psi_N$  накладывается дополнительное условие симметрии, если фермионами — антисимметрии.

Снабженное скалярным произведением (II.7.2—2q3) пространство столбцов (II.7.1—2q1), удовлетворяющих свойству симметрии (антисимметрии) и нормируемости  $\langle \psi | \psi \rangle < \infty$  называется *пространством Фока*. Это основной объект квантовой теории систем переменного числа частиц.

Оказывается, что аппарат теории систем переменного числа частиц можно применять и к системам постоянного числа частиц (которые рассматриваются как частный случай систем переменного числа частиц) — и именно в этом и заключается основная идея метода вторичного квантования. Действительно, рассматривая векторы пространства Фока специального вида

$$\psi = \begin{pmatrix} 0 \\ \dots \\ 0 \\ \psi_N(x_1, \dots, x_N) \\ 0 \\ \dots \end{pmatrix}$$

получаем квантовую механику системы  $N$  частиц как частный случай квантовой механики системы переменного числа частиц.

Введем некоторые вспомогательные обозначения.

Вектор пространства Фока вида

$$|0\rangle \equiv \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ \dots \end{pmatrix}$$

будем называть *вакуумным состоянием*. Его физический смысл заключается в том, что вероятность обнаружить в системе 0 частиц равна единице, а любое другое число частиц — нулю. Таким образом, вакуум является состоянием без частиц.

Обозначим через  $|y_1 \dots y_N\rangle$  столбец вида

$$|y_1 \dots y_N\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ \dots \\ 0 \\ \psi_N(x_1, \dots, x_N) = \delta(x_1 - y_1) \dots \delta(x_N - y_N) \\ 0 \\ \dots \end{pmatrix} \quad [2q3a] \quad (II.7.3)$$

Его физический смысл заключается в том, что в системе имеется точно  $N$  частиц, при этом первая частица находится в точке  $y_1$ , ...,  $N$ -я — в точке  $y_N$ .

Однако столбец (II.7.3—2q3a) не удовлетворяет условию симметрии (антисимметрии). Чтобы получить из (II.7.3—2q3a) состояние, удовлетворяющее условию симметрии, проведем процедуру симметризации (антисимметризации) — получим состояние

$$\begin{aligned} |y_1 \dots y_N\rangle_s &= \frac{1}{N!} \sum_{\sigma} |y_{\sigma_1} \dots y_{\sigma_N}\rangle; & Bose, \\ |y_1 \dots y_N\rangle_s &= \frac{1}{N!} \sum_{\sigma} (-1)^{P(\sigma)} |y_{\sigma_1} \dots y_{\sigma_N}\rangle; & Fermi. \end{aligned} \quad [2q3b] \quad (II.7.4)$$

Здесь суммирование ведется по всем перестановкам  $\sigma$  индексов  $1, \dots, N$ . Величина  $(-1)^{P(\sigma)}$  для ферми-случая равна +1 для четных перестановок и -1 для нечетных.

• ЗАДАЧА II.71:  $zs7-1!$  Получить свойства

$$s(a) \langle y_1 \dots y_N | \psi \rangle = \psi_N(y_1, \dots, y_N); \quad [2q3c] \quad (II.7.5)$$

$$\psi = \sum_{N=0}^{\infty} dy_1 \dots dy_N \psi_N(y_1, \dots, y_N) |y_1 \dots y_N \rangle_s, \quad [2q3d] \quad (II.7.6)$$

где симметризованные состояния берутся в бозонном случае, а антисимметризованные — в фермионном.

□ РЕШЕНИЕ : Для простоты проверим оба свойства в бозонном случае, Первое свойство проверяется непосредственно:

$${}_s \langle y_1 \dots y_N | \psi \rangle = \sum_{\sigma} \frac{1}{N!} \int dx_1 \dots dx_N \delta(x_1 - y_{\sigma_1}) \dots \delta(x_N - y_{\sigma_N}) \psi_N(x_1, \dots, x_N) = \frac{1}{N!} \sum_{\sigma} \psi_N(y_{\sigma_1}, \dots, y_{\sigma_N}) = \psi_N(y_1, \dots, y_N).$$

Второе же свойство означает, что для любого фоковского столбца  $\phi$

$$\langle \phi | \psi \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} \int dy_1 \dots dy_N \psi_N(y_1, \dots, y_N) \langle \phi | y_1 \dots y_N \rangle_s. \quad [2q3e] \quad (II.7.7)$$

Но в силу уже доказанного равенства (II.7.5—2q3c) соотношение (II.7.7—2q3e) является просто другой записью определения скалярного произведения (II.7.2—2q3). Тем самым оба утверждения проверены.

## 7.2 Операторы рождения и уничтожения в пространстве Фока

Введем теперь важные понятия операторов рождения и уничтожения в пространстве Фока. Для бозонного случая определим их на базисных состояниях следующим образом:

$$\begin{aligned} a^+(y) |y_1 \dots y_N \rangle_s &= \sqrt{N+1} |y y_1 \dots y_N \rangle_s; \\ a^-(y) |y_1 \dots y_N \rangle_s &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i=1}^N \delta(y - y_i) |y_1 \dots y_{i-1} y_{i+1} \dots y_N \rangle_s; \\ a^-(y) |0 \rangle &= 0. \end{aligned} \quad [2q14] \quad (II.7.8)$$

Поскольку любое состояние по формуле (II.7.6—2q3d) раскладывается по базисным, можно определить действие операторов рождения и уничтожения и на произвольное состояние.

Введенные операторы имеют простой физический смысл. Оператор рождения  $a^+(y)$  "рождает" частицу в точке  $y$ , оператор уничтожения  $a^-(y)$  — "уничтожает" ее.

Исследуем свойства операторов рождения и уничтожения.

● ЗАДАЧА II.72: *Установить, что операторы рождения и уничтожения  $a^{\pm}(y)$  удовлетворяют следующим свойствам:*

★ свойство сопряжения

$$(a^-(y))^+ = a^+(y); \quad [2q16] \quad (II.7.9)$$

★ канонические коммутационные соотношения

$$[a^+(y), a^+(y')] = 0, \quad [a^-(y), a^-(y')] = 0, \quad [a^-(y), a^+(y')] = \delta(y - y'); \quad [2q24] \quad (II.7.10)$$

★ связь векторов  $|y_1 \dots y_N \rangle_s$  с операторами рождения:

$$|y_1 \dots y_N \rangle_s = \frac{1}{\sqrt{N!}} a^+(y_1) \dots a^+(y_N) |0 \rangle. \quad [2q25] \quad (II.7.11)$$

□ РЕШЕНИЕ : Для проверки свойства сопряжения требуется установить, что

$$\langle \phi | a^-(y) | \psi \rangle = \langle \psi | a^+(y) | \phi \rangle^*. \quad [2q19] \quad (II.7.12)$$

Используя соотношения (II.7.5—2q3c) и (II.7.6—2q3d), рассчитаем сходящие в (II.7.12—2q19) матричные элементы. Имеем:

$$\begin{aligned} \langle \phi | a^-(y) | \psi \rangle &= \sum_{N=0}^{\infty} \int dy_1 \dots dy_N \langle \phi | a^-(y) | y_1 \dots y_N \rangle_s \psi_N(y_1, \dots, y_N) = \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \int dy_1 \dots dy_N \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i=1}^N \delta(y - y_i) \langle \phi | y_1 \dots y_{i-1} y_{i+1} \dots y_N \rangle_s \delta(y - y_i) \psi_N(y_1, \dots, y_N) = \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i=1}^N \int dy_1 \dots dy_N \phi_{N-1}^*(y_1, \dots, y_{i-1}, y_{i+1}, \dots, y_N) \times \delta(y - y_i) \psi_N(y_1, \dots, y_N). \end{aligned}$$

Используя свойство симметрии, замечаем, что все слагаемые в сумме по  $i$  оказываются одинаковыми. Следовательно, можно взять слагаемое с  $i = N$  и умножить результат на  $N$ :

$$\langle \phi | a^-(y) | \psi \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} \sqrt{N} \int dy_1 \dots dy_{N-1} \phi_{N-1}^*(y_1, \dots, y_{N-1}) \times \psi_N(y_1, \dots, y_{N-1}, y). \quad [2q17] \quad (II.7.13)$$

Аналогично получим:

$$\begin{aligned} \langle \psi | a^+(y) | \phi \rangle &= \sum_{N=1}^{\infty} \int dy_1 \dots dy_{N-1} \langle \psi | a^+(y) | y_1 \dots y_{N-1} \rangle_s \phi_{N-1}(y_1, \dots, y_{N-1}) = \\ &= \sum_{N=1}^{\infty} \int dy_1 \dots dy_{N-1} \sqrt{N} \langle \psi | y_1 \dots y_{N-1} \rangle_s \phi_{N-1}(y_1, \dots, y_{N-1}) = \\ &= \sum_{N=1}^{\infty} \sqrt{N} \int dy_1 \dots dy_{N-1} \psi_N^*(y_1, \dots, y_{N-1}, y) \phi_{N-1}(y_1, \dots, y_{N-1}). \end{aligned}$$

Сравнивая полученную формулу с (II.7.13—2q17), получим свойство сопряжения (II.7.12—2q19).

Проверим коммутационные соотношения (II.7.10—2q24). Имеем:

$$\begin{aligned} a^+(y') | y_1 \dots y_N \rangle_s &= \sqrt{N+1} | y' y_1 \dots y_N \rangle_s; \\ a^+(y'') a^+(y') | y_1 \dots y_N \rangle_s &= \sqrt{(N+1)(N+2)} | y'' y' y_1 \dots y_N \rangle_s. \end{aligned}$$

Ввиду симметричности при перестановке местами  $y'$  и  $y''$  состояние  $| y' y' y_1 \dots y_N \rangle_s$  не меняется. Следовательно,

$$[a^+(y'); a^+(y'')] | y_1 \dots y_N \rangle_s = 0.$$

Первое коммутационное соотношение проверено. Второе сразу же вытекает из свойства сопряжения. Проверим третье свойство. Имеем:

$$\begin{aligned} a^-(y') a^+(y'') | y_1 \dots y_N \rangle_s &= \sqrt{N+1} a^-(y') | y'' y_1 \dots y_N \rangle_s = \\ &= \delta(y' - y'') | y_1 \dots y_N \rangle_s + \sum_{i=1}^N \delta(y' - y_i) | y'' y_1 \dots y_{i-1} y_{i+1} \dots y_N \rangle_s. \\ a^+(y'') a^-(y') | y_1 \dots y_N \rangle_s &= a^+(y'') \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i=1}^N \delta(y' - y_i) | y_1 \dots y_{i-1} y_{i+1} \dots y_N \rangle_s = \\ &= \sum_{i=1}^N \delta(y' - y_i) | y'' y_1 \dots y_{i-1} y_{i+1} \dots y_N \rangle_s. \end{aligned}$$

Вычитая полученные формулы, найдем

$$[a^-(y'); a^+(y'')] | y_1 \dots y_N \rangle_s = \delta(y' - y'') | y_1 \dots y_N \rangle_s.$$

Тем самым все коммутационные соотношения (II.7.10—2q24) проверены.

Наконец, свойство (II.7.11—2q25) проверяется по индукции, так как

$$\begin{aligned} a^+(y_1) | 0 \rangle &= | y_1 \rangle_s; \\ a^+(y_2) a^+(y_1) | 0 \rangle &= \sqrt{2} | y_2 y_1 \rangle_s; \\ &\dots; \\ a^+(y_N) \dots a^+(y_1) | 0 \rangle &= \sqrt{N!} | y_N \dots y_1 \rangle_s. \end{aligned}$$

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: Из свойства сопряжения и определения (II.7.8—2q14) вытекает важное следствие:

$$\begin{aligned} {}_s \langle y_1 \dots y_N | a^-(y) | \psi \rangle &= \sqrt{N+1} {}_s \langle y y_1 \dots y_N | \psi \rangle; \\ {}_s \langle y_1 \dots y_N | a^+(y) | \psi \rangle &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i=1}^N \delta(y - y_i) {}_s \langle y_1 \dots y_{i-1} y_{i+1} \dots y_N | \psi \rangle \end{aligned} \quad [2q14a] \quad (II.7.14)$$

Формулы (II.7.14—2q14a) оказываются полезными, если надо рассчитать компоненты фоковского столбца  $a^{\pm}(y) | psi \rangle$  по известным компонентам фоковского столбца  $| \psi \rangle$ .

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: Формула (II.7.11—2q25) в совокупности с результатами задачи II.7.1—zs7-1 позволяет выразить любой вектор пространства Фока  $\psi$  через его компоненты  $\psi_N(x_1, \dots, x_N)$ , операторы рождения и вакуумный вектор:

$$\psi = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{N!}} \int dx_1 \dots dx_N \psi_N(x_1, \dots, x_N) a^+(x_1) \dots a^+(x_N) | 0 \rangle, \quad [2q26] \quad (II.7.15)$$

а также выразить компоненты  $\psi_N$  через матричный элемент

$$\psi_N(x_1, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \langle 0 | a^-(x_N) \dots a^-(x_1) | \psi \rangle.$$

Аналогичным образом можно ввести операторы рождения и уничтожения и в фермионном случае. Положим по определению

$$\begin{aligned} a^+(y)|y_1 \dots y_N \rangle_a &= \sqrt{N+1}|yy_1 \dots y_N \rangle_a; \\ a^-(y)|y_1 \dots y_N \rangle_a &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i=1}^N (-1)^{i-1} \delta(y-y_i) |y_1 \dots y_{i-1} y_{i+1} \dots y_N \rangle_a; \quad [2q15] \\ a^-(y)|0 \rangle &= 0. \end{aligned} \quad (II.7.16)$$

• **ЗАДАЧА II.73 НА ДОМ**: *zs7-3!* Установить, что операторы рождения и уничтожения  $a^\pm(y)$  и в ферми-случае удовлетворяют свойству сопряжения (II.7.9—2q16) и свойству (II.7.11—2q25), а вместо коммутационных соотношений (II.7.10—2q24) выполняются антикоммутационные:

$$[a^+(y), a^+(y')]_+ = 0, \quad [a^-(y), a^-(y')]_+ = 0, \quad [a^-(y), a^+(y')]_+ = \delta(y-y'), \quad [2q24a] \quad (II.7.17)$$

где антикоммутатор по определению равен  $[A; B]_+ \equiv AB + BA$ .

### 7.3 Некоторые операторы, выраженные через операторы рождения и уничтожения

Значение метода вторичного квантования для систем фиксированного числа частиц заключается в том, что многие операторы, действующие на  $N$ -частичные волновые функции, могут быть представлены в другом виде, через операторы рождения и уничтожения, которые выводят нас за рамки пространства волновых функций  $N$  аргументов. Многие вычисления в представлении вторичного квантования существенно упрощаются.

#### 7.3.1 Оператор числа частиц

Рассмотрим выраженный через операторы рождения и уничтожения оператор

$$\hat{N} = \int dy a^+(y) a^-(y).$$

• **ЗАДАЧА II.74**: *zs7-4!* Показать, что

$$\hat{N}|y_1 \dots y_N \rangle_{s(a)} = N|y_1 \dots y_N \rangle_{s(a)}.$$

□ **РЕШЕНИЕ** : Для простоты ограничимся бозе-случаем. Имеем:

$$\begin{aligned} a^-(y)|y_1 \dots y_N \rangle_s &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i=1}^N \delta(y-y_i) |y_1 \dots y_{i-1} y_{i+1} \dots y_N \rangle_s; \\ a^+(y) a^-(y)|y_1 \dots y_N \rangle_s &= \sum_{i=1}^N \delta(y-y_i) |yy_1 \dots y_{i-1} y_{i+1} \dots y_N \rangle_s = \sum_{i=1}^N \delta(y-y_i) |y_1 \dots y_{i-1} y_i y_{i+1} \dots y_N \rangle_s; \quad [2q31x] \\ \int dy a^+(y) a^-(y)|y_1 \dots y_N \rangle_s &= N|y_1 \dots y_N \rangle_s. \end{aligned} \quad (II.7.18)$$

▲ **ЗАМЕЧАНИЕ** : Таким образом, оператор  $\hat{N}$  умножает все  $N$ -частичные состояния на  $N$ ; его естественно назвать оператором числа частиц. Явный вид этого оператора следующий:

$$\hat{N} \begin{pmatrix} \psi_0 \\ \psi_1(x_1) \\ \dots \\ \psi_N(x_1, \dots, x_N) \\ \dots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \cdot \psi_0 \\ 1 \cdot \psi_1(x_1) \\ \dots \\ N \cdot \psi_N(x_1, \dots, x_N) \\ \dots \end{pmatrix}$$

### 7.3.2 Оператор потенциальной энергии взаимодействия частиц с внешним полем

Рассмотрим оператор вида

$$\hat{U} = \int dy a^+(y) U(y) a^-(y).$$

● ЗАДАЧА II.75: *zs7-5! Показать, что*

$$\hat{U}|y_1 \dots y_N \rangle_{s(a)} = (U(y_1) + \dots + U(y_N))|y_1 \dots y_N \rangle_{s(a)}. \quad [2q31y] \quad (II.7.19)$$

□ РЕШЕНИЕ : Формула (II.7.19—2q31y) получается интегрированием формулы (II.7.18—2q31x) с весом  $U(y)$ .

▲ ЗАМЕЧАНИЕ : Таким образом,

$$(\hat{U}\phi)_N(x_1, \dots, x_N) = (U(x_1) + \dots + U(x_N))\phi_N(x_1, \dots, x_N).$$

### 7.3.3 Гамильтониан идеальной квантовой системы

Рассмотрим оператор вида

$$\hat{H} = \int dy a^+(y) H(y, -i \frac{\partial}{\partial \mathbf{y}}) a^-(y).$$

● ЗАДАЧА II.76: *zs7-6! Показать, что*

$$(\hat{H}\phi)_N(x_1, \dots, x_N) = \sum_{i=1}^N H(x_i, -i \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}_i}) \phi_N(x_1, \dots, x_N). \quad [2q34] \quad (II.7.20)$$

□ РЕШЕНИЕ : Для простоты ограничимся бозе-случаем. По формулам (II.7.14—2q14a) имеем:

$$\begin{aligned} (\hat{H}\phi)_N(x_1, \dots, x_N) &= {}_s \langle x_1 \dots x_N | \int dy a^+(y) H(y, -i \frac{\partial}{\partial \mathbf{y}}) a^-(y) | \phi \rangle = \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \int dy \sum_{i=1}^N \delta(y - x_i) {}_s \langle x_1 \dots x_{i-1} x_{i+1} \dots x_N | H(y, -i \frac{\partial}{\partial \mathbf{y}}) a^-(y) | \phi \rangle = \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \int dy \sum_{i=1}^N \delta(y - x_i) H(y, -i \frac{\partial}{\partial \mathbf{y}}) \sqrt{N} \langle x_1 \dots x_{i-1} y x_{i+1} \dots x_N | \phi \rangle = \sum_{i=1}^N H(x_i, -i \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}_i}) \phi_N(x_1, \dots, x_N). \end{aligned}$$

▲ ЗАМЕЧАНИЕ : Таким образом, оператор  $\hat{H}$  действительно отвечает системе невзаимодействующих частиц, каждая из которых имеет гамильтониан

$$H(x_i, -i \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}_i})$$

### 7.3.4 Потенциальная энергия взаимодействия частиц друг с другом

Рассмотрим оператор вида

$$\hat{\Phi} = \frac{1}{2} \int dx dy a^+(x) a^+(y) \Phi(x, y) a^-(y) a^-(x).$$

● ЗАДАЧА II.77 НА ДОМ: *z2q12! Показать, что*

$$\hat{\Phi}|y_1 \dots y_N \rangle_{s(a)} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \Phi(y_i, y_j) |y_1 \dots y_N \rangle_{s(a)}.$$

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: Таким образом, гамильтониан системы  $N$  частиц, движущихся во внешнем потенциале  $U(x)$  и взаимодействующих между собой с потенциалом  $\Phi(x, y)$ ,

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{x}_i^2} + U(\mathbf{x}_i) \right] + \sum_{i < j} \Phi(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j)$$

можно представить через операторы рождения и уничтожения как

$$\hat{H} = \int dx a^+(x) \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{x}_i^2} + U(\mathbf{x}_i) \right] a^-(x) + \frac{1}{2} \int dx dy a^+(x) a^+(y) \Phi(x, y) a^-(y) a^-(x).$$

## §8 Идеальные бозе- и ферми- газы. Равновесное изучение. Модели твердых тел

### 8.1 Квантовое большое каноническое распределение Гиббса

Пусть квантовая система из  $N_0$  частиц находится в объеме  $V_0$ , а из него воображаемыми стенками выделен объем  $V$  (рис. II.14—fh8-1); обозначим объем оставшейся частиц через  $\bar{V} = V_0 - V$ .

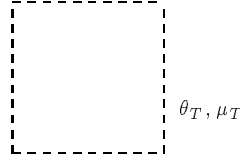


Рисунок II.14: fh8-1 ! Система, выделенная из окружающей среды воображаемыми стенками.

Тогда гамильтониан составной системы может быть представлен в виде суммы

$$\hat{H} = \hat{H}_V + \hat{H}_{\bar{V}} + \hat{H}_{int}$$

гамильтонианов  $\hat{H}_V$  и  $\hat{H}_{\bar{V}}$  объемов  $V$  и  $\bar{V}$  и гамильтонианов взаимодействия этих объемов. В частности, для систем с парным взаимодействием

$$\hat{H} = \int_{V_0} dx a^+(x) \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{x}_i^2} + U(\mathbf{x}_i) \right] a^-(x) + \frac{1}{2} \int_{V_0} dx \int_{V_0} dy a^+(x) a^+(y) \Phi(x, y) a^-(y) a^-(x),$$

так что

$$\begin{aligned} \hat{H}_V &= \int_V dx a^+(x) \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{x}_i^2} + U(\mathbf{x}_i) \right] a^-(x) + \frac{1}{2} \int_V dx \int_V dy a^+(x) a^+(y) \Phi(x, y) a^-(y) a^-(x), \\ \hat{H}_{\bar{V}} &= \int_{\bar{V}} dx a^+(x) \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{x}_i^2} + U(\mathbf{x}_i) \right] a^-(x) + \frac{1}{2} \int_{\bar{V}} dx \int_{\bar{V}} dy a^+(x) a^+(y) \Phi(x, y) a^-(y) a^-(x), \\ \hat{H}_{int} &= \int_V dx \int_{\bar{V}} dy a^+(x) a^+(y) \Phi(x, y) a^-(y) a^-(x). \end{aligned} \quad [s8-2] \quad (II.8.1)$$

В случае, если радиус взаимодействия частиц много меньше размеров объемов  $V$  и  $\bar{V}$ , интегрирование в гамильтониане взаимодействия (II.8.1—s8-2) ведется по очень узкой области вблизи поверхности, разделяющей объемы  $V$  и  $\bar{V}$  — интеграл оказывается мал, и им можно пренебречь. Тем самым

$$\hat{H} = \hat{H}_V + \hat{H}_{\bar{V}}. \quad [aa23] \quad (II.8.2)$$



Предположим, что вся система помещена в термостат с температурой  $\theta_T$  и  $V \ll V_0$ . Запишем для составной системы каноническое распределение Гиббса.

Пользуясь приближением (II.8.2—aa23), выберем ортонормированные базисы  $\psi_{Nn}$  и  $\bar{\psi}_{\bar{N}\bar{n}}$  из собственных функций гамильтонианов  $\hat{H}_V$  и  $\hat{H}_{\bar{V}}$ :

$$\hat{H}_V \psi_{Nn} = E_{NVn} \psi_{Nn}; \quad \hat{H}_{\bar{V}} \bar{\psi}_{\bar{N}\bar{n}} = E_{\bar{N}\bar{V}\bar{n}} \bar{\psi}_{\bar{N}\bar{n}}.$$

При этом  $\psi_{Nn}$  является состоянием с  $N$  частицами в объеме  $V$ ,  $\bar{\psi}_{\bar{N}\bar{n}}$  — с  $\bar{N}$  частицами в объеме  $\bar{V}$ .

Пусть  $\{\psi_{Nn} \bar{\psi}_{\bar{N}\bar{n}}\}$  — базис в пространстве состояний всей системы объема  $V_0$ . Тогда в этом базисе восьмьиндексная матрица плотности

$$\rho_{Nn\bar{N}\bar{n}; N'n'\bar{N}'\bar{n}'^{(0)}$$

является диагональной

$$\rho_{Nn\bar{N}\bar{n}; N'n'\bar{N}'\bar{n}'}^{(0)} = w_{Nn\bar{N}\bar{n}}^{(0)} \delta_{NN'} \delta_{nn'} \delta_{\bar{N}\bar{N}'} \delta_{\bar{n}\bar{n}'},$$

с диагональными элементами вида

$$w_{Nn\bar{N}\bar{n}}^{(0)} = \text{const} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta_T} (E_{NVn} + E_{\bar{N}\bar{V}\bar{n}}) \right\} \delta_{N+\bar{N}-N_0}. \quad [aa24] \quad (II.8.3)$$

■ ЗАДАЧА II.78: zs8-1! Найдти матрицу плотности объема  $V$ .

□ РЕШЕНИЕ : По формалам квантовой механики матрица плотности объема  $V$  оказывается диагональной:

$$\rho_{Nn; N'n'} = \sum_{\bar{N}\bar{n}} \rho_{Nn\bar{N}\bar{n}; N'n'\bar{N}\bar{n}}^{(0)} = w_{Nn} \delta_{NN'} \delta_{nn'}, \quad [s8-3] \quad (II.8.4)$$

причем

$$w_{Nn} = \sum_{\bar{N}\bar{n}} w_{Nn\bar{N}\bar{n}}^{(0)} = \text{const} \sum_{\bar{N}\bar{n}} \delta_{N+\bar{N}-N_0} e^{-\frac{1}{\theta_T} E_{NVn}} e^{-\frac{1}{\theta_T} E_{\bar{N}\bar{V}\bar{n}}} = \text{const} e^{-\frac{1}{\theta_T} E_{NVn}} Z(\theta_T, \bar{V}, N_0 - N).$$

Вспомним, что

$$Z \sim e^{-\frac{1}{\theta_T} F(\theta_T, \bar{V}, N_0 - N)};$$

разложим свободную энергию в ряд по малому параметру  $N \ll N_0$ :

$$F(\theta_T, \bar{V}, N_0 - N) \simeq F(\theta_T, \bar{V}, N_0) + \frac{\partial F}{\partial N_0} \times (-N) + \dots \simeq \text{const} + \frac{\mu_T}{\theta_T} N.$$

Следовательно,

$$w_{Nn} = \text{const} e^{-\frac{1}{\theta_T} E_{NVn} + \frac{\mu_T}{\theta_T} N}. \quad [s8-4] \quad (II.8.5)$$

▲ ЗАМЕЧАНИЕ : В операторном виде формулы (II.8.4—s8-3), (II.8.5—s8-4) можно записать как

$$\hat{\rho} = \text{const} \exp \left[ -\frac{1}{\theta_T} (\hat{H} - \mu_T \hat{N}) \right] \quad [s8-5] \quad (II.8.6)$$

Оператор плотности (II.8.6—s8-5) соответствует квантовому большому каноническому распределению Гиббса.

▲ ЗАМЕЧАНИЕ : Нормировочный множитель в формуле (II.8.6—s8-5), обозначаемый как  $\frac{1}{\zeta}$ , определяется из условия  $\text{Tr} \hat{\rho} = 1$ ; при этом

$$\zeta = \text{Tr} e^{-\frac{1}{\theta_T} (\hat{H} - \mu_T \hat{N})} = \sum_{Nn} e^{-\frac{1}{\theta_T} E_{NVn} + \frac{\mu_T}{\theta_T} N}. \quad [s8-5a] \quad (II.8.7)$$

Величина  $\zeta$  называется большой статистической суммой. Как было показано в параграфе 5, при  $V \rightarrow \infty$  она связана с давлением системы следующим образом:

$$\zeta \sim e^{\frac{pV}{\theta T}}. \quad [s8-6] \quad (II.8.8)$$

Сумму (II.8.7—s8-5a) удобно рассчитывать в представлении чисел заполнения, к изучению которого мы и переходим.

#### △ Конец семинара 17

● *Возможное задание на дом:* задачи II.73—zs7-3, II.77—z2q12.

#### △ Начало семинара 18

### 8.2 Представление чисел заполнения для идеальной квантовой системы

В квантовой статистике часто используется представление чисел заполнения. Чтобы ввести его, рассмотрим некоторую полную ортонормированную систему функций

$$\{\varphi_i(x)\}, \quad i = 1, 2, 3, \dots$$

в пространстве одночастичных волновых функций  $\{\psi(x)\}$ , зависящих от одной переменной. При этом

$$(\varphi_i, \varphi_j) = \int dx \varphi_i^*(x) \varphi_j(x) = \delta_{ij}.$$

Разложим операторы рождения и уничтожения по введенному базису:

$$a^+(x) = \sum_i a_i^+ \varphi_i^*(x); \quad a^-(x) = \sum_i a_i^- \varphi_i(x), \quad [on1c] \quad (II.8.9)$$

где операторы  $a_i^\pm$  имеют вид

$$\begin{aligned} a_i^+ &\equiv a^+[\varphi_i] = \int dx a^+(x) \varphi_i(x); \\ a_i^- &\equiv a^-[\varphi_i] = \int dx a^-(x) \varphi_i(x). \end{aligned}$$

Физический смысл дискретных операторов рождения  $a_i^\pm$  таков: оператор рождения  $a_i^+$  "рождает" частицу с волновой функцией  $\varphi_i(x)$ ; оператор уничтожения  $a_i^-$  "уничтожает" частицу с данной волновой функцией.

● **ЗАДАЧА II.79**: zs8-2! Получить следующие свойства дискретных операторов рождения и уничтожения:

$$[a_i^\pm; a_j^\pm] = 0, \quad [a_i^-, a_j^+] = \delta_{ij}, \quad Bose; \quad [on1b] \quad (II.8.10)$$

$$[a_i^\pm; a_j^\pm]_+ = 0, \quad [a_i^-, a_j^+]_+ = \delta_{ij}, \quad Fermi. \quad [on1a] \quad (II.8.11)$$

$$(a_i^-)^+ = a_i^-.$$

□ **РЕШЕНИЕ** : Поскольку проверка данных свойств в бозе- и ферми- случаях одинакова, ограничимся бозе-случаем. Коммутационные свойства операторов рождения (уничтожения) друг с другом и свойство сопряжения очевидно вытекают из аналогичных свойств операторов  $a^\pm(x)$ . Оставшееся неочевидное свойство проверяется прямым вычислением:

$$\begin{aligned} [a_i^-, a_j^+] &= [\int dx a^-(x) \varphi_i^*(x); \int dy a^+(y) \varphi_j(y)] = \int dx dy [a^-(x); a^+(y)] \varphi_i^*(x) \varphi_j(y) = \\ &= \int dx dy \delta(x-y) \varphi_i^*(x) \varphi_j(y) = (\varphi_i, \varphi_j) = \delta_{ij}. \end{aligned}$$

Обозначим, как и ранее, через  $|0\rangle$  вакуумное состояние пространства Фока, и определим состояние с определенными значениями числе заполнения  $|n_1 n_2 \dots\rangle$  как

$$|n_1 n_2 \dots\rangle = \frac{(a_1)^+}{\sqrt{n_1!}} \frac{(a_2)^+}{\sqrt{n_2!}} \dots |0\rangle, \quad n_1 + n_2 + \dots < \infty. \quad [on1] \quad (II.8.12)$$

Поскольку оператор рождения  $a_i^+$  частицы с волновой функцией  $\varphi_i$  встречается  $n_i$  раз, физический смысл состояния (II.8.12—on1) заключается в следующем:  $n_1$  частица находится в состоянии с волновой функцией  $\varphi_1$ ,  $n_2$  частицы — в состоянии  $\varphi_2$  и т.д.

Множители  $n_i!$ , как показано ниже, подобраны из условия нормировки.

Отметим, что в ферми-случае выражение (II.8.12—on1) определяет нетривиальное состояние, если только  $0 \leq n_i \leq 1$ , поскольку оператор  $(a_i)^+$  в силу антикоммутационного соотношения (II.8.11—on1a) обращается в нуль.

• **ЗАДАЧА II.80**: *zs8-3! 1. Показать, что состояния с определенными числами заполнения образуют полную систему векторов пространства Фока.*

*2. Установить, что дискретные операторы рождения и уничтожения действуют на состояния с определенными числами заполнения следующим образом:*

$$a_i^+ |n_1 \dots n_{i-1} n_i n_{i+1} \dots\rangle = \sqrt{n_i + 1} |n_1 \dots n_{i-1}, n_i + 1, n_{i+1} \dots\rangle. \quad [on2] \quad (II.8.13)$$

$$a_i^- |n_1 \dots n_{i-1} n_i n_{i+1} \dots\rangle = \sqrt{n_i} |n_1 \dots n_{i-1}, n_i - 1, n_{i+1} \dots\rangle. \quad [on5] \quad (II.8.14)$$

*3. Показать, что состояния (II.8.12—on1) образуют ортонормированную систему:*

$$\langle n_1 \dots n_k \dots | n'_1 \dots n'_k \dots \rangle = \delta_{n'_1 n_1} \dots \delta_{n'_k n_k} \dots \quad [on5a] \quad (II.8.15)$$

□ **РЕШЕНИЕ** : Раскладывая в формуле (II.7.15—2q26) операторы  $a^+(x)$  по базису (II.8.9—on1c), получаем, что любой вектор пространства Фока можно представить в виде линейной комбинации состояний (II.8.12—on1). Первое утверждение проверено.

Формула (II.8.13—on2) следует непосредственно из определения (II.8.12—on1).

Для проверки соотношения (II.8.14—on5) воспользуемся свойством

$$[a_k^-; (a_k^+)^{n_k}] = [a_k^-; a_k^+] (a_k^+)^{n_k-1} + a_k^+ [a_k^-; (a_k^+)^{n_k-1}] = (a_k^+)^{n_k-1} + a_k^+ [a_k^-; (a_k^+)^{n_k-1}],$$

из которого по индукции получаем:

$$[a_k^-; (a_k^+)^{n_k}] = n_k (a_k^+)^{n_k-1}.$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} a_k^- |n_1 \dots n_k \dots\rangle &= a_k^- (a_k^+)^{n_k} |n_1 \dots n_{k-1} 0 n_{k+1} \dots\rangle = [a_k^-; (a_k^+)^{n_k}] |n_1 \dots n_{k-1} 0 n_{k+1} \dots\rangle = n_k (a_k^+)^{n_k-1} |n_1 \dots n_{k-1} 0 n_{k+1} \dots\rangle \\ &= \sqrt{n_k} |n_1 \dots n_{k-1}, n_k - 1, n_{k+1} \dots\rangle. \end{aligned}$$

Соотношение (II.8.14—on5) проверено.

Проверим свойство (II.8.15—on5a) в случае, если  $n_k \neq n'_k$  хотя бы для одного  $k$ . Пусть для определенности  $n_k > n'_k$ . Тогда

$$\begin{aligned} \langle n_1 \dots n_k \dots | n'_1 \dots n'_k \dots \rangle &= \langle n_1 \dots n_{k-1}, 0, n_{k+1} \dots | \frac{(a_k^-)^{n_k}}{\sqrt{n_k!}} | n'_1 \dots n'_k \dots \rangle = \\ &= \langle n_1 \dots n_{k-1}, 0, n_{k+1} \dots | \frac{1}{\sqrt{n_k!}} \sqrt{n'_k!} (a_k^-)^{n_k-n'_k} | n_1 \dots n_{k-1}, 0, n_{k+1} \dots \rangle = 0, \end{aligned}$$

так как  $a_k^- |n_1 \dots n_{k-1}, 0, n_{k+1} \dots\rangle = 0$ .

Пусть теперь  $n_k = n'_k$  при всех  $k$ . Тогда

$$\langle n_1 \dots n_k \dots | n_1 \dots n_k \dots \rangle = \langle 0 | \frac{(a_1^-)^{n_1}}{\sqrt{n_1!}} \dots \frac{(a_k^-)^{n_k}}{\sqrt{n_k!}} | n_1 \dots n_k \dots \rangle = \langle 0 | 0 \rangle = 1.$$

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: Из свойств (II.8.13—оп2) и (II.8.14—оп5) вытекает, что

$$a_k^+ a_k^- |n_1 \dots n_k \dots \rangle = n_k |n_1 \dots n_k \dots \rangle.$$

Таким образом, оператор  $\hat{n}_k = a_k^+ a_k^-$  можно считать оператором  $k$ -го числа заполнения.

**● ЗАДАЧА II.81 НА ДОМ**:  $zs8-4!$  Получить аналоги свойств (II.8.13—оп2), (II.8.14—оп5) и (II.8.15—оп5a) в ферми-случае.

### 8.3 Большая статистическая сумма и термодинамические характеристики идеальных квантовых газов

Большую статистическую сумму удобно рассчитывать, используя представление чисел заполнения.

**● ЗАДАЧА II.82**:  $zs8-5!$  Рассчитать большую статистическую сумму идеального квантового газа. Спектр оператора  $H(x, -i\hbar \frac{\partial}{\partial x})$  считать известным.

**□ РЕШЕНИЕ**: Запишем гамильтониан идеальной квантовой системы и оператор числа частиц через операторы рождения и уничтожения:

$$\hat{H} = \int dx a^+(x) H(x, -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}) a^-(x); \quad \hat{N} = \int dx a^+(x) a^-(x). \quad [id4] \quad (II.8.16)$$

Выберем ортонормированный базис  $\varphi_1(x), \varphi_2(x), \dots$  из собственных функций оператора  $H(x, -i\hbar \frac{\partial}{\partial x})$ :

$$H(x, -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}) \varphi_k(x) = \varepsilon_k \varphi_k(x).$$

Тогда в данном базисе

$$\hat{H} = \int dx a^+(x) H(x, -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}) \sum_k a_k^- \varphi_k(x) = \sum_k \int dx a^+(x) \varepsilon_k a_k^- \varphi_k(x) = \sum_k \varepsilon_k a_k^+ a_k^-;$$

$$\hat{N} = \int dx a^+(x) \sum_k a_k^- \varphi_k(x) = \sum_k a_k^+ a_k^-,$$

и

$$\hat{H} |n_1 n_2 \dots \rangle = \sum_k \varepsilon_k n_k |n_1 n_2 \dots \rangle; \quad \hat{N} |n_1 n_2 \dots \rangle = \sum_k n_k |n_1 n_2 \dots \rangle.$$

Отсюда получаем:

$$\langle n_1 n_2 \dots | e^{-\frac{\hat{H} - \mu \hat{N}}{\theta T}} | n_1 n_2 \dots \rangle = e^{-\frac{1}{\theta T} [\sum_k \varepsilon_k n_k - \mu \sum_k n_k]} = \prod_k e^{-\frac{\varepsilon_k - \mu}{\theta T} n_k}. \quad [id4a] \quad (II.8.17)$$

По определению следа, для большой статистической суммы запишем:

$$\zeta = \text{Tr} e^{-\frac{\hat{H} - \mu \hat{N}}{\theta T}} = \sum_{n_1 n_2 \dots} \langle n_1 n_2 \dots | e^{-\frac{\hat{H} - \mu \hat{N}}{\theta T}} | n_1 n_2 \dots \rangle = \sum_{n_1 n_2 \dots} \prod_k e^{-\frac{\varepsilon_k - \mu}{\theta T} n_k} = \prod_k \sum_{n_k} e^{-\frac{\varepsilon_k - \mu}{\theta T} n_k}. \quad [id5] \quad (II.8.18)$$

В бозонном случае суммирование по  $n_k$  следует проводить от 0 до  $\infty$ , в фермионном — от 0 до 1. Тем самым в бозе-случае по формуле суммирования бесконечной геометрической прогрессии получаем:

$$\zeta = \prod_k \sum_{n_k=0}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon_k - \mu}{\theta T} n_k} = \prod_k \left[ 1 - e^{-\frac{\varepsilon_k - \mu}{\theta T}} \right]^{-1}; \quad [id6] \quad (II.8.19)$$

в фермионном же случае все суммы состоят только из двух слагаемых:

$$\zeta = \prod_k \left[ 1 + e^{-\frac{\varepsilon_k - \mu}{\theta T}} \right] \quad [id7] \quad (II.8.20)$$

**● ЗАДАЧА II.83**:  $zs8-6!$  Рассчитать зависимость  $p(\theta, \mu)$  для идеального квантового газа.

□ РЕШЕНИЕ : Чтобы воспользоваться формулой (II.8.8—s8-6), исследуем поведение большой статистической суммы при  $V \rightarrow \infty$ . Для бозе-случая можно записать

$$\ln \zeta = - \sum_k \ln \left[ 1 - e^{-\frac{\varepsilon_k - \mu_T}{\theta_T}} \right]. \quad [id8] \quad (II.8.21)$$

Выражение (II.8.21—id8) можно преобразовать к виду

$$\ln \zeta = -Tr \ln \left[ 1 - e^{-\frac{H(x, -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}) - \mu_T}{\theta_T}} \right]. \quad [id9] \quad (II.8.22)$$

При изучении квазиклассического приближения для бесспиновых частиц выводилась формула

$$Tr A(\hat{p}, \hat{q}) \simeq \int \frac{dp dq}{(2\pi\hbar)^n} A(p, q). \quad [id10] \quad (II.8.23)$$

Для частицы же с  $\gamma$  возможными значениями проекций спина сумма по  $k$  увеличивается в  $\gamma$  раз и

$$Tr A(\hat{p}, \hat{q}) \simeq \frac{\gamma}{(2\pi\hbar)^n} \int dp dq A(p, q). \quad [id11] \quad (II.8.24)$$

Используя квазиклассическую формулу (II.8.24—id11), приведем соотношение (II.8.22—id9) к виду

$$\ln \zeta \simeq -\gamma \int \frac{dp dq}{(2\pi\hbar)^n} \ln \left[ 1 - e^{-\frac{H(q, p) - \mu_T}{\theta_T}} \right].$$

Пусть  $n = 3$ , гамильтониан одной частицы зависит только от импульса  $H(q, p) = \varepsilon(\mathbf{p})$  (при отсутствии внешнего поля), тогда  $\int dq = V$ ,

$$\ln \zeta \simeq -\frac{\gamma V}{(2\pi\hbar)^3} \int d\mathbf{p} \ln \left[ 1 - e^{-\frac{\varepsilon(\mathbf{p}) - \mu_T}{\theta_T}} \right]. \quad [id12] \quad (II.8.25)$$

Сопоставляя (II.8.25—id12) с (II.8.8—s8-6), приходим к соотношению

$$p(\theta, \mu) = -\frac{\gamma \theta}{(2\pi\hbar)^3} \int d\mathbf{p} \ln \left[ 1 - e^{-\frac{\varepsilon(\mathbf{p}) - \mu_T}{\theta_T}} \right]. \quad [id13] \quad (II.8.26)$$

Формула (II.8.26—id13) использовалась в термодинамике (глава 1) в качестве определения идеального бозе-газа.

Рассуждая по аналогии, получаем, что для ферми-случая

$$p(\theta, \mu) = \frac{\gamma \theta}{(2\pi\hbar)^3} \int d\mathbf{p} \ln \left[ 1 + e^{-\frac{\varepsilon(\mathbf{p}) - \mu_T}{\theta_T}} \right]. \quad [id14] \quad (II.8.27)$$

## 8.4 Распределения Бозе и Ферми и их простейшие применения

### 8.4.1 Средние числа заполнения

● ЗАДАЧА II.84: zs8-7! Рассчитать средние числа заполнения  $\langle n_k \rangle \equiv \langle a_k^+ a_k^- \rangle$  идеальной квантовой системы, выделенной из термостата воображаемыми стенками.

□ РЕШЕНИЕ : Пусть идеальный бозе- или ферми-газ описывается большим каноническим распределением. Тогда

$$\langle n_k \rangle = Tr \hat{n}_k \hat{\rho} = \sum_{n_1 n_2 \dots} \langle n_1 n_2 \dots | \hat{n}_k \hat{\rho} | n_1 n_2 \dots \rangle = \sum_{n_1 n_2 \dots} n_k \langle n_1 n_2 \dots | \hat{\rho} | n_1 n_2 \dots \rangle. \quad [id17b] \quad (II.8.28)$$

При этом величина

$$\langle n_1 n_2 \dots | \hat{\rho} | n_1 n_2 \dots \rangle$$

имеет смысл вероятности обнаружить систему в состоянии с числами заполнения  $n_1, n_2, \dots$ . Согласно (II.8.17—id4a),

$$\langle n_1 n_2 \dots | \hat{\rho} | n_1 n_2 \dots \rangle = \frac{1}{\zeta} e^{-\frac{\varepsilon_1 - \mu_T}{\theta_T} n_1} e^{-\frac{\varepsilon_2 - \mu_T}{\theta_T} n_2} \dots \quad [id17a] \quad (II.8.29)$$

Воспользуемся формулой (II.8.18—id5) для  $\zeta$ ; тогда

$$\langle n_k \rangle = \frac{\sum_{n_1} e^{-\frac{\varepsilon_1 - \mu}{\theta_T} n_1} \sum_{n_2} e^{-\frac{\varepsilon_2 - \mu}{\theta_T} n_2} \dots \sum_{n_k} n_k e^{-\frac{\varepsilon_k - \mu}{\theta_T} n_k} \dots}{\sum_{n_1} e^{-\frac{\varepsilon_1 - \mu}{\theta_T} n_1} \sum_{n_2} e^{-\frac{\varepsilon_2 - \mu}{\theta_T} n_2} \dots \sum_{n_k} e^{-\frac{\varepsilon_k - \mu}{\theta_T} n_k} \dots} \quad [id17] \quad (II.8.30)$$

Заметим, что в числителе и знаменателе дроби (II.8.30—id17) все множители, кроме  $\sum_{n_k}$ , взаимно сокращаются. Следовательно,

$$\langle n_k \rangle = \frac{\sum_{n_k} n_k e^{-\frac{\varepsilon_k - \mu}{\theta_T} n_k}}{\sum_{n_k} e^{-\frac{\varepsilon_k - \mu}{\theta_T} n_k}}. \quad [id18] \quad (II.8.31)$$

Для дальнейшего упрощения формулы (II.8.31—id18) обозначим

$$\frac{\varepsilon_k - \mu}{\theta_T} = a_k \quad [id18a] \quad (II.8.32)$$

и заметим, что числитель дроби в (II.8.31—id18) можно представить как производную по параметру  $a_k$  от знаменателя дроби:

$$\langle n_k \rangle = \frac{\sum_{n_k} n_k e^{-a_k n_k}}{\sum_{n_k} e^{-a_k n_k}} = \frac{-\frac{\partial}{\partial a_k} \sum_{n_k} e^{-a_k n_k}}{\sum_{n_k} e^{-a_k n_k}} = -\frac{\partial}{\partial a_k} \ln \sum_{n_k} e^{-a_k n_k}.$$

Учтем, что суммирование по  $n_k$  производится от нуля до бесконечности в бозонном случае и от нуля до единицы в фермионном. В бозе-случае по формуле суммирования геометрической прогрессии получим

$$\sum_{n_k=0}^{\infty} e^{-a_k n_k} = \frac{1}{1 - e^{-a_k}};$$

отсюда

$$\langle n_k \rangle = -\frac{\partial}{\partial a_k} \ln \frac{1}{1 - e^{-a_k}} = \frac{\partial}{\partial a_k} \ln(1 - e^{-a_k}) = \frac{e^{-a_k}}{1 - e^{-a_k}} = \frac{1}{e^{a_k} - 1}.$$

В ферми-случае имеем

$$\sum_{n_k=0}^1 e^{-a_k n_k} = 1 + e^{-a_k};$$

$$\langle n_k \rangle = -\frac{\partial}{\partial a_k} \ln(1 + e^{-a_k}) = \frac{e^{-a_k}}{1 + e^{-a_k}} = \frac{1}{e^{a_k} + 1}.$$

Отметим, что последнюю формулу можно получить и непосредственно из (II.8.31—id18), поскольку в числителе дроби (II.8.31—id18) имеется только одно ненулевое слагаемое, в знаменателе — два.

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: Таким образом, получены формулы для средних чисел заполнения в идеальных квантовых системах, выделенных из термостата воображаемыми стенками:

$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_k - \mu}{\theta}} - 1}; \quad Bose; \quad [id19] \quad (II.8.33)$$

$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_k - \mu}{\theta}} + 1}; \quad Fermi; \quad [id20] \quad (II.8.34)$$

Формулы (II.8.33—id19) и (II.8.34—id20) называются также распределениями Бозе и Ферми.

#### 8.4.2 Непрерывные аналоги распределений Бозе и Ферми

**● ЗАДАЧА II.85**: *zs8-8!* Для идеального квантового газа, выделенного из термостата воображаемыми стенками, рассчитать среднее число частиц  $\langle N \rangle$ , среднюю энергию  $\langle \mathcal{E} \rangle$  и среднее число частиц  $\langle N_{\Omega} \rangle$ , попавших в область  $\Omega$  импульсного пространства.

□ РЕШЕНИЕ: Для среднего числа частиц и средней энергии имеем:

$$\langle N \rangle = \sum_k \langle n_k \rangle = \sum_k \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_k - \mu}{\theta}} \mp 1}. \quad \langle \mathcal{E} \rangle = \sum_k \varepsilon_k \langle n_k \rangle = \sum_k \frac{\varepsilon_k}{e^{\frac{\varepsilon_k - \mu}{\theta}} \mp 1}. \quad [id27] \quad (II.8.35)$$

Используя полученное ранее соотношение (II.8.24—id11), можно в формуле (II.8.35—id27) заменить сумму на интеграл. При этом надо учесть, что гамильтониан одной частицы зависит только от ее импульса:  $H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \varepsilon(\mathbf{p})$ . Тогда:

$$\langle N \rangle \simeq \frac{\gamma V}{(2\pi\hbar)^3} \int d\mathbf{p} \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon(\mathbf{p})-\mu}{\theta}} \mp 1}. \quad [id28] \quad (II.8.36)$$

$$\langle \mathcal{E} \rangle \simeq \frac{\gamma V}{(2\pi\hbar)^3} \int d\mathbf{p} \frac{\varepsilon(\mathbf{p})}{e^{\frac{\varepsilon(\mathbf{p})-\mu}{\theta}} \mp 1}. \quad [id29] \quad (II.8.37)$$

Для расчета  $\langle N_\Omega \rangle$  введем вспомогательную функцию  $I_k$ , равную единице, если степень свободы  $k$  попадает в область  $\Omega$ , и нулю в противном случае. Тогда

$$\langle N_\Omega \rangle = \sum_k I_k \langle n_k \rangle = \sum_k \frac{I_k}{e^{\frac{\varepsilon_k - \mu}{\theta}} \mp 1},$$

и

$$\langle N_\Omega \rangle \simeq \frac{\gamma V}{(2\pi\hbar)^3} \int d\mathbf{p} \frac{I(\mathbf{p})}{e^{\frac{\varepsilon(\mathbf{p})-\mu}{\theta}} \mp 1} = \frac{\gamma V}{(2\pi\hbar)^3} \int_\Omega d\mathbf{p} \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon(\mathbf{p})-\mu}{\theta}} \mp 1}. \quad [id31] \quad (II.8.38)$$

Здесь

$$I(\mathbf{p}) = \begin{cases} 1, & \mathbf{p} \in \Omega; \\ 0, & \mathbf{p} \notin \Omega. \end{cases}$$

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: Формулу (II.8.38—id31) можно проинтерпретировать следующим образом: концентрация частиц идеального квантового газа с импульсом  $\mathbf{p}$  равна

$$n(\mathbf{p}) = \frac{\gamma}{(2\pi\hbar)^3} \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon(\mathbf{p})-\mu}{\theta}} \mp 1}. \quad [id30] \quad (II.8.39)$$

Соотношение (II.8.39—id30) можно считать непрерывным аналогом распределений Бозе и Ферми. Полученные ранее формулы для среднего числа частиц и средней энергии оказывается возможным упростить:

$$\langle N \rangle = V \int d\mathbf{p} n(\mathbf{p}); \quad \langle \mathcal{E} \rangle = V \int d\mathbf{p} \varepsilon(\mathbf{p}) n(\mathbf{p}).$$

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: Поучительно рассмотреть два предельных случая распределения (II.8.39—id30). В невырожденном случае, когда  $e^{\mu/\theta} \ll 1$ , можно пренебречь единицей по сравнению с  $e^{\frac{\varepsilon(\mathbf{p})-\mu}{\theta}}$  и записать

$$n(\mathbf{p}) \simeq \frac{\gamma}{(2\pi\hbar)^3} e^{-\frac{\varepsilon(\mathbf{p})-\mu}{\theta}} = \text{const} e^{-\varepsilon(\mathbf{p})/\theta}. \quad [id30a] \quad (II.8.40)$$

Тем самым в данном случае для идеального квантового газа распределение Бозе (Ферми) переходит в классическое максвелловское распределение. Второй важный частный случай — сильно вырожденный идеальный ферми-газ; при этом  $\mu > 0$  и  $\theta \ll \mu$ . Имеем:

$$\frac{1}{e^{\frac{\varepsilon(\mathbf{p})-\mu}{\theta}} + 1} \simeq \begin{cases} 1, & \varepsilon(\mathbf{p}) < \mu; \\ 0, & \varepsilon(\mathbf{p}) > \mu, \end{cases}$$

так как при  $\varepsilon(\mathbf{p}) < \mu$  показатель экспоненты при низких температурах стремится к  $-\infty$ , и экспонентой можно пренебречь; а при  $\varepsilon(\mathbf{p}) > \mu$  показатель экспоненты стремится к  $+\infty$ , и все выражение можно считать равным нулю. Следовательно,

$$n(\mathbf{p}) = \begin{cases} \frac{\gamma}{(2\pi\hbar)^3}; & \varepsilon(\mathbf{p}) < \mu; \\ 0, & \varepsilon(\mathbf{p}) > \mu. \end{cases} \quad [id30b] \quad (II.8.41)$$

График зависимости  $n$  от  $\mathbf{p}$  имеет вид ступенчатой функции, равной  $\frac{\gamma}{(2\pi\hbar)^3}$  для  $p$ , меньших некоторого критического импульса  $p_F$ , называемом импульсом Ферми (в нерелятивистском случае он равен  $\sqrt{2m\mu}$ ), и нулю при  $p > p_F$ . Трехмерная интерпретация такова: если импульс  $\mathbf{p}$  находится внутри сферы с радиусом  $p_F$  ("сферы Ферми"), то концентрация частиц равна  $\frac{\gamma}{(2\pi\hbar)^3}$ , если  $\mathbf{p}$  находится вне этой сферы, то  $n(\mathbf{p}) \simeq 0$ .

## 8.5 Магнитная восприимчивость идеального ферми-газа

• **ЗАДАЧА II.86**: *zs8-9! Рассчитать магнитную восприимчивость идеального ферми-газа (электронного газа). Учитывать только спиновую часть взаимодействия частиц с магнитным полем.*

□ **РЕШЕНИЕ** : Волновая функция электрона зависит от координатной и спиновой переменной  $\psi(\mathbf{x}, \sigma)$ ; ее можно представить в виде столбца

$$\begin{pmatrix} \psi_{\uparrow}(\mathbf{x}) \\ \psi_{\downarrow}(\mathbf{x}) \end{pmatrix}$$

Гамильтониан электрона в магнитном поле  $\mathcal{H}$ , направленном вдоль оси  $Oz$ , запишется в виде

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} \varepsilon(\hat{\mathbf{p}}) - \beta\mathcal{H} & 0 \\ 0 & \varepsilon(\hat{\mathbf{p}}) + \beta\mathcal{H} \end{pmatrix},$$

где  $\beta$  — магнитный момент электрона. Его собственные значения  $\varepsilon_{\mathbf{k}\uparrow}$  и  $\varepsilon_{\mathbf{k}\downarrow}$  будут отличаться от собственных значений  $\varepsilon(\mathbf{k})$  бесспинового электрона

$$\varepsilon_{\mathbf{k}\uparrow} = \varepsilon(\mathbf{k}) - \beta\mathcal{H}; \quad \varepsilon_{\mathbf{k}\downarrow} = \varepsilon(\mathbf{k}) + \beta\mathcal{H}. \quad [id32] \quad (II.8.42)$$

Физический смысл соотношения (II.8.42—id32) таков: энергия электрона увеличивается на  $\beta\mathcal{H}$ , если его спин направлен противоположно магнитному полю, и уменьшается на эту же величину, если спин направлен вдоль магнитного поля.

Согласно распределению Ферми средние числа заполнения в состояниях  $\mathbf{k}\uparrow$  и  $\mathbf{k}\downarrow$  равны

$$\langle n_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle = \frac{1}{\exp[\frac{\varepsilon(\mathbf{k}) - \beta\mathcal{H} - \mu}{\theta}] + 1}; \quad \langle n_{\mathbf{k}\downarrow} \rangle = \frac{1}{\exp[\frac{\varepsilon(\mathbf{k}) + \beta\mathcal{H} - \mu}{\theta}] + 1}$$

Найдем средний магнитный момент системы в проекции на ось  $Oz$ . Каждый электрон в состоянии  $\mathbf{k}\uparrow$  дает вклад в данную величину, равный  $+\beta$ ; вклад электрона в состоянии  $\mathbf{k}\downarrow$  равен  $-\beta$ . Следовательно, проекция среднего магнитного момента на ось  $Oz$  равна

$$\sum_{\mathbf{k}} [\beta \langle n_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle + (-\beta) \langle n_{\mathbf{k}\downarrow} \rangle].$$

Для намагниченности, равной среднему магнитному моменту единицы объема, получим:

$$M = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} [\beta \langle n_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle + (-\beta) \langle n_{\mathbf{k}\downarrow} \rangle] = \frac{\beta}{V} \sum_{\mathbf{k}} \left[ \frac{1}{\exp[\frac{\varepsilon(\mathbf{k}) - \beta\mathcal{H} - \mu}{\theta}] + 1} - \frac{1}{\exp[\frac{\varepsilon(\mathbf{k}) + \beta\mathcal{H} - \mu}{\theta}] + 1} \right].$$

Используя формулу (II.8.24—id11), заменим сумму по  $\mathbf{k}$  на интеграл

$$M = \frac{\beta}{V} \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int d\mathbf{p} \frac{e^{\frac{\varepsilon(\mathbf{p}) - \mu}{\theta}} (e^{\beta\mathcal{H}/\theta} - e^{-\beta\mathcal{H}/\theta})}{(\exp[\frac{\varepsilon(\mathbf{p}) + \beta\mathcal{H} - \mu}{\theta}] + 1)(\exp[\frac{\varepsilon(\mathbf{p}) - \beta\mathcal{H} - \mu}{\theta}] + 1)}$$

При этом в слабых полях ( $\beta\mathcal{H} \ll \theta$ ) разность экспонент в числителе можно представить как

$$e^{\beta\mathcal{H}/\theta} - e^{-\beta\mathcal{H}/\theta} \simeq \frac{2\beta\mathcal{H}}{\theta}.$$

Следовательно,

$$M \simeq \frac{2\beta^2\mathcal{H}}{\theta(2\pi\hbar)^3} \int d\mathbf{p} \frac{e^{\frac{\varepsilon(\mathbf{p}) - \mu}{\theta}}}{(e^{\frac{\varepsilon(\mathbf{p}) - \mu}{\theta}} + 1)^2}.$$

Таким образом, магнитная восприимчивость идеального ферми-газа равна

$$\chi = \frac{2\beta^2}{\theta(2\pi\hbar)^3} \int d\mathbf{p} \frac{e^{\frac{\varepsilon(\mathbf{p}) - \mu}{\theta}}}{(e^{\frac{\varepsilon(\mathbf{p}) - \mu}{\theta}} + 1)^2}. \quad [id33] \quad (II.8.43)$$

• **ЗАДАЧА II.87 НА ДОМ**: *zid11! Показать, что в невырожденном случае, когда  $e^{\mu/\theta} \ll 1$ ,*

$$\chi \simeq \frac{\beta^2 n}{\theta}.$$



2. Найти  $\chi$  в сильно вырожденном случае, когда  $\mu > 0$ ,  $\theta \ll \mu$ .

△ Конец семинара 18

• Возможное задание на дом: задачи II.81—zs8-4, II.87—zid11.

△ Начало семинара 19

## 8.6 Расчет корреляций и флуктуаций для идеальных квантовых газов

### 8.6.1 Корреляции и дисперсии чисел заполнения

• **ЗАДАЧА II.88**: zs8-9a! Для идеального квантового газа, выделенного из термостата воображаемыми стенками, рассчитать дисперсии и корреляции чисел заполнения.

□ РЕШЕНИЕ : Имеем:

$$\langle \Delta n_k \Delta n_p \rangle = \langle n_k n_p \rangle - \langle n_k \rangle \langle n_p \rangle.$$

Поскольку средние значения  $\langle n_k \rangle$ ,  $\langle n_p \rangle$  уже рассчитаны, найдем среднее  $\langle n_k n_p \rangle$ . Используя представление чисел заполнения, получаем:

$$\langle n_k n_p \rangle = \sum_{n_1 n_2 \dots} n_k n_p \langle n_1 n_2 \dots | \hat{\rho} | n_1 n_2 \dots \rangle = \frac{\sum_{n_1 n_2 \dots} n_k n_p e^{-\frac{\epsilon_1 - \mu T}{\theta T} n_1 - \frac{\epsilon_2 - \mu T}{\theta T} n_2 \dots}}{\sum_{n_1 n_2 \dots} e^{-\frac{\epsilon_1 - \mu T}{\theta T} n_1 - \frac{\epsilon_2 - \mu T}{\theta T} n_2 \dots}} \quad [id21] \quad (II.8.44)$$

Исследуем формулу (II.8.44—id21) в двух качественно разных случаях:  $k \neq p$  и  $k = p$ . В первом случае можно записать

$$\langle n_k n_p \rangle = \frac{\sum_{n_1} e^{-\frac{\epsilon_1 - \mu T}{\theta T} n_1} \dots \sum_{n_k} n_k e^{-\frac{\epsilon_k - \mu T}{\theta T} n_k} \dots \sum_{n_p} n_p e^{-\frac{\epsilon_p - \mu T}{\theta T} n_p} \dots}{\sum_{n_1} e^{-\frac{\epsilon_1 - \mu T}{\theta T} n_1} \dots \sum_{n_k} e^{-\frac{\epsilon_k - \mu T}{\theta T} n_k} \dots \sum_{n_p} e^{-\frac{\epsilon_p - \mu T}{\theta T} n_p} \dots}$$

При этом все множители, кроме  $\sum_{n_k}$  и  $\sum_{n_p}$ , взаимно сокращаются; отсюда получаем

$$\langle n_k n_p \rangle = \frac{\sum_{n_k} n_k e^{-\frac{\epsilon_k - \mu T}{\theta T} n_k} \sum_{n_p} n_p e^{-\frac{\epsilon_p - \mu T}{\theta T} n_p}}{\sum_{n_k} e^{-\frac{\epsilon_k - \mu T}{\theta T} n_k} \sum_{n_p} e^{-\frac{\epsilon_p - \mu T}{\theta T} n_p}} = \langle n_k \rangle \langle n_p \rangle.$$

Таким образом, числа заполнения, отвечающие разным степеням свободы, не коррелируют:

$$\langle \Delta n_k \Delta n_p \rangle = 0; \quad k \neq p. \quad [id22] \quad (II.8.45)$$

К результату (II.8.45—id22) можно прийти также следующим образом: поскольку распределение вероятности (II.8.29—id17a) для чисел заполнения распадается на произведение распределений для  $n_i$ , числа заполнения, отвечающие разным степеням свободы, оказываются независимыми случайными величинами.

Исследуем теперь случай  $k = p$  и рассчитаем  $\langle n_k^2 \rangle$ . Из (II.8.44—id21) получим:

$$\langle n_k^2 \rangle = \frac{\sum_{n_1} e^{-\frac{\epsilon_1 - \mu T}{\theta T} n_1} \dots \sum_{n_k} n_k^2 e^{-\frac{\epsilon_k - \mu T}{\theta T} n_k} \dots}{\sum_{n_1} e^{-\frac{\epsilon_1 - \mu T}{\theta T} n_1} \dots \sum_{n_k} e^{-\frac{\epsilon_k - \mu T}{\theta T} n_k} \dots};$$

опять все множители, кроме  $\sum_{n_k}$ , взаимно сокращаются, и

$$\langle n_k^2 \rangle = \frac{\sum_{n_k} n_k^2 e^{-a_k n_k}}{\sum_{n_k} e^{-a_k n_k}}, \quad [id23] \quad (II.8.46)$$

где  $a_k$  имеют вид (II.8.32—id18a). Заметим, что числитель дроби (II.8.46—id23) представляется в виде второй производной по параметру от знаменателя дроби

$$\langle n_k^2 \rangle = \frac{1}{\sum_{n_k} e^{-a_k n_k}} \frac{\partial^2}{\partial a_k^2} \sum_{n_k} e^{-a_k n_k} = \frac{1}{\zeta_k} \frac{\partial^2}{\partial a_k^2} \zeta_k,$$

где для краткости введено обозначение

$$\zeta_k = \sum_{n_k} e^{-a_k n_k}.$$

Следовательно,

$$\langle (\Delta n_k)^2 \rangle = \langle n_k^2 \rangle - \langle n_k \rangle^2 = \frac{1}{\zeta_k} \frac{\partial^2 \zeta_k}{\partial a_k^2} - \left( \frac{1}{\zeta_k} \frac{\partial \zeta_k}{\partial a_k} \right)^2 = \frac{\partial}{\partial a_k} \left[ \frac{1}{\zeta_k} \frac{\partial \zeta_k}{\partial a_k} \right],$$

или

$$\langle (\Delta n_k)^2 \rangle = - \frac{\partial \langle n_k \rangle}{\partial a_k}. \quad [id24] \quad (II.8.47)$$

Дифференцируя распределения Бозе и Ферми

$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{e^{a_k} \mp 1}$$

по  $a_k$ , получаем ответ:

$$\langle (\Delta n_k)^2 \rangle = \frac{e^{a_k}}{(e^{a_k} \mp 1)^2}. \quad [id25] \quad (II.8.48)$$

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: Формулу (II.8.48—id25) можно также записать в виде:

$$\begin{aligned} \langle (\Delta n_k)^2 \rangle &= \langle n_k \rangle (1 + \langle n_k \rangle), & Bose; \\ \langle (\Delta n_k)^2 \rangle &= \langle n_k \rangle (1 - \langle n_k \rangle), & Fermi. \end{aligned} \quad [id26] \quad (II.8.49)$$

### 8.6.2 Дисперсии и корреляция энергии и числа частиц

Используя формулы (II.8.45—id22), (II.8.48—id25), (II.8.49—id26) для флуктуаций и корреляций чисел заполнения, можно рассчитать и флуктуации других физических величин, выражающихся через числа заполнения.

**● ЗАДАЧА II.89**: *zs8-10! Рассчитать  $\langle \Delta \mathcal{E} \Delta N \rangle$ .*

**□ РЕШЕНИЕ** : Поскольку

$$\mathcal{E} = \sum_k \varepsilon_k n_k; \quad N = \sum_k n_k,$$

для отклонений энергии и числа частиц от средних значений имеем:

$$\Delta \mathcal{E} = \sum_k \varepsilon_k \Delta n_k; \quad \Delta N = \sum_p \Delta n_p.$$

Следовательно,

$$\langle \Delta \mathcal{E} \Delta N \rangle = \sum_{kp} \varepsilon_k \langle \Delta n_k \Delta n_p \rangle.$$

Учитывая, что согласно (II.8.45—id22), (II.8.48—id25), (II.8.49—id26)

$$\langle \Delta n_k \Delta n_p \rangle = \frac{e^{\frac{\varepsilon_k - \mu}{\theta}}}{(e^{\frac{\varepsilon_k - \mu}{\theta}} \mp 1)^2} \delta_{kp},$$

получим

$$\langle \Delta \mathcal{E} \Delta N \rangle = \sum_{kp} \frac{\varepsilon_k e^{\frac{\varepsilon_k - \mu}{\theta}}}{(e^{\frac{\varepsilon_k - \mu}{\theta}} \mp 1)^2} \delta_{kp} = \sum_k \frac{\varepsilon_k e^{\frac{\varepsilon_k - \mu}{\theta}}}{(e^{\frac{\varepsilon_k - \mu}{\theta}} \mp 1)^2}.$$

Используя формулу для замены суммы на интеграл (II.8.24—id11), получаем, что

$$\langle \Delta \mathcal{E} \Delta N \rangle = \frac{\gamma V}{(2\pi\hbar)^3} \int d\mathbf{p} \frac{\varepsilon(\mathbf{p}) e^{\frac{\varepsilon(\mathbf{p}) - \mu}{\theta}}}{(e^{\frac{\varepsilon(\mathbf{p}) - \mu}{\theta}} \mp 1)^2}. \quad [id36] \quad (II.8.50)$$

По аналогии можно получить и формулы для средних значений  $\langle (\Delta N)^2 \rangle$  и  $\langle (\Delta \mathcal{E})^2 \rangle$ .

● ЗАДАЧА II.90 НА ДОМ: *zs8-11! Рассчитать  $\langle (\Delta N)^2 \rangle$  и  $\langle (\Delta \mathcal{E})^2 \rangle$ .*

▲ ОТВЕТ:

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = \frac{\gamma V}{(2\pi\hbar)^3} \int d\mathbf{p} \frac{e^{\frac{\varepsilon(\mathbf{p})-\mu}{\theta}}}{(e^{\frac{\varepsilon(\mathbf{p})-\mu}{\theta}} \mp 1)^2}; \quad \langle (\Delta \mathcal{E})^2 \rangle = \frac{\gamma V}{(2\pi\hbar)^3} \int d\mathbf{p} \frac{e^{\frac{\varepsilon(\mathbf{p})-\mu}{\theta}} (\varepsilon(\mathbf{p}))^2}{(e^{\frac{\varepsilon(\mathbf{p})-\mu}{\theta}} \mp 1)^2}. \quad [id37] \quad (II.8.51)$$

▲ ЗАМЕЧАНИЕ: В параграфе 4 были получены формулы

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial b}; \quad \langle (\Delta \mathcal{E})^2 \rangle = \frac{\partial \langle \mathcal{E} \rangle}{\partial a}; \quad \langle \Delta \mathcal{E} \Delta N \rangle = \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial a} = \frac{\partial \langle \mathcal{E} \rangle}{\partial b}, \quad [id39] \quad (II.8.52)$$

где  $a = -1/\theta$ ,  $b = \mu/\theta$ ,  $a \langle N \rangle$ ,  $\langle \mathcal{E} \rangle$  выражены через  $V$ ,  $a$ ,  $b$ . Поскольку по формулам (II.8.36—id28), (II.8.37—id29)

$$\langle N \rangle = \frac{\gamma V}{(2\pi\hbar)^3} \int d\mathbf{p} \frac{1}{e^{-a\varepsilon(\mathbf{p})-b} \mp 1}, \quad \langle \mathcal{E} \rangle = \frac{\gamma V}{(2\pi\hbar)^3} \int d\mathbf{p} \frac{\varepsilon(\mathbf{p})}{e^{-a\varepsilon(\mathbf{p})-b} \mp 1}$$

путем дифференцирования получаем формулы для  $\langle (\Delta N)^2 \rangle$ ,  $\langle \Delta \mathcal{E} \Delta N \rangle$ ,  $\langle (\Delta \mathcal{E})^2 \rangle$ , совпадающие с (II.8.50—id36), (II.8.51—id37).

● ЗАДАЧА II.91 НА ДОМ: *zs8-12! Для нерелятивистского ферми-газа ( $\varepsilon(\mathbf{p}) = \frac{p^2}{2m}$ ) рассчитать интегралы (II.8.50—id36) и (II.8.51—id37) в двух частных случаях:*

- ★ невырожденный случай  $e^{\mu/\theta} \ll 1$  (выразить в ответе  $\mu$  через  $\langle N \rangle$ );
- ★ сильно вырожденный идеальный ферми-газ ( $\mu > 0$ ,  $\theta \ll \mu$ ).

▲ ОТВЕТ: В невырожденном случае

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = \langle N \rangle, \quad \langle \Delta \mathcal{E} \Delta N \rangle = \frac{3}{2} \langle N \rangle \theta, \quad \langle (\Delta \mathcal{E})^2 \rangle = \frac{15}{4} \langle N \rangle \theta^2.$$

В сильно вырожденном случае

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = \frac{3}{2} \langle N \rangle \frac{\theta}{\mu}, \quad \langle \Delta \mathcal{E} \Delta N \rangle = \frac{3}{2} \langle N \rangle \theta, \quad \langle (\Delta \mathcal{E})^2 \rangle = \frac{15}{4} \langle N \rangle \mu \theta.$$

$$\langle N \rangle = \frac{\gamma V}{(2\pi\hbar)^3} \frac{4}{3} \pi (2m\mu)^{3/2}.$$

## 8.7 О явлении бозе-эйнштейновской конденсации

Рассмотрим подробнее распределение Бозе

$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_k - \mu}{\theta}} - 1}, \quad [id40] \quad (II.8.53)$$

с  $\varepsilon_k \geq 0$ . Заметим, что при  $\mu > 0$  формула (II.8.53—id40) не имеет смысла, поскольку дает отрицательное значение для  $\langle n_k \rangle$ . Это связано с тем, что при таких значениях  $\mu$  нельзя записать большое каноническое распределение, так как большая статистическая сумма будет расходиться. При  $\mu < 0$  никаких проблем с расходимостями не возникает.

Случай  $\mu = 0$  является промежуточным. Действительно, при  $\varepsilon_k > 0$  формула (II.8.53—id40) дает конечный результат. Однако для состояния с нулевым импульсом, для которого  $\varepsilon_0 = 0$ , среднее число заполнения оказывается равно  $+\infty$ .

$$\langle n_0 \rangle = +\infty.$$

Эта бесконечность интерпретируется следующим образом. В действительности величина  $\langle n_0 \rangle$  оказывается пропорциональна числу частиц в системе  $N$ , а, поскольку  $N$  стремится к бесконечности, формула (II.8.53—id40) дает бесконечность. Явление конденсации большого (пропорционального  $N$ ) числа частиц в одно состояние с нулевым импульсом называется бозе-эйнштейновской конденсацией.

Если известно полное число частиц  $N$ , можно записать

$$N = \langle n_0 \rangle + \sum_{k \neq 0} \langle n_k \rangle = \langle n_0 \rangle + \sum_{k \neq 0} \frac{1}{e^{\varepsilon_k/\theta} - 1}.$$

Заменяя вторую сумму на интеграл по квазиклассической формуле (II.8.24—id11), получим

$$N = \langle n_0 \rangle + \frac{\gamma V}{(2\pi\hbar)^3} \int \frac{d\mathbf{p}}{e^{\varepsilon(\mathbf{p})/\theta} - 1}. \quad [id41] \quad (II.8.54)$$

Из формулы (II.8.54—id41) видно, что частицы начинают "конденсироваться" в состояние с нулевым импульсом, если их полное число превышает критическое значение

$$N > \frac{\gamma V}{(2\pi\hbar)^3} \int \frac{d\mathbf{p}}{e^{\varepsilon(\mathbf{p})/\theta} - 1}.$$

Аналог формулы (II.8.39—id30) для концентрации частиц с импульсом  $\mathbf{p}$  можно записать как

$$n(\mathbf{p}) = \nu \delta(\mathbf{p}) + \frac{\gamma}{(2\pi\hbar)^3} \frac{1}{e^{\varepsilon(\mathbf{p})/\theta} - 1}, \quad [id42] \quad (II.8.55)$$

где  $\nu = \langle n_0 \rangle / V$  — концентрация частиц, находящихся в "бозе-конденсате".

Приведенное объяснение эффектов, происходящих при  $\mu = 0$ , носит качественный характер. Последовательная теория бозе-эйнштейновской конденсации должна основываться не на большом каноническом, а на каноническом распределении Гиббса. Однако в конечном итоге оно приводит к тому же результату (II.8.55—id42).

## 8.8 Равновесное излучение в термостате

Спор о корпускулярной и волновой природе света ведется с незапамятных времен. Квантовая механика поставила точку в этом споре: оказалось, что свет можно исследовать и с корпускулярных, и с волновых позиций — конечные выводы оказываются в конечном итоге одинаковыми.

Если исходить из корпускулярной точки зрения, то свет следует рассматривать как совокупность частиц-фотонов, которые должны подчиняться законам квантовой механики. Если пренебречь взаимодействием фотонов (это можно сделать с высокой точностью) и считать фотоны бозонами, то для излучения следует записать гамильтониан идеального бозе-газа в виде

$$\hat{H} = \sum_p \varepsilon_p a_p^+ a_p^-. \quad [id44] \quad (II.8.56)$$

Здесь  $a_p^\pm$  — операторы рождения и уничтожения фотонов в состоянии с номером  $p$ , которое характеризуется значением импульса фотона  $\mathbf{p}$  и его поляризацией  $\sigma$ . Возможные значения импульса фотона определяются из граничных условий задачи. Через  $\varepsilon_p$  обозначена энергия фотона, равная  $|\mathbf{p}|c$ .

В то же время, электромагнитное излучение можно рассматривать и с волновой точки зрения — как квантованное электромагнитное поле. В волновом подходе сначала записываются уравнения Максвелла в гамильтоновом виде; полученной гамильтоновой классической электродинамике сопоставляется квантовая

электродинамика, гамильтониан которой в конечном счете также приводится к виду (II.8.56—id44). Таким образом, из квантовой механики вытекает эквивалентность волновой и корпускулярной точек зрения.

Примем в качестве исходной формулы для гамильтониана электромагнитного излучения выражение (II.8.56—id44).

Подчеркнем важную особенность фотонного газа, отличающую его от рассмотренного ранее идеального бозе-газа: фотоны могут свободно испускаться и поглощаться стенками сосуда. Если выделить фотонный газ из термостата жесткими стенками, то, в отличие от идеального квантового газа, число частиц в нем не будет фиксировано, а будет являться случайной величиной.

Если записывать каноническое распределение для фотонного газа и для обычного идеального бозе-газа, то различие будет следующим. Вероятность обнаружить совокупность  $N$  фотонов в  $n$ -м состоянии в термостате с температурой  $\theta_T$  задается диагональным элементом матрицы плотности:

$$\rho_{Nn;N'n'} = \text{const} \exp\left\{-\frac{E_{Nn}}{\theta_T}\right\} \delta_{NN'} \delta_{nn'}.$$

Для обычного бозе-газа с фиксированным числом частиц  $N_0$  аналогичное распределение содержит дополнительный дельта-символ

$$\rho_{Nn;N'n'} = \text{const} \exp\left\{-\frac{E_{Nn}}{\theta_T}\right\} \delta_{NN_0} \delta_{NN'} \delta_{nn'}.$$

Таким образом, каноническое распределение для фотонного газа совпадает с большим каноническим распределением для обычного бозе-газа, если положить  $\mu = 0$ .

Используя данную аналогию, получаем, что средние числа заполнения для фотонов

$$\langle n_p \rangle = \frac{1}{e^{\varepsilon_p/\theta} - 1};$$

полное число фотонов и энергия

$$N = \frac{\gamma V}{(2\pi\hbar)^3} \int \frac{d\mathbf{p}}{e^{\varepsilon(\mathbf{p})/\theta} - 1}; \quad \mathcal{E} = \frac{\gamma V}{(2\pi\hbar)^3} \int \frac{d\mathbf{p} \varepsilon(\mathbf{p})}{e^{\varepsilon(\mathbf{p})/\theta} - 1}. \quad [id45] \quad (II.8.57)$$

Здесь  $\gamma = 2$  — число возможных поляризаций фотона,  $\varepsilon(\mathbf{p}) = |\mathbf{p}|c$  — энергия фотона.

Аналогично, концентрация фотонов с импульсом  $\mathbf{p}$  равна

$$n(\mathbf{p}) = \frac{2}{(2\pi\hbar)^3} \frac{1}{e^{|\mathbf{p}|c/\theta} - 1}. \quad [id46] \quad (II.8.58)$$

● ЗАДАЧА II.92: zs8-13! Рассчитать концентрацию фотонов  $n_{\Delta\omega}$  и объемную плотность энергии  $u_{\Delta\omega}$  равновесного излучения в интервале частот  $\Delta\omega$  при температуре  $\theta$ .

□ РЕШЕНИЕ : Проинтегрируем распределение (II.8.58—id46) по импульсам, попавшим в интервал частот  $\Delta\omega$ :

$$n_{\Delta\omega} = \int_{\mathbf{p} \in \Delta\omega} d\mathbf{p} n(\mathbf{p}) = \int_{p \in \Delta\omega} 4\pi p^2 dp \frac{2}{(2\pi\hbar)^3} \frac{1}{e^{pc/\theta} - 1}.$$

Перейдем от интегрирования по импульсам к интегрированию по частотам. Поскольку

$$p = \hbar\omega/c,$$

имеем:

$$n_{\Delta\omega} = \int_{\omega \in \Delta\omega} 4\pi \frac{\hbar^3}{c^3} \omega^2 d\omega \frac{2}{(2\pi\hbar)^3} \frac{1}{e^{\hbar\omega/\theta} - 1}.$$

В случае, если интервал частот  $\Delta\omega$  достаточно мал, получим:

$$n_{\Delta\omega} \simeq \frac{\omega^2 \Delta\omega}{\pi^2 c^3} \frac{1}{e^{\hbar\omega/\theta} - 1}. \quad [id48] \quad (II.8.59)$$

Формула (II.8.59—id48) задает распределение фотонов по частотам. Для объемной плотности энергии в заданном интервале частот получим

$$u_{\Delta\omega} = \hbar\omega n_{\Delta\omega} = \frac{\omega^2 \Delta\omega}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/\theta} - 1}. \quad [id49] \quad (II.8.60)$$

Формула (II.8.60—id49) называется формулой Планка.

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: При  $\hbar\omega/\theta \ll 1$  можно считать, что  $e^{\hbar\omega/\theta} - 1 \simeq \frac{\hbar\omega}{\theta}$ , и формула (II.8.60—id49) переходит в формулу Релея-Джинса

$$u_{\Delta\omega} = \frac{\omega^2 \Delta\omega}{\pi^2 c^3} \theta;$$

при  $\hbar\omega/\theta \gg 1$  получаем формулу Вина

$$u_{\Delta\omega} = \frac{\omega^2 \Delta\omega}{\pi^2 c^3} \hbar\omega e^{-\hbar\omega/\theta}.$$

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: Интегрируя формулу (II.8.59—id48), можно рассчитать число фотонов равновесного излучения:

$$N = V \int_0^\infty \frac{\omega^2 d\omega}{\pi^2 c^3} \frac{1}{e^{\hbar\omega/\theta} - 1} = V \frac{\theta^3}{\pi^2 \hbar^3 c^3} \int_0^\infty \frac{dx x^2}{e^x - 1}. \quad [id51] \quad (II.8.61)$$

Здесь сделана замена  $\hbar\omega/\theta = x$ .

Аналогично, для энергии равновесного излучения

$$\mathcal{E} = V \int_0^\infty \frac{\omega^2 d\omega}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/\theta} - 1} = V \frac{\theta^4}{\pi^2 \hbar^3 c^3} \int_0^\infty \frac{dx x^3}{e^x - 1}. \quad [id52] \quad (II.8.62)$$

Входящий в эту формулу интеграл уже вычислялся ранее:

$$\int_0^\infty \frac{dx x^3}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}.$$

**● ЗАДАЧА II.93 НА ДОМ**: *zs8-14!* Для фотонного газа в термостате рассчитать корреляции  $\langle \Delta\mathcal{E}\Delta N \rangle$ ,  $\langle (\Delta\mathcal{E})^2 \rangle$ , а также дисперсию энергии в малом интервале частот  $\langle (\Delta\mathcal{E})_{\Delta\omega}^2 \rangle$ .

**▲ ОТВЕТ**:

$$\begin{aligned} \langle \Delta\mathcal{E}\Delta N \rangle &= V \frac{\theta^4}{\pi^2 c^3 \hbar^3} \int_0^\infty dx x^3 \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} = V \frac{3\theta^4}{\pi^2 c^3 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{dx x^2}{e^x - 1}, \\ \langle (\Delta\mathcal{E})^2 \rangle &= V \frac{\theta^5}{\pi^2 c^3 \hbar^3} \int_0^\infty dx x^4 \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} = V \frac{4\theta^5}{\pi^2 c^3 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{dx x^3}{e^x - 1}, \\ \langle (\Delta\mathcal{E})_{\Delta\omega}^2 \rangle &= \frac{V\omega^2 \Delta\omega}{\pi^2 c^3} \frac{(\hbar\omega)^2 e^{\hbar\omega/\theta}}{(e^{\hbar\omega/\theta} - 1)^2}. \end{aligned}$$

□ **УКАЗАНИЕ К РЕШЕНИЮ**: Формулы для  $\langle \Delta\mathcal{E}\Delta N \rangle$ ,  $\langle (\Delta\mathcal{E})^2 \rangle$  получаются из аналогичных соотношений для идеального бозе-газа подстановкой  $\mu = 0$ :

$$\langle \Delta\mathcal{E}\Delta N \rangle = \frac{\gamma V}{(2\pi\hbar)^3} \int d\mathbf{p} \frac{\varepsilon(\mathbf{p}) e^{\varepsilon(\mathbf{p})/\theta}}{(e^{\varepsilon(\mathbf{p})/\theta} - 1)^2}, \quad \langle (\Delta\mathcal{E})^2 \rangle = \frac{\gamma V}{(2\pi\hbar)^3} \int d\mathbf{p} \frac{[\varepsilon(\mathbf{p})]^2 e^{\varepsilon(\mathbf{p})/\theta}}{(e^{\varepsilon(\mathbf{p})/\theta} - 1)^2}. \quad [id53] \quad (II.8.63)$$

Из соотношения  $\mathcal{E}_{\Delta\omega} = \sum_{p \in \Delta\omega} \varepsilon_p n_p$  получите, что

$$\langle (\Delta\mathcal{E})_{\Delta\omega}^2 \rangle = \frac{\gamma V}{(2\pi\hbar)^3} \int_{p \in \Delta\omega} d\mathbf{p} \frac{[\varepsilon(\mathbf{p})]^2 e^{\varepsilon(\mathbf{p})/\theta}}{(e^{\varepsilon(\mathbf{p})/\theta} - 1)^2}. \quad [id54] \quad (II.8.64)$$

После этого проведите замену  $\frac{p c}{\theta} = \frac{\hbar\omega}{\theta} = x$ .

Остановимся теперь на связи термодинамических характеристик равновесного излучения и статистической суммы. По аналогии с газовыми системами, для равновесного излучения показывается, что при  $V \rightarrow \infty$

$$Z \sim e^{-F/\theta_T},$$

где  $F = F(\theta_T, V)$  — свободная энергия системы. Но для равновесного излучения  $F = -pV$ ; следовательно,

$$Z \sim e^{Vp(\theta_T)/\theta_T}.$$

Поскольку статистическая сумма  $Z$  для равновесного излучения совпадает с большой статистической суммой  $\zeta$  для идеального бозе-газа при  $\mu = 0$ , по формуле (II.8.25—id12) получим

$$\ln Z \simeq -\frac{\gamma V}{(2\pi\hbar)^3} \int d\mathbf{p} \ln\{1 - e^{-\varepsilon(\mathbf{p})/\theta}\}; \quad [id55a] \quad (II.8.65)$$

следовательно, давление равновесного излучения зависит от температуры как

$$p(\theta) = -\frac{\gamma\theta}{(2\pi\hbar)^3} \int d\mathbf{p} \ln\{1 - e^{-\varepsilon(\mathbf{p})/\theta}\}.$$

Учитывая, что  $\gamma = 2$ ,  $\varepsilon(\mathbf{p}) = |\mathbf{p}|c$ , приведем интеграл к виду

$$p(\theta) = -\frac{\theta^4}{\pi^2 c^3 \hbar^3} \int_0^\infty x^2 dx \ln\{1 - e^{-x}\}.$$

Интегрируя по частям, получим

$$p(\theta) = \frac{\theta^4}{3\pi^2 c^3 \hbar^3} \int_0^\infty x^3 dx \frac{1}{e^x - 1} = \frac{\mathcal{E}}{3V}.$$

Как показано при изучении термодинамики равновесного излучения, знание функции  $p(\theta)$  позволяет найти все остальные термодинамические характеристики равновесного излучения.

## 8.9 Твердое тело как система независимых квантовых осцилляторов

Отметим, что результаты, полученные в статистической физике равновесного излучения, находят свое применение и в теории твердого тела. Так, Дебай предложил рассматривать распространение колебаний в твердом теле (газ "фононов") по аналогии с фотонным газом. Для иллюстрации идеи Дебая заметим, что формулу (II.8.59—id48) для концентрации фотонов в интервале частот  $\Delta\omega$  можно проинтерпретировать следующим образом: число степеней свободы в интервале  $\Delta\omega$  равно

$$g(\omega)\Delta\omega = \frac{\omega^2 \Delta\omega}{\pi^2 c^3} V, \quad [id56] \quad (II.8.66)$$

а  $\frac{1}{e^{\hbar\omega/\theta} - 1}$  является средним числом фотонов на одну степень свободы. Дебай предположил, что формула, аналогичная (II.8.66—id56), справедлива и для числа колебательных степеней свободы в твердом теле в интервале частот  $\Delta\omega$ . При этом в качестве  $c$  следует выбрать скорость звука. Кроме того, в твердом теле возможны как продольные, так и поперечные колебания (3 "поляризации фононов" вместо двух у фотонов), так что выражение (II.8.66—id56) следует увеличить в 3/2 раза; тогда

$$g(\omega)\Delta\omega = \frac{3}{2} \frac{\omega^2 \Delta\omega}{\pi^2 c^3} V. \quad [id57] \quad (II.8.67)$$

При этом  $c$  является скоростью звука, а не скоростью света.

При использовании формулы (II.8.67—id57) возникает следующая трудность. Полное число колебательных степеней свободы в твердом теле оказывается равным

$$\int g(\omega) d\omega = V \int_0^\infty \frac{3\omega^2 d\omega}{2\pi^2 c^3} = \infty.$$

В то же время, известно, что трехмерная система  $N$  атомов обладает  $3N$  степенями свободы. Поэтому Дебай предположил, что число осцилляторных степеней свободы в интервале частот  $\Delta\omega$  становится равным нулю, начиная с некоторой частоты  $\omega_D$  ("частоты Дебая"), и предложил следующую интерполяционную формулу:

$$g(\omega)\Delta\omega = \begin{cases} \frac{3}{2} \frac{\omega^2 \Delta\omega}{\pi^2 c^3} V; & \omega < \omega_D; \\ 0, & \omega > \omega_D. \end{cases} \quad [id58] \quad (II.8.68)$$

Частоту Дебая  $\omega_D$  можно рассчитать из условия нормировки

$$\int g(\omega) d\omega \equiv V \int_0^{\omega_D} \frac{3}{2} \frac{\omega^2 d\omega}{\pi^2 c^3} = 3N; \quad [id59] \quad (II.8.69)$$

очевидно, что

$$V \frac{\omega_D^3}{2\pi^2 c^3} = 3N.$$

■ **ЗАДАЧА II.94**: *zs8-15! Рассчитать свободную энергию твердого тела в модели Дебая. Найти  $\langle \mathcal{E} \rangle$  для данной модели.*

□ **РЕШЕНИЕ** : Для свободной энергии по формулам параграфа 5 имеем:

$$F \simeq -\theta \ln Z,$$

где  $Z$  — статистическая сумма для твердого тела — системы осцилляторов. Поскольку статистическая сумма для  $i$ -го гармонического осциллятора равна

$$Z_i = \sum_n e^{-\frac{\hbar\omega_i}{\theta}(n+\frac{1}{2})} = \frac{e^{-\frac{\hbar\omega_i}{2\theta}}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega_i}{\theta}}},$$

имеем:

$$Z \simeq \prod_i Z_i,$$

и

$$F \simeq -\sum_i \theta \ln Z_i = \sum_i \left( \frac{\hbar\omega_i}{2} + \theta \ln(1 - e^{-\frac{\hbar\omega_i}{\theta}}) \right)$$

Если осцилляторов достаточно много, можно перейти от суммирования по  $i$  к интегрированию  $\int d\omega g(\omega)$ , поскольку в интервале частот  $\Delta\omega$  содержится  $g(\omega)\Delta\omega$  осцилляторов:

$$F \simeq \int d\omega g(\omega) \left( \frac{\hbar\omega}{2} + \theta \ln(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{\theta}}) \right) \quad [id61] \quad (II.8.70)$$

Далее, как установлено в параграфе 3, средняя энергия одного осциллятора в термостате равна

$$\frac{\hbar\omega_i}{2} + \frac{\hbar\omega_i}{e^{\hbar\omega_i/\theta} - 1}.$$

Следовательно, средняя энергия системы осцилляторов равна

$$\langle \mathcal{E} \rangle = \int d\omega g(\omega) \left( \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/\theta} - 1} \right) \quad [id62] \quad (II.8.71)$$

▲ **ЗАМЕЧАНИЕ** : Отличие формул (II.8.70—id61) и (II.8.71—id62) от их аналогов (II.8.65—id55a) и (II.8.62—id52) связано с тем, что энергия основного состояния осциллятора в твердом теле равна  $\hbar\omega/2$ , в то время как для электромагнитного поля предполагается, что энергия основного состояния каждого осциллятора равна нулю ("процедура перенормировки вакуумной энергии").

△ **Конец семинара 19**

• *Возможное задание на дом: задачи II.90—zs8-11, II.91—zs8-12, II.93—zs8-14.*



### III Некоторые модели физической кинетики

△ Начало семинара 20

#### §1 Простейшие задачи полукачественной кинетической теории

В равновесной термодинамике и статистической физике рассматривались равновесные состояния систем большого числа частиц. Перейдем теперь к изучению физической кинетики — неравновесной статистической физики, в которой, в частности, рассматриваются слабонеравновесные состояния макроскопических систем и процессы релаксации — достижения равновесного состояния.

Сначала рассмотрим ”элементарную” кинетическую теорию, исследующую данные вопросы на полукачественном уровне. Приведем некоторые простейшие задачи теории слабонеравновесных систем.

##### 1.1 Характеристики частиц, сталкивающихся со стенкой сосуда или вылетающих из отверстия

Пусть молекулы газа распределены по скоростям случайным образом; обозначим их распределение как  $w\{\mathbf{v}\}d\mathbf{v}$ . Обозначим через  $n$  концентрацию частиц.

● ЗАДАЧА III.1: *Рассчитать число частиц, падающих на площадку  $\Delta S$  стенки сосуда за время  $\Delta t$ .*

□ РЕШЕНИЕ : Решим сначала задачу в нереалистичном случае, когда все молекулы имеют одну и ту же скорость  $\mathbf{v}$ . Направим ось  $Ox$  перпендикулярно стенке (см. рис.III.1—fh3-14) Тогда за время  $\Delta t$  на элемент площади  $\Delta S$  попадут молекулы из заштрихованного на рис. III.1—fh3-14 объема  $\Delta S v_x \Delta t$ , если  $v_x > 0$ . Их число равно  $n v_x \Delta S \Delta t$ , где  $n$  — концентрация частиц. Если же  $v_x < 0$  (молекулы летят по направлению от стенки), то столкновений не произойдет.

В реалистичном случае, когда молекулы распределены по скоростям случайным образом, данную формулу надо усреднить по распределению по скоростям:

$$N_{nad} = \int_{v_x > 0} v_x n w\{\mathbf{v}\} \Delta S \Delta t d\mathbf{v}.$$

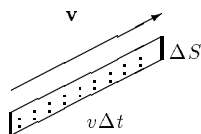


Рисунок III.1: fh3-14 ! Падение частиц на стенку. За время  $\Delta t$  молекулы из заштрихованного объема попадут на элемент площади  $\Delta S$ .

▲ ЗАМЕЧАНИЕ : Если рассматривать частицы со скоростями, лежащими в интервале скоростей  $\Delta\mathbf{v}$ , причем  $v_x > 0$ , то число таких частиц, падающих за время  $\Delta t$  на площадку  $\Delta S$ , будет равно

$$N_{nad}[\Delta\mathbf{v}] = v_x n \{\mathbf{v}\} \Delta S \Delta t \Delta\mathbf{v}. \quad [kin22] \quad (III.1.1)$$

Используя соотношение (III.1.1—kin22), можно рассчитывать различные средние значения. В частности, среднее число частиц, падающих за время  $\Delta t$  на элемент площади  $\Delta S$  стенки с нормальными составляющими скорости, большими  $v_0$ , равно

$$N_{v_x > v_0} = \Delta S \Delta t \int_{v_x > v_0} d\mathbf{v} n v_x w\{\mathbf{v}\}. \quad [kin25] \quad (III.1.2)$$

• ЗАДАЧА III.2 НА ДОМ:  $zk0-2!$  Рассчитать интеграл (III.1.2—kin25) для максвелловского распределения:

$$w\{\mathbf{v}\} = \text{const} \exp \left\{ -\frac{m\mathbf{v}^2}{2\theta} \right\};$$

$\text{const}$  определяется из условия нормировки  $\int d\mathbf{v} w\{\mathbf{v}\} = 1$ .

▲ ОТВЕТ:

$$N_{v_x > v_0} = \Delta S \Delta t n \sqrt{\frac{\theta}{2\pi m}} e^{-\frac{mv_0^2}{2\theta}}. \quad [\text{kin25a}] \quad (\text{III.1.3})$$

• ЗАДАЧА III.3:  $zk0-3!$  Методами кинетической теории рассчитать давление нерелятивистского идеального газа на стенку сосуда. Показать, что оно равно  $\frac{2}{3}n < \varepsilon >$ , где  $< \varepsilon >$  — средняя кинетическая энергия молекулы.

□ РЕШЕНИЕ: Каждая молекула, падающая на стенку со скоростью  $\mathbf{v}$ , при упругом отражении от стенки сообщает ей импульс  $2mv_x$ . Следовательно, общий импульс, переданный стенке, будет равен

$$\sum_{\Delta \mathbf{v}} 2mv_x N_{\text{пад}}[\Delta \mathbf{v}] = \int_{v_x > 0} d\mathbf{v} 2mv_x^2 n w\{\mathbf{v}\} \Delta S \Delta t.$$

Давление, действующее на стенку, равно переданному импульсу за единицу времени в расчете на единицу площади, то есть

$$\mathcal{P} = \int_{v_x > 0} d\mathbf{v} 2mv_x^2 n w\{\mathbf{v}\}.$$

Поскольку интеграл по полупространству скоростей  $v_x > 0$  в два раза меньше интеграла по всем  $\mathbf{v}$ , получим

$$\mathcal{P} = \int d\mathbf{v} mv_x^2 n w\{\mathbf{v}\} = n < mv_x^2 > = \frac{n}{3} [< mv_x^2 > + < mv_y^2 > + < mv_z^2 >] = \frac{2}{3}n < \frac{m\mathbf{v}^2}{2} >.$$

Следовательно, давление нерелятивистского идеального газа и средняя энергия в расчете на одну молекулу  $< \varepsilon >$  связаны соотношением

$$\mathcal{P} = \frac{2}{3}n < \varepsilon >. \quad [\text{kin24}] \quad (\text{III.1.4})$$

▲ ЗАМЕЧАНИЕ: Формула (III.1.4—kin24) справедлива вне зависимости от конкретного распределения молекул по скоростям. Если рассматривать идеальный квантовый газ при столкновениях молекул со стенками по аналогии с классическим, заменяя распределение Максвелла на распределение Бозе или Ферми, то все рассуждения, приводящие к формуле (III.1.4—kin24), остаются в силе. Формула (III.1.4—kin24) была ранее получена для идеальных газов методами равновесной статистической физики. Как вытекает из изложенного, ее оказалось возможным получить и методами кинетической теории.

▲ ЗАМЕЧАНИЕ: Поскольку для максвелловского распределения

$$< mv_x^2 > = \theta,$$

в этом случае получаем, что  $\mathcal{P} = n\theta$ .

• ЗАДАЧА III.4 НА ДОМ:  $zk0-4!$  Получить методами кинетической теории для фотонного газа формулу  $\mathcal{P} = \frac{1}{3}n < \varepsilon >$ .

□ УКАЗАНИЕ К РЕШЕНИЮ: Действуйте по аналогии с задачей III.3—zk0-3.

Часто встречаются задачи на расчет характеристик частиц, вылетающих за время  $\Delta t$  из отверстия площадью  $\Delta S$  в стенке сосуда. Число таких частиц уже было рассчитано в задаче III.1—zk0-1. Рассчитаем их энергию.

● **ЗАДАЧА III.5**: zk0-5! Рассчитать среднюю энергию, переносимую вылетающими через отверстие площадью  $\Delta S$  частицами за время  $\Delta t$ .

□ **РЕШЕНИЕ** : Как вытекает из формулы (III.1.1—kin22), частицы в интервале скоростей  $\Delta \mathbf{v}$  переносят среднюю энергию

$$v_x n w\{\mathbf{v}\} \frac{m \mathbf{v}^2}{2} \Delta S \Delta t \Delta \mathbf{v}.$$

Следовательно, средняя энергия вылетающих частиц равна

$$\mathcal{E}_{\text{вылет}} = \int d\mathbf{v} v_x n\{\mathbf{v}\} \frac{m \mathbf{v}^2}{2} \Delta S \Delta t. \quad [\text{kin26}] \quad (\text{III.1.5})$$

● **ЗАДАЧА III.6 НА ДОМ**: zk0-6! Рассчитать интеграл (III.1.5—kin26), считая распределение максвелловским. Показать, что средняя энергия в расчете на одну вылетающую частицу равна  $2\theta$ :

$$\frac{\mathcal{E}_{\text{вылет}}}{N_{\text{вылет}}} = 2\theta. \quad [\text{kin27}] \quad (\text{III.1.6})$$

▲ **ЗАМЕЧАНИЕ** : Величина (III.1.6—kin27) отличается от средней энергии молекул внутри сосуда, которая равна  $\frac{3}{2}\theta$ . Отличие связано с тем, что вылетают из сосуда через отверстие в основном более быстрые молекулы.

## 1.2 Оценка длины свободного пробега

● **ЗАДАЧА III.7**: zk0-7! Оценить характерное время между столкновениями ("время свободного пробега") и характерное расстояние, которое частица проходит за это время ("длину свободного пробега"). Сечение рассеяния частиц друг на друге ("площадь поперечного сечения молекулы") порядка  $\sigma$ , концентрация  $n$ , температура  $\theta$ .

□ **РЕШЕНИЕ** : При своем движении за время  $\tau$  со скоростью  $v$  молекула "заметает" объем  $\sigma v \tau$ . В этот объем попадают  $n \sigma v \tau$  молекул — именно с таким средним числом молекул произойдут столкновения за данный промежуток времени. Следовательно, характерный промежуток времени между столкновениями — "время свободного пробега" — определяется из условия  $n \sigma v \tau_{\text{св.пр.}} = 1$ , или

$$\tau_{\text{св.пр.}} = \frac{1}{n \sigma v} \sim \frac{1}{n \sigma \sqrt{\theta/m}}.$$

т.к. скорость  $v$  можно оценить как  $v \sim \sqrt{\theta/m}$ . Поэтому характерная длина свободного пробега

$$\lambda_{\text{св.пр.}} \simeq v \tau_{\text{св.пр.}} = \frac{1}{n \sigma}.$$

### 1.3 Коэффициенты переноса и их оценка

Используя полученные выше результаты, можно грубо оценить коэффициенты переноса.

Предположим, что равновесное состояние уже установилось в каждом отдельно взятом малом объеме, но еще не успело установиться во всей системе. Это приводит к тому, что термодинамические понятия (в частности, температуру) можно ввести локально, но нельзя ввести глобально; они оказываются зависящими от  $\mathbf{r}$ .

Давление в газе выравнивается достаточно быстро; следовательно, его можно считать постоянным; тем самым концентрация частиц однозначно выражается через  $\theta(\mathbf{r})$ .

Если бы  $\theta(\mathbf{r}) = \text{const}$ , никаких потоков энергии в системе не было бы. Из-за того, что  $\theta(\mathbf{r}) \neq \text{const}$ , потоки энергии в разные стороны не компенсируют друг друга; оказывается, что суммарный поток энергии пропорционален градиенту температуры

$$\mathbf{J}_\varepsilon = -\kappa \frac{\partial \theta}{\partial \mathbf{r}}.$$

Коэффициент пропорциональности  $\kappa$  называется коэффициентом теплопроводности. В частности, если  $\theta = \theta(z)$ ,

$$J_\varepsilon^z = -\kappa \frac{\partial \theta}{\partial z}.$$

Обсудим теперь явления переноса для электронного газа. В модели Лоренца предполагается, что электроны рассеиваются только на неподвижных атомах, изменяя только направление своего движения случайным образом. В этой модели механизм выравнивания давления отсутствует, поэтому функции  $n(z)$  и  $\theta(z)$  следует считать независимыми. Для плотности потока числа частиц  $j_n^z$  и плотности потока энергии  $j_\varepsilon^z$  можно записать

$$j_n^z = -D \frac{\partial n}{\partial z} - D_\theta \frac{\partial \theta}{\partial z}; \quad j_\varepsilon^z = -\kappa_n \frac{\partial n}{\partial z} - \kappa \frac{\partial \theta}{\partial z}. \quad [k0-1] \quad (III.1.7)$$

Коэффициенты  $D$ ,  $D_\theta$ ,  $\kappa_n$  и  $\kappa$  называются коэффициентами диффузии, термодиффузии, диффузионного потока тепла и теплопроводности соответственно.

Если  $\theta = \text{const}$  и  $n = \text{const}$ , но внешнее электрическое поле отлично от нуля и равно  $E$ , плотность электрического тока  $-ej_n^z$  также будет отлична от нуля и пропорциональна  $E$ :

$$-ej_n^z = \frac{1}{\rho} E;$$

коэффициент пропорциональности  $1/\rho$  называется проводимостью электронного газа, обратная к нему величина — удельным сопротивлением.

• **ЗАДАЧА III.8:**  $zk0-8!$  Оценить коэффициенты диффузии, термодиффузии, теплопроводности, диффузионного потока тепла для электронного газа и коэффициент теплопроводности при постоянном давлении для обычного газа.

□ **РЕШЕНИЕ :** Пусть  $n = n(z)$ ,  $\theta = \theta(z)$ . Рассмотрим площадку  $\Delta S$  (рис. III.2—fh3-14a). Снизу на нее падают молекулы из слоя с координатой  $z_- = z - \lambda_{св.нр.}$ , сверху — из слоя  $z_+ = z + \lambda_{св.нр.}$ . По формуле (III.1.3—kin25a) за время  $\Delta t$  снизу падает

$$N_\uparrow \sim n(z_-) \sqrt{\frac{\theta(z_-)}{2\pi m}} \Delta S \Delta t$$

частиц, сверху —

$$N_\downarrow \sim n(z_+) \sqrt{\frac{\theta(z_+)}{2\pi m}} \Delta S \Delta t$$

частиц. Учитывая, что

$$f(z_+) - f(z_-) \simeq (z_+ - z_-) \frac{\partial f}{\partial z}$$

для любой функции  $f$ , получим, что нескомпенсированная плотность потока будет равна

$$j_n^z = \frac{N_\uparrow - N_\downarrow}{\Delta S \Delta t} \simeq -(z_+ - z_-) \frac{\partial}{\partial z} \left[ n(z) \sqrt{\frac{\theta(z)}{2\pi m}} \right] \simeq -\lambda_{св.нр.} \frac{\partial}{\partial z} \left[ n(z) \sqrt{\frac{\theta(z)}{2\pi m}} \right], \quad [k0-2] \quad (III.1.8)$$

так как  $z_+ - z_- \sim \lambda_{св.нр.}$ . Сравнивая (III.1.8—k0-2) и (III.1.7—k0-1), для коэффициентов диффузии и термодиффузии найдем:

$$D \sim \lambda_{св.нр.} \sqrt{\frac{\theta}{m}}; \quad D_\theta \sim \lambda_{св.нр.} n \sqrt{\frac{1}{m\theta}}.$$

Аналогичным образом рассчитаем плотность потока энергии. Молекулы, падающие снизу на площадку  $\Delta S$  за время  $\Delta t$ , переносят энергию

$$\mathcal{E}_\uparrow \sim n(z_-) \sqrt{\frac{\theta(z_-)}{2\pi m}} 2\theta(z_-) \Delta S \Delta t,$$

сверху — энергию

$$\mathcal{E}_\downarrow \sim n(z_+) \sqrt{\frac{\theta(z_+)}{2\pi m}} 2\theta(z_+) \Delta S \Delta t.$$

Следовательно, плотность потока энергии можно оценить как

$$j_\varepsilon^z = \frac{\mathcal{E}_\uparrow - \mathcal{E}_\downarrow}{\Delta S \Delta t} \simeq -(z_+ - z_-) \frac{\partial}{\partial z} \left[ n(z) \sqrt{\frac{\theta(z)}{2\pi m}} 2\theta(z) \right] \simeq -\lambda_{св.нр.} \frac{\partial}{\partial z} \left[ n(z) \sqrt{\frac{\theta(z)}{2\pi m}} 2\theta(z) \right].$$

Следовательно, по порядку величины

$$\kappa_n \simeq \lambda_{св.нр.} \frac{\theta^{3/2}}{m^{1/2}}; \quad \kappa \simeq \lambda_{св.нр.} n \frac{\theta^{1/2}}{m^{1/2}}.$$

Такого же порядка и коэффициент теплопроводности при постоянном давлении газа.

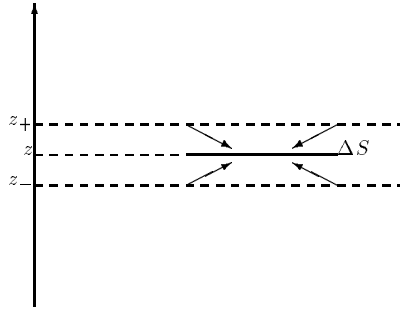


Рисунок III.2: fh3-14a ! Перенос числа частиц и энергии.

• **ЗАДАЧА III.9:** zk0-10! Оценить проводимость электронного газа.

□ **РЕШЕНИЕ :** В электрическом поле  $E$  электрон движется с ускорением  $|e|E/m$ , приобретая за время свободного пробега скорость упорядоченного движения  $\frac{|e|E}{m} \tau_{св.нр.}$ , после чего рассеивается случайным образом. Тем самым плотность тока можно оценить как

$$|e|j_n^z \sim |e|n v_z \sim \frac{|e|^2 n E}{m} \tau_{св.нр.}.$$

Таким образом, проводимость электронного газа равна

$$\rho^{-1} = \frac{|e|^2 n}{m} \tau_{св.нр.}.$$

Предположим теперь, что температура газа постоянна, но его слои с разными координатами  $z$  движутся с разными скоростями (см. рис.III.3—fh3-15)

В данной системе возникает поток импульса. При этом плотность потока проекции импульса на ось  $x$  вдоль оси  $z$  оказывается пропорциональным градиенту гидродинамической скорости

$$J_{p_x}^z = -\eta \frac{\partial V_x}{\partial z}.$$

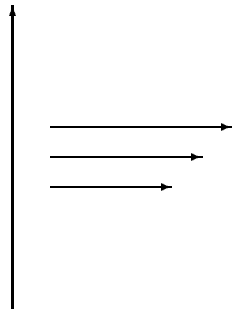


Рисунок III.3: fh3-15 ! Движение слоев газа с разными скоростями.

Величина  $\eta$  называется коэффициентом вязкости.

• ЗАДАЧА III.10: zk0-9! Оценить коэффициент вязкости  $\eta$ .

□ РЕШЕНИЕ : Пусть слои газа движутся в горизонтальном направлении со скоростями  $V_x(z)$  (рис.III.4—fh3-14x). Рассмотрим маленькую площадку  $\Delta S$ . Каждая молекула, падающая на нее снизу, переносит в среднем горизонтальный импульс  $mV_x(z_-)$ , сверху — импульс  $mV_x(z_+)$ . Общий импульс, переносимый молекулами сверху и снизу, равен

$$n \sqrt{\frac{\theta}{2\pi m}} m V_x(z_{\pm}) \Delta S \Delta t.$$

Следовательно, плотность потока горизонтального импульса по оси  $z$  равна

$$j_{p_x}^z \simeq (z_+ - z_-) \frac{\partial}{\partial z} \left[ n(z) \sqrt{\frac{\theta(z)}{2\pi m}} m V_x(z) \right].$$

Таким образом, коэффициент вязкости по порядку величины равен

$$\eta \sim \lambda_{св. пр.} n \sqrt{m\theta}.$$

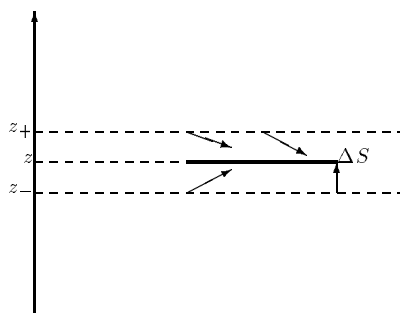


Рисунок III.4: fh3-14x ! Перенос импульса.

Приведенная теория эффектов переноса является полукачественной и достаточно грубой. Однако она позволяет получить правильные по порядку величины оценки коэффициентов переноса. Результаты более точных теорий полезно сравнивать с грубыми оценками, чтобы проверять как разумность ”грубой” теории, так и отсутствие арифметических ошибок в ”точной”.

Для получения более точных результатов необходимо развивать более последовательную кинетическую теорию, используя, в частности, математический аппарат теории случайных процессов.

## §2 Сведения из теории случайных процессов

В механике и равновесной статистической физике в основном использовался математический аппарат "конечномерной" теории вероятностей: элементарное событие задавалось набором конечного (пусть и очень большого) числа координат и импульсов частиц системы. Неравновесная же статистическая физика часто имеет дело с открытыми системами, и элементарное событие предпочтительнее характеризовать функцией  $\xi(t)$ , то есть бесконечным числом переменных.

Например, простейший объект неравновесной статистической физики — броуновская частица — изучается следующим образом: записываются обычные уравнения механики, с учетом как механических сил (внешняя сила  $-\frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}}$ , сила вязкого трения  $-\Gamma \mathbf{p}$ ), так и "случайной силы" взаимодействия броуновской частицы с окружающей средой  $\mathbf{f}(t)$ :

$$\frac{d\mathbf{r}(t)}{dt} = \frac{\mathbf{p}(t)}{m}; \quad \frac{d\mathbf{p}(t)}{dt} + \Gamma \mathbf{p}(t) + \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}}(\mathbf{r}(t)) = \mathbf{f}(t). \quad [3] \quad (III.2.1)$$

Если рассматривать систему, состоящую из  $N$  частиц газа и броуновской частицы в рамках классической механики, то, задав начальные координаты и импульсы всех частиц, можно однозначно предсказать будущее системы. Поэтому "элементарный исход" можно задать набором начальных координат и импульсов  $(\mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{p}_N, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}, \mathbf{r})$  всех частиц, включая броуновскую. Тогда сила  $\mathbf{f}(t)$  взаимодействия броуновской частицы с остальными в момент  $t$  может быть выражена через начальные координаты и импульсы частиц и является, таким образом, функцией на пространстве элементарных событий, т.е. случайной величиной в каждый момент времени  $t$  или случайным процессом. Задав плотность распределения вероятности того, что начальные импульсы и координаты равны  $(\mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{p}_N, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}, \mathbf{r})$ , можно в принципе вычислять различные средние значения.

Однако для теории броуновского движения такой подход слишком сложен. Действительно, для вычисления физических величин требуется сначала решить уравнения классической механики для очень сложной системы  $N$  частиц при заданных начальных условиях, выразив координаты и импульсы частиц в момент  $t$  через начальные. При этом следует учесть, что законы классической механики заведомо неприменимы при столкновениях частиц.

В то же время, физические величины броуновской частицы выражаются только через функцию  $\mathbf{f}(t)$ . Поэтому для теории броуновского движения представляется более естественным называть элементарным событием (исходом) совокупность  $\omega = (\mathbf{p}_0, \mathbf{r}_0, \mathbf{f}(\cdot))$  начального состояния  $(\mathbf{p}_0, \mathbf{r}_0)$  частицы и функции  $\mathbf{f}(t)$  при  $t > 0$ . Тогда в момент  $t$  значение силы  $\mathbf{f}(t)$ , координат  $\mathbf{r}(t)$ , проекций импульса  $\mathbf{p}(t)$  частицы будет однозначно выражаться через начальные данные и правую часть системы (III.2.1—3), т.е. через элементарное событие. Поэтому  $\mathbf{f}(t)$ ,  $\mathbf{r}(t)$ ,  $\mathbf{p}(t)$  являются случайными процессами — зависящими от времени случайными величинами.

Таким образом, в теории броуновского движения возникает бесконечномерное пространство элементарных событий: чтобы определить элементарный исход, надо задать бесконечно много параметров (в частности, силу  $\mathbf{f}$  в *каждый* момент времени  $t$ ).

Вспомним основные понятия "бесконечномерной" теории вероятностей — теории случайных процессов.

### 2.1 Основные понятия "конечномерной" и "бесконечномерной" теории вероятностей

В таблице III.1—t3-1 сопоставлены основные понятия "конечномерной" теории вероятностей и теории случайных процессов.

Из таблицы III.1—t3-1 видно, что случаи конечномерных и бесконечномерных пространств элементарных событий качественно отличаются друг от друга.

В конечномерном случае вероятностную меру  $d\omega$  можно задать следующим образом. Пусть  $\xi_1, \dots, \xi_n$  — координаты на пространстве элементарных событий, *являющиеся случайными величинами*. Тогда для них можно ввести плотность вероятности  $w(\xi_1, \dots, \xi_n)$  и рассчитать среднее значение любой случайной величины  $F(\xi)$

$$\langle F(\xi_1, \dots, \xi_n) \rangle = \int d\xi_1 \dots d\xi_n w(\xi_1, \dots, \xi_n) F(\xi_1, \dots, \xi_n). \quad [5] \quad (III.2.2)$$

Таблица III.1: t3-1! Основные понятия теории вероятностей в конечномерном и бесконечномерном случаях.

	Конечномерная теория вероятностей	Теория случайных процессов
Пространство элементарных событий	Элементарное событие характеризуется конечным набором параметров $\omega = (\xi_1, \dots, \xi_k)$	Элементарное событие характеризуется бесконечным числом параметров — функцией $\omega = \{\xi(t)\}.$
Случайная величина — функция на пространстве элементарных событий	Функция конечного числа переменных $A(\omega) = A(\xi_1, \dots, \xi_k)$	Функция бесконечного числа переменных (функция от $\xi(t)$ , функционал) $A(\omega) = A\{\xi(\cdot)\}$
Вероятностная мера	$d\omega = d\xi_1 \dots d\xi_k w(\xi_1, \dots, \xi_k),$ $w$ — плотность распределения вероятности	Формально: $d\omega = \prod_t d\xi(t) w[\xi(\cdot)].$  Возникает континуальный интеграл по бесконечному числу переменных, который с большим трудом поддается математическому определению. Поэтому вместо $w[\xi(\cdot)]$ вводят для $n = 1, 2, 3, \dots$ плотности распределения вероятности $w_n(\xi_1, t_1, \dots, \xi_n, t_n)$ для величин $\xi(t_1), \dots, \xi(t_n)$
Среднее значение случайной величины $A(\omega)$	$\langle A \rangle = \int d\xi_1 \dots d\xi_k w(\xi_1, \dots, \xi_k) A(\xi_1, \dots, \xi_k).$	Формально $\langle A \rangle = \int \prod_t d\xi(t) w[\xi(\cdot)] A[\xi(\cdot)],$  однако придать математический смысл этому континуальному интегралу затруднительно. Поэтому для $A = A[\xi(t_1), \dots, \xi(t_n)]$ среднее рассчитывается по формуле $\langle A \rangle = \int d\xi_1 \dots d\xi_n A[\xi_1, \dots, \xi_n] w_n(\xi_1, t_1, \dots, \xi_n, t_n),$ в частности $\langle \xi(t_1) \dots \xi(t_n) \rangle = \int d\xi_1 \dots d\xi_n \xi_1 \dots \xi_n w_n(\xi_1, t_1, \dots, \xi_n, t_n);$ произвольную же случайную величину $A$ можно разложить в ряд по произведениям $\xi(t_1) \dots \xi(t_n)$ .
Характеристическая функция	Функция конечного числа переменных $\chi[\alpha_1, \dots, \alpha_k] = \langle e^{i\alpha_1 \xi_1 + \dots + i\alpha_k \xi_k} \rangle = \int d\xi_1 \dots d\xi_k w(\xi_1, \dots, \xi_k) e^{i\alpha_1 \xi_1 + \dots + i\alpha_k \xi_k} -$ преобразование Фурье от плотности распределения вероятности. Раскладывая $\chi$ в ряд по $\alpha$ , можно рассчитать $\langle \xi_{i_1} \dots \xi_{i_n} \rangle$	Функция бесконечного числа переменных (функция от функции $\alpha(t)$ , характеристический функционал) $\chi[\alpha(\cdot)] = \langle e^{i \int dt \alpha(t) \xi(t)} \rangle.$  Раскладывая $\chi$ в ряд по $\alpha$ , можно рассчитать $\langle \xi(t_1) \dots \xi(t_n) \rangle$



Тем самым вероятностная мера в координатах  $\xi_1, \dots, \xi_n$  запишется как

$$d\omega = d\xi_1 \dots d\xi_n w(\xi_1, \dots, \xi_n).$$

Если записать формулу (III.2.2—5) формально в бесконечномерном случае, когда элементарное событие задается функцией  $\xi(t)$ , то случайная величина  $F$  будет зависеть от  $\xi(t)$ ,  $F = F[\xi(\cdot)]$ ,  $w$  также должна зависеть от  $\xi(t)$ ,  $w = w[\xi(\cdot)]$ , а мера интегрирования  $d\xi_1 \dots d\xi_k$  формально перейдет в бесконечное произведение  $\prod_t d\xi(t) \equiv D\xi$ :

$$\langle F[\xi(\cdot)] \rangle = \int D\xi F[\xi(\cdot)] w[\xi(\cdot)]. \quad [6] \quad (III.2.3)$$

Формальная запись (III.2.3—6) называется *континуальным интегралом*. Придать формуле (III.2.3—6) математический смысл – непростая задача; зато она чрезвычайно важная не только для теории броуновского движения, но и для квантовой механики и теории поля. Одним из путей ее решения как раз и является использование теории случайных процессов.

Как же обойти трудности? Предположим, что случайная величина  $F$  зависит только от конечного числа переменных  $\xi(t_1), \dots, \xi(t_k)$ ,

$$F = F(\xi(t_1), \dots, \xi(t_k)).$$

Тогда вместо использования континуального интеграла (III.2.3—6) и функции бесконечного числа аргументов  $w[\xi(\cdot)]$  можно ввести функцию конечного числа аргументов

$$w_k(\xi_1, t_1, \dots, \xi_k, t_k) -$$

плотность распределения вероятности того, что в момент  $t_1$  значение случайной величины  $\xi$  равно  $\xi_1, \dots$ , в момент  $t_k$   $\xi(t_k) = \xi_k$ . Тогда формула для среднего запишется в виде

$$\langle F \rangle = \int d\xi_1 \dots d\xi_k F(\xi_1, \dots, \xi_k) w_k(\xi_1, t_1, \dots, \xi_k, t_k). \quad [7] \quad (III.2.4)$$

В частности,

$$\langle \xi(t_1) \dots \xi(t_k) \rangle = \int d\xi_1 \dots d\xi_k \xi_1 \dots \xi_k w_k(\xi_1, t_1, \dots, \xi_k, t_k). \quad [8] \quad (III.2.5)$$

И если случайную величину  $F$  в общем случае можно приближенно считать линейной комбинацией произведений  $\xi(t_1) \dots \xi(t_k)$ , то и среднее значение можно рассчитать применением формулы (III.2.5—8).

Таким образом, вероятностную меру для бесконечномерного пространства элементарных событий можно задавать не "функционалом плотности распределения вероятности"  $w[\xi(\cdot)]$ , а набором функций  $w_k(\xi_1, t_1, \dots, \xi_k, t_k)$  конечного числа аргументов.

● **ЗАДАЧА III.11**:  $zk1-1!$  Показать, что

$$w_{k-1}(\xi_1, t_1; \dots; \xi_{j-1}, t_{j-1}; \xi_{j+1}, t_{j+1}; \dots; \xi_k, t_k) = \int d\xi_j w_k(\xi_1, t_1, \dots, \xi_k, t_k). \quad [10] \quad (III.2.6)$$

□ **РЕШЕНИЕ** : Пусть функция  $F$  в формуле (III.2.4—7) зависит только от аргументов  $\xi_1, \dots, \xi_{j-1}, \xi_{j+1}, \dots, \xi_k$ . Тогда формулу (III.2.4—7) можно записать и используя функцию  $w_{k-1}$ , уменьшив  $k$  на единицу:

$$\langle F \rangle = \int d\xi_1 \dots d\xi_{k-1} F(\xi_1, \dots, \xi_{j-1}, \xi_{j+1}, \dots, \xi_k) w_{k-1}(\xi_1, t_1; \dots; \xi_{j-1}, t_{j-1}; \xi_{j+1}, t_{j+1}; \dots; \xi_k, t_k) \quad [9] \quad (III.2.7)$$

Сравнивая формулы (III.2.7—9) и (III.2.4—7), получаем формулу (III.2.6—10).

Альтернативный способ описания вероятностных мер в теории случайных процессов состоит в использовании характеристических функций. Вероятностную меру для бесконечномерного пространства элементарных событий можно определить, задав характеристический функционал, зависящий от функции  $\alpha(t)$ :

$$\chi[\alpha(\cdot)] = \langle e^{i \int dt \alpha(t) \xi(t)} \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{i^n}{n!} \int dt_1 \dots dt_n \alpha(t_1) \dots \alpha(t_n) \langle \xi(t_1) \dots \xi(t_n) \rangle. \quad [12] \quad (III.2.8)$$

Тем самым удается обойти использование континуальных интегралов, поскольку средние значения можно рассчитывать, исходя непосредственно из формулы (III.2.8—12). Действительно, можно разложить и левую часть (III.2.8—12) в ряд по  $\alpha$ :

$$\chi[\alpha(\cdot)] = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \int dt_1 \dots dt_k \chi_k(t_1, \dots, t_k) \alpha(t_1) \dots \alpha(t_k),$$

где  $\chi_k$  - симметричная функция, сравнить левую и правую части соотношения (III.2.8—12) и получить соотношение  $\langle \xi(t_1) \dots \xi(t_k) \rangle = \frac{1}{k!} \chi_k(t_1, \dots, t_k)$ .

## 2.2 Гауссовские случайные процессы

В статистической физике часто рассматриваются гауссовские случайные процессы. Пусть  $\xi(t)$  — случайный процесс, такой что  $\langle \xi(t) \rangle = 0$ . Будем называть  $\xi(t)$  *гауссовским* случайным процессом, если все функции  $w_k(\xi_1, t_1, \dots, \xi_k, t_k)$  плотности распределения вероятности того, что в момент  $t_1$  значение случайной величины  $\xi(t)$  равно  $\xi_1$ , ..., в момент  $t_k$  значение случайной величины  $\xi(t)$  равно  $\xi_k$ , являются гауссовскими:

$$w_k(\xi_1, t_1, \dots, \xi_k, t_k) = A \exp\left[-\frac{1}{2} \sum_{ij=1}^k \lambda_{ij} \xi_i \xi_j\right],$$

где  $A = \text{const}$ ,  $\lambda_{ij}$  - вещественная положительно определенная симметричная матрица.

При  $\langle \xi(t) \rangle \neq 0$  будем говорить, что случайный процесс  $\xi(t)$  является гауссовским, если его отклонение от среднего значения  $\Delta \xi(t) = \xi(t) - \langle \xi(t) \rangle$  представляет собой гауссовский случайный процесс в смысле предыдущего определения.

При изучении гауссовских процессов удобнее работать не с плотностями  $w_k$ , а с характеристическими функционалами.

Рассмотрим среднее значение

$$\langle e^{i[\alpha_1 \xi(t_1) + \dots + \alpha_k \xi(t_k)]} \rangle = \int d\xi_1 \dots d\xi_k e^{i[\alpha_1 \xi_1 + \dots + \alpha_k \xi_k]} w_k(\xi_1, t_1, \dots, \xi_k, t_k) = A \int d\xi_1 \dots d\xi_k e^{i \sum_j \alpha_j \xi_j} e^{-\frac{1}{2} \sum_{ij} \xi_i \lambda_{ij} \xi_j}. \quad [j1] \quad (III.2.9)$$

• ЗАДАЧА III.12:  $zj2!$  Рассчитать среднее значение (III.2.9—j1).

□ РЕШЕНИЕ : Для краткости по повторяющимся индексам будем подразумевать суммирование. Обозначим через  $\lambda^{-1}$  матрицу, обратную  $\lambda$ :

$$\lambda_{is}^{-1} \lambda_{sj} = \lambda_{is} \lambda_{sj}^{-1} = \delta_{ij}.$$

Применим многомерный метод выделения полного квадрата и преобразуем показатель экспоненты к виду

$$i \alpha_j \xi_j - \frac{1}{2} \xi_i \lambda_{ij} \xi_j = -\frac{1}{2} (\xi_i - \lambda_{is}^{-1} \alpha_s) \lambda_{ij} (\xi_j - \lambda_{jk}^{-1} \alpha_k) - \frac{1}{2} \alpha_s \alpha_{sk}^{-1} \alpha_k.$$

Переобозначим в интеграле (III.2.9—j1)  $\xi_i - \lambda_{is}^{-1} \alpha_s = \xi'_i$  и приведем его к виду

$$\langle e^{i[\alpha_1 \xi(t_1) + \dots + \alpha_k \xi(t_k)]} \rangle = B e^{-\frac{1}{2} \alpha_s \alpha_{sk}^{-1} \alpha_k}, \quad [j2a] \quad (III.2.10)$$

где  $B$  — константа, равная

$$B = A \int d\xi'_1 \dots d\xi'_k e^{-\frac{1}{2} \xi'_i \lambda_{ij} \xi'_j}.$$

В частном случае  $\alpha = 0$  формула (III.2.10—j2a) принимает вид  $\langle 1 \rangle = B$ , отсюда  $B = 1$ , и

$$\langle e^{i[\alpha_1 \xi(t_1) + \dots + \alpha_k \xi(t_k)]} \rangle = e^{-\frac{1}{2} \alpha_i \lambda_{ij}^{-1} \alpha_j}. \quad [j2] \quad (III.2.11)$$

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: Считая  $k$  достаточно большим, можно обобщить формулу (III.2.11—j2) на случай среднего  $\langle e^{i \int dt \alpha(t) \xi(t)} \rangle$  - характеристического функционала случайного процесса  $\xi(t)$ , заменяя в правой части сумму на интеграл

$$\langle e^{i \int dt \alpha(t) \xi(t)} \rangle = e^{-\frac{1}{2} \int dt_1 dt_2 \alpha(t_1) \alpha(t_2) M(t_1, t_2)}, \quad [j3] \quad (III.2.12)$$

где  $M(t_1, t_2)$  - некоторая функция. Формулу (III.2.12—j3) можно рассматривать в качестве независимого определения гауссовского случайного процесса.

Зная характеристический функционал случайного процесса, можно рассчитать все средние значения (III.2.5—8).

**● ЗАДАЧА III.13**:  $zk1-3!$  По известному характеристическому функционалу (III.2.12—j3) рассчитать корреляционную функцию  $\langle \xi(t_1) \xi(t_2) \rangle$ .

**□ РЕШЕНИЕ**: Разложим левую и правую часть соотношения (III.2.12—j3) по  $\alpha$ :

$$\langle 1 \rangle + i \int dt \alpha(t) \langle \xi(t) \rangle + \frac{i^2}{2} \int dt_1 dt_2 \alpha(t_1) \alpha(t_2) \langle \xi(t_1) \xi(t_2) \rangle + \dots = 1 - \frac{1}{2} \int dt_1 dt_2 \alpha(t_1) \alpha(t_2) M(t_1, t_2) + \dots$$

Приравнявая коэффициенты при одинаковых степенях  $\alpha$ , получим

$$\langle 1 \rangle = 1; \quad \langle \xi(t) \rangle = 0; \quad \langle \xi(t_1) \xi(t_2) \rangle = M(t_1, t_2). \quad [j4] \quad (III.2.13)$$

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: Таким образом, зная среднее значение  $\langle \xi(t_1) \xi(t_2) \rangle$ , можно однозначно найти характеристический функционал (III.2.12—j3) случайного процесса, а значит и средние значения более высокого порядка.

Оказывается, что линейное преобразование гауссовского случайного процесса также является гауссовским случайным процессом.

**● ЗАДАЧА III.14**:  $zk1-4!$  Пусть  $\xi(t)$  — гауссовский случайный процесс. Показать, что процесс

$$\eta(t) = \int A(t, t') \xi(t') dt'$$

также является гауссовским.

**□ РЕШЕНИЕ**: По формуле (III.2.12—j3) характеристический функционал для случайного процесса  $\eta$

$$\langle e^{i \int dt \alpha(t) \eta(t)} \rangle = \langle e^{i \int dt dt' \alpha(t) A(t, t') \xi(t')} \rangle = e^{-\frac{1}{2} \int dt'_1 dt'_2 \int dt_1 \alpha(t_1) A(t_1, t'_1) \int dt_2 \alpha(t_2) A(t_2, t'_2) M(t_1, t_2)}$$

оказывается гауссовской функцией (экспонентой от квадратичной формы) — отсюда вытекает гауссовость  $\eta$ .

## 2.3 Стационарные случайные процессы

В статистической физике важную роль играют *стационарные* случайные процессы. Будем говорить, что случайный процесс  $\xi(t)$  стационарен, если плотность  $w_k$  не меняется при сдвиге всех времен на  $\Delta t$ :

$$w_k(\xi_1, t_1 - \Delta t; \dots; \xi_k, t_k - \Delta t) = w_k(\xi_1, t_1; \dots; \xi_k, t_k). \quad [m1] \quad (III.2.14)$$

**● ЗАДАЧА III.15**:  $zk1-5!$  Показать, что данное определение эквивалентно любому из следующих:

$$\langle \xi(t_1) \dots \xi(t_k) \rangle = \langle \xi(t_1 - \Delta t) \dots \xi(t_k - \Delta t) \rangle; \quad [m1a] \quad (III.2.15)$$

$$\langle e^{i \int dt \alpha(t) \xi(t)} \rangle = \langle e^{i \int dt \alpha(t + \Delta t) \xi(t)} \rangle. \quad [m1b] \quad (III.2.16)$$

□ РЕШЕНИЕ : Пусть (III.2.14—m1) выполнено. Проверим (III.2.15—m1a): левая и правая части (III.2.15—m1a) соответственно равны

$$\int d\xi_1 \dots d\xi_k w_k(\xi_1, t_1, \dots, \xi_k, t_k) \xi_1 \dots \xi_k, \quad \int d\xi_1 \dots d\xi_k w_k(\xi_1, t_1 - \Delta t, \dots, \xi_k, t_k - \Delta t) \xi_1 \dots \xi_k$$

и совпадают ввиду (III.2.14—m1).

Пусть выполнено (III.2.15—m1a). Тогда правая часть (III.2.16—m1b) преобразуется к виду  $\langle e^{i \int dt \alpha(t) \xi(t - \Delta t)} \rangle$  и совпадает с левой частью, что проверяется разложением в ряд.

Покажем, что из (III.2.16—m1b) следует (III.2.14—m1). Если в качестве  $\alpha(t)$  выбрать комбинацию дельта-функций:

$$\alpha(t) = \alpha_1 \delta(t - t_1) + \dots + \alpha_k \delta(t - t_n); \quad \alpha(t) = \alpha_1 \delta(t + \Delta t - t_1) + \dots + \alpha_n \delta(t + \Delta t - t_n)$$

то равенство (III.2.16—m1b) приводится к виду

$$\langle e^{i \alpha_1 \xi(t_1) + \dots + i \alpha_n \xi(t_n)} \rangle = \langle e^{i \alpha_1 \xi(t_1 - \Delta t) + \dots + i \alpha_n \xi(t_n - \Delta t)} \rangle,$$

или

$$\int d\xi_1 \dots d\xi_n e^{i \alpha_1 \xi_1 + \dots + i \alpha_n \xi_n} w_n[\xi_1, t_1; \dots; \xi_n, t_n] = \int d\xi_1 \dots d\xi_n e^{i \alpha_1 \xi_1 + \dots + i \alpha_n \xi_n} w_n[\xi_1, t_1 - \Delta t; \dots; \xi_n, t_n - \Delta t].$$

Таким образом, преобразования Фурье от левой и правой частей (III.2.14—m1) совпадают. Следовательно, совпадают и сами функции.

• ЗАДАЧА III.16: *zk1-6! Пусть  $\xi(t)$  — гауссовский случайный процесс,  $\langle \xi(t) \rangle = 0$ , а его временная корреляционная функция зависит только от разности аргументов:  $\langle \xi(t_1) \xi(t_2) \rangle = M(t_1 - t_2)$ . Показать, что  $\xi(t)$  — стационарный случайный процесс.*

□ РЕШЕНИЕ : Требуется проверить, что характеристический функционал (III.2.12—j3) не меняется при замене  $\alpha(t) \Rightarrow \alpha(t + \Delta t)$ , то есть, что

$$\int dt_1 dt_2 \alpha(t_1 + \Delta t) \alpha(t_2 + \Delta t) M(t_1 - t_2) = \int dt_1 dt_2 \alpha(t_1) \alpha(t_2) M(t_1 - t_2).$$

Но это равенство проверяется заменой  $t_1 + \Delta t = t'_1$ ,  $t_2 + \Delta t = t'_2$ .

## 2.4 Марковские случайные процессы

Важную роль в статистической физике играют марковские случайные процессы.

Случайный процесс  $\xi(t)$  называется *марковским*, если функции  $w_k(\xi_1, t_1; \dots; \xi_k, t_k)$ , зависящие от  $k$  переменных  $\xi$  и  $k$  переменных  $t$ , выражаются через функции  $w(\xi, t)$  одной переменной  $\xi$  и одной переменной  $t$  и  $P(\xi', t' \rightarrow \xi'', t'')$ ,  $t'' > t'$ , от двух переменных  $\xi$  и двух переменных  $t$  следующим образом:

$$w_k(\xi_1, t_1; \dots; \xi_k, t_k) = w_1(\xi_1, t_1) P(\xi_1, t_1 \rightarrow \xi_2, t_2) \dots P(\xi_{k-1}, t_{k-1} \rightarrow \xi_k, t_k) \quad [ma1] \quad (III.2.17)$$

при  $t_1, \dots < t_k$ . Функция  $P(\xi', t' \rightarrow \xi'', t'')$  называется плотностью вероятности перехода из состояния  $(\xi', t')$  в состояние  $(\xi'', t'')$ . Марковское свойство (III.2.17—ma1) означает, что плотность вероятности перехода не зависит от предыстории процесса.

• ЗАДАЧА III.17: *zk2-1! Получить свойства:*

$$1 = \int d\xi_2 P(\xi_1, t_1 \rightarrow \xi_2, t_2), \quad t_1 < t_2. \quad [ma1a] \quad (III.2.18)$$

$$w_1(\xi_2, t_2) = \int d\xi_1 w_1(\xi_1, t_1) P(\xi_1, t_1 \rightarrow \xi_2, t_2); \quad t_1 < t_2. \quad [ma2] \quad (III.2.19)$$

$$P(\xi_1, t_1 \rightarrow \xi_3, t_3) = \int d\xi_2 P(\xi_1, t_1 \rightarrow \xi_2, t_2) P(\xi_2, t_2 \rightarrow \xi_3, t_3); \quad t_1 < t_2 < t_3. \quad [ma3] \quad (III.2.20)$$

□ РЕШЕНИЕ : Воспользуемся формулой (III.2.6—10) В частном случае  $k = 2, j = 2, t_1 < t_2$  имеем:

$$w_1(\xi_1, t_1) = \int d\xi_2 w_2(\xi_1, t_1; \xi_2, t_2).$$

Используя формулу (III.2.17—ma1), получаем отсюда соотношение (III.2.18—ma1a).

Запишем теперь формулу (III.2.6—10) при  $k = 2, j = 1; t_1 < t_2$ :

$$w_1(\xi_2, t_2) = \int d\xi_1 w_2(\xi_1, t_1; \xi_2, t_2);$$

пользуясь формулой (III.2.17—ma1), получаем соотношение (III.2.19—ma2).

Запишем формулу (III.2.6—10) при  $k = 3, j = 2, t_1 < t_2 < t_3$ :

$$w_2(\xi_1, t_1; \xi_3, t_3) = \int d\xi_2 w_3(\xi_1, t_1; \xi_2, t_2; \xi_3, t_3).$$

Отсюда получаем уравнение Смолуховского (III.2.20—ma3).

△ Конец семинара 20

• *Возможное задание на дом:* задачи III.2—zk0-2, III.4—zk0-4, III.6—zk0-6.

△ Начало семинара 21

## §3 Теория броуновского движения в подходе Ланжевена

### 3.1 Предположения теории броуновского движения. Постановка задачи

Простейшей моделью неравновесной статистической физики является броуновская частица — макроскопический объект, взаимодействующий с газом из большого числа частиц. При этом равновесное состояние броуновской частицы характеризуется максвелловской плотностью вероятности того, что импульс частицы равен  $\mathbf{p}$ :

$$w(\mathbf{p}) = \text{const} \exp \left[ -\frac{\mathbf{p}^2}{2m\theta} \right]. \quad [1] \quad (III.3.1)$$

Здесь  $m$  - масса броуновской частицы,  $\theta$  - температура газа, в котором она движется. Теория броуновского движения позволяет, используя уравнения механики, показать, что с течением времени состояние (III.3.1—1) действительно самопроизвольно достигается.

Если на броуновскую частицу действуют также и внешние силы, потенциальная энергия которых  $U(\mathbf{r})$ , то установившаяся плотность распределения вероятности того, что импульс частицы равен  $\mathbf{p}$ , координата -  $\mathbf{r}$ , должна иметь вид

$$w(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = \text{const} \exp \left[ -\frac{1}{\theta} \left( \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + U(\mathbf{r}) \right) \right]. \quad [2] \quad (III.3.2)$$

Формула (III.3.2—2) также получается в теории броуновского движения.

Основными методами изучения броуновского движения являются подходы Ланжевена и Фоккера-Планка (подход Фоккера-Планка развивается в параграфе 4).

Подход Ланжевена развивается как обобщение классической механики. Для импульса броуновской частицы записывается уравнение движения

$$\frac{d\mathbf{p}(t)}{dt} = \mathbf{F}_{\text{сумм}}(t),$$

При этом "суммарная" сила  $\mathbf{F}_{\text{сумм}}$ , действующая на броуновскую частицу, складывается из следующих составляющих:

★ внешняя сила  $-\frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}}$ ;

★ сила вязкого трения, действующая на частицу:  $\mathbf{F}_{mp} = -\gamma \mathbf{v} = -\frac{\gamma}{m} \mathbf{p} = -\Gamma \mathbf{p}$ ;

★ "случайная" сила  $\mathbf{f}(t)$ .

Тем самым система уравнений движения принимает вид

$$\frac{d\mathbf{r}(t)}{dt} = \frac{\mathbf{p}(t)}{m}; \quad \frac{d\mathbf{p}(t)}{dt} + \Gamma \mathbf{p}(t) + \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}}(\mathbf{r}(t)) = \mathbf{f}(t). \quad [3aa] \quad (III.3.3)$$

Пусть внешняя сила равна нулю:  $U(\mathbf{r}) = 0$ . Тогда, если бы случайная сила отсутствовала, уравнение движение броуновской частицы записывалось бы как  $\dot{\mathbf{p}} = -\Gamma \mathbf{p}$ , имея решение  $\mathbf{p}(t) = \mathbf{p}_0 e^{-\Gamma t}$ , и броуновская частица за время порядка  $1/\Gamma$  самопроизвольно бы достигла состояния с нулевым импульсом, а не состояния (III.3.1—1). Таким образом, именно "случайная" сила должна играть центральную роль в обосновании формулы (III.3.1—1).

### 3.1.1 Оценка характерных времен для броуновской частицы

В основе теории броуновского движения лежат следующие факты:

- (а) броуновская частица одновременно взаимодействует с большим количеством молекул газа;
- (б) время соударения одной молекулы с броуновской частицей много меньше характерного масштаба уравнений механики для этой частицы.

● **ЗАДАЧА III.18**: *zk1-7a! Проверить утверждение (а). Считать, что радиус броуновской частицы порядка  $R \sim 10^{-4} \text{ см}$ , размер молекулы  $r \sim 10^{-8} \text{ см}$ , 1 моль газа ( $6 \cdot 10^{23}$  частиц) при нормальных условиях занимает  $22.4 \text{ л}$ .*

□ **РЕШЕНИЕ** : Броуновская частица взаимодействует одновременно с теми молекулами, которые находятся в окружающем частицу слое толщиной  $r$ . Его объем порядка  $R^2 r$ , число частиц в нем  $N \sim n R^2 r$ . При этом  $n \sim \frac{6 \cdot 10^{23}}{22.4 \cdot 10^3 \text{ см}^3}$ ; отсюда

$$N \sim \frac{6 \cdot 10^{23}}{22.4 \cdot 10^3 \text{ см}^3} \cdot (10^{-4} \text{ см})^2 10^{-8} \text{ см} \sim 0.3 \cdot 10^4 \gg 1.$$

● **ЗАДАЧА III.19**: *zk1-7b! Проверить утверждение (б). Считать, что коэффициент вязкого трения оценивается по формуле Стокса  $\Gamma \sim \frac{6\pi R\eta}{m_{bp}}$ , где  $\eta \sim 2 \cdot 10^{-4} \frac{\text{г}}{\text{см} \cdot \text{с}}$  — вязкость воздуха, плотность броуновской частицы порядка  $1 \text{ г/см}^3$ . Скорость движения молекул в газе порядка скорости звука  $3 \cdot 10^4 \text{ см/с}$ . Размеры молекул и броуновской частицы можно взять из условия предыдущей задачи.*

□ **РЕШЕНИЕ** : Характерное время соударения молекулы с броуновской частицей можно оценить как отношение размера молекулы к ее скорости:

$$\tau_{\text{сод}} \sim \frac{r}{v} \sim \frac{10^{-8} \text{ см}}{3 \cdot 10^4 \text{ см/с}} \sim 0.3 \sim 10^{-12} \text{ с}.$$

Характерный механический масштаб времени порядка  $1/\Gamma$ :

$$\frac{1}{\Gamma} \sim \frac{m_{bp}}{6\pi R\eta} \sim \frac{\rho_{bp} \frac{4}{3}\pi R^3}{6\pi R\eta} \sim \frac{1 \text{ г/см}^3 \cdot \frac{2}{9}(10^{-4} \text{ см})^2}{2 \cdot 10^{-4} \frac{\text{г}}{\text{см} \cdot \text{с}}} \sim 10^{-5} \text{ с}.$$

Видно, что с хорошей точностью

$$\tau_{\text{сод}} \ll \frac{1}{\Gamma}.$$

▲ **ЗАМЕЧАНИЕ** : Тот факт, что силу вязкого трения можно записать в виде  $-\Gamma \mathbf{p}$ , уже означает, что распределение скоростей в газе устанавливается практически мгновенно по сравнению с механическим масштабом времени. Но такое распределение скоростей может установиться только за достаточно большое число столкновений. Тем самым утверждение (б) вытекает из самой возможности написать уравнения механики.

### 3.1.2 Гауссовские свойства случайной силы

Из утверждения о том, что броуновская частица одновременно взаимодействует с большим числом молекул, вытекает, что случайная сила, действующая на броуновскую частицу, является гауссовским случайным процессом. Для обоснования этого свойства воспользуемся рассуждениями, аналогичными центральной предельной теореме теории вероятностей.

• **ЗАДАЧА III.20**: *zk1-8! Проверить это утверждение.*

□ **РЕШЕНИЕ** : Случайная сила  $\mathbf{f}(t)$ , действующая на броуновскую частицу, складывается из большого числа слагаемых – сил, действующих со стороны каждой из частиц газа

$$\mathbf{f}(t) = \mathbf{f}^{(1)}(t) + \dots + \mathbf{f}^{(N)}(t).$$

Силы  $\mathbf{f}^{(i)}$  и  $\mathbf{f}^{(j)}$ , действующие со стороны разных частиц газа, можно считать независимыми случайными величинами, поэтому среднее значение вида  $\langle e^{i \int dt \tilde{\alpha}(t) \tilde{f}(t)} \rangle$  распадется на произведение

$$\langle e^{i \int dt \tilde{\alpha}(t) \tilde{f}(t)} \rangle = \langle e^{i \int dt \tilde{\alpha}(t) \tilde{f}^{(1)}(t)} \rangle \dots \langle e^{i \int dt \tilde{\alpha}(t) \tilde{f}^{(N)}(t)} \rangle$$

Поскольку по отдельности величины сил  $\mathbf{f}^{(J)}$  малы, все экспоненты можно разложить по  $\tilde{f}^{(J)}$ :

$$\langle e^{i \int dt \tilde{\alpha}(t) \tilde{f}^{(J)}(t)} \rangle \simeq 1 + i \int dt \tilde{\alpha}(t) \langle \tilde{f}^{(J)}(t) \rangle + \frac{i^2}{2} \int dt_1 dt_2 \alpha_i(t_1) \alpha_j(t_2) \langle f_i^{(J)}(t_1) f_j^{(J)}(t_2) \rangle + \dots \quad [j5] \quad (III.3.4)$$

При этом второе слагаемое (средняя случайная сила, действующая со стороны частицы газа) обращается в нуль.

Предположим теперь, что  $N$  велико, величина

$$N \langle f_i^{(J)}(t_1) f_j^{(J)}(t_2) \rangle = M(t_1, t_2)$$

порядка единицы, а средние

$$N \langle f_{i_1}^{(J)}(t_1) \dots f_{i_l}^{(J)}(t_l) \rangle$$

малы при  $l > 2$ . Интуитивно такое предположение оправдывается тем, что сами силы  $\mathbf{f}^{(J)}$  малы, поэтому средние от  $l$ -х степеней  $\mathbf{f}$  малы по сравнению со средними от квадратов.

Тогда можно ограничиться только тремя слагаемыми в (III.3.4—j5). Следовательно,

$$\langle e^{i \int dt \tilde{\alpha}(t) \tilde{f}(t)} \rangle = \left( 1 - \frac{1}{2N} \int dt_1 dt_2 \alpha_i(t_1) \alpha_j(t_2) M_{ij}(t_1, t_2) \right)^N$$

При  $N \rightarrow \infty$  получаем:

$$\begin{aligned} & \langle e^{i \int dt \tilde{\alpha}(t) \tilde{f}(t)} \rangle \\ &= \exp \left\{ N \log \left( 1 - \frac{1}{2N} \int dt_1 dt_2 \alpha_i(t_1) \alpha_j(t_2) M_{ij}(t_1, t_2) \right) \right\} \\ &= \exp \left\{ -\frac{1}{2} \int dt_1 dt_2 \alpha_i(t_1) \alpha_j(t_2) M_{ij}(t_1, t_2) \right\} \end{aligned}$$

Таким образом, в рассматриваемом приближении случайная сила, действующая на броуновскую частицу, является гауссовским случайным процессом:

$$\langle e^{i \int dt \tilde{\alpha}(t) \tilde{f}(t)} \rangle = \exp \left\{ -\frac{1}{2} \int dt_1 dt_2 \alpha_i(t_1) \alpha_j(t_2) M_{ij}(t_1, t_2) \right\} \quad [j6] \quad (III.3.5)$$

### 3.1.3 Корреляционные свойства случайной силы

Как известно, гауссовский случайный процесс с

$$\langle \mathbf{f}(t) \rangle = 0$$

однозначно задается своей корреляционной функцией

$$M_{ij}(t_1, t_2) = \langle f_i(t_1) f_j(t_2) \rangle. \quad [13a] \quad (III.3.6)$$

График функции (III.3.6—13a) изображен на рисунке III.5—fh3-1c.

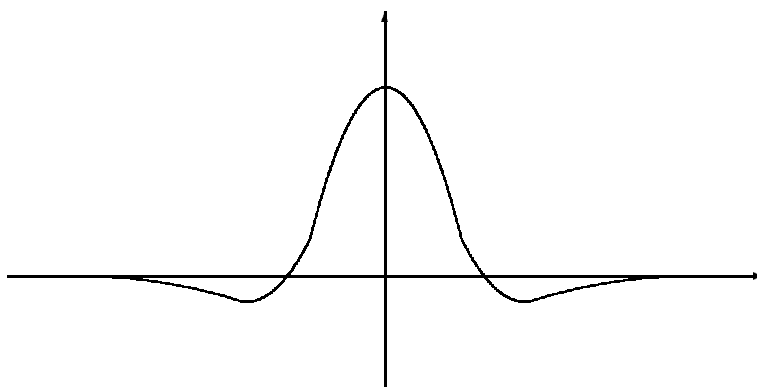


Рисунок III.5: fh3-1c ! График корреляционной функции для случайной силы.

Ширина графика порядка времени соударения молекулы с броуновской частицей, так как на промежутках  $t_1 - t_2$ , много больших времени соударения, в моменты  $t_1$  и  $t_2$  на броуновскую частицу действуют различные молекулы газа, и создаваемые ими силы независимы. Если рассматривать времена порядка  $1/\Gamma$ , много большие времени одного соударения, с хорошей точностью функцию (III.3.6—13а) можно заменить на дельта-функцию. Как вытекает из соображений симметрии, коэффициент при дельта-функции пропорционален  $\delta_{ij}$ :

$$\langle f_i(t_1) f_j(t_2) \rangle = a \delta_{ij} \delta(t_1 - t_2). \quad [14] \quad (III.3.7)$$

Отметим, что случайный процесс с корреляционной функцией (III.3.7—14) называется "белым шумом".

### 3.1.4 Постановка задачи в подходе Ланжевена

Используя полученные свойства случайной силы, можно поставить задачу следующим образом. Параметрами теории являются числовые величины  $a$ ,  $\Gamma$ ,  $m$ , а также потенциал  $U(\mathbf{r})$ . Координаты и импульсы броуновской частицы удовлетворяют системе

$$\frac{d\mathbf{p}(t)}{dt} + \Gamma \mathbf{p}(t) + \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}}(\mathbf{r}(t)) = \mathbf{f}(t), \quad \frac{d\mathbf{r}(t)}{dt} = \frac{\mathbf{p}(t)}{m}. \quad [k1] \quad (III.3.8)$$

Начальные условия  $\mathbf{r}_0$ ,  $\mathbf{p}_{x0}$  предполагаются случайными величинами, независимыми от  $\mathbf{f}(t)$ , при этом распределение вероятности для них предполагается заданным:

$$w_0(\mathbf{p}_0, \mathbf{r}_0). \quad [k1a] \quad (III.3.9)$$

На случайную силу  $\mathbf{f}(t)$  накладываются следующие условия:

- ★ (а)  $\mathbf{f}(t)$  – гауссовский случайный процесс;
- ★ (б)  $\langle \mathbf{f}(t) \rangle = 0$ ;
- ★ (в)  $\langle f_i(t_1) f_j(t_2) \rangle = a \delta_{ij} \delta(t_1 - t_2)$ .

Указанные свойства (уравнение (III.3.8—k1), начальное распределение (III.3.9—k1a), условия (а), (б), (в), свойство независимости  $\mathbf{f}$  от начальных данных) позволяют рассчитывать средние значения любых комбинаций координат и импульсов в произвольные моменты времени. Действительно,  $\mathbf{p}(t)$  и  $\mathbf{r}(t)$  можно выразить через начальные данные и  $\mathbf{f}(t')$ ; средние же значения от комбинаций начальных данных и  $\mathbf{f}$  вычисляются, исходя из свойств независимости (а), (б), (в) и начальных условий (III.3.9—k1a).



### 3.2 Задача о свободной броуновской частице

В качестве простейшего примера <sup>49</sup> рассмотрим одномерную броуновскую частицу при отсутствии внешнего поля. Для простоты предположим, что начальный импульс броуновской частицы задан точно и равен  $p_0$ ; тогда постановка задачи будет следующей:

$$\frac{dp_x(t)}{dt} + \Gamma p_x(t) = f_x(t); \quad p_x|_{t=0} = p_0, \quad [k3-10] \quad (III.3.10)$$

$f_x$  — гауссовский случайный процесс,

$$\langle f_x(t) \rangle = 0, \quad \langle f_x(t_1)f_x(t_2) \rangle = a\delta(t_1 - t_2). \quad [k3-11] \quad (III.3.11)$$

• ЗАДАЧА III.21:  $zk1-8a!$  Рассчитать  $\langle p_x(t) \rangle$  и  $\langle (\Delta p_x(t))^2 \rangle$ .

□ РЕШЕНИЕ: Выразим сначала  $p_x(t)$  через начальное условие  $p_0$  и случайную силу  $f_x(t')$  на промежутке  $(0, t)$ . Будем искать решение задачи Коши (III.3.10—k3-10) в виде

$$p_x(t) = \tilde{p}(t)e^{-\Gamma t}.$$

Тогда

$$\frac{dp_x}{dt} = \frac{d}{dt}(\tilde{p}e^{-\Gamma t}) = \frac{d\tilde{p}}{dt}e^{-\Gamma t} + \tilde{p}(-\Gamma e^{-\Gamma t}).$$

Следовательно,

$$\frac{dp_x}{dt} + \Gamma p_x = \frac{d\tilde{p}}{dt}e^{-\Gamma t},$$

и задача Коши (III.3.10—k3-10) принимает вид:

$$\frac{d\tilde{p}}{dt} = e^{\Gamma t} f_x(t), \quad \tilde{p}|_{t=0} = p_0.$$

Следовательно,

$$\tilde{p}(t) = p_0 + \int_0^t dt' e^{\Gamma t'} f_x(t'),$$

и

$$p_x(t) = p_0 e^{-\Gamma t} + \int_0^t dt' e^{-\Gamma(t-t')} f_x(t'). \quad [k4] \quad (III.3.12)$$

Поскольку  $\langle f_x(t') \rangle = 0$ , среднее значение  $p_x(t)$  равно

$$\langle p_x(t) \rangle = p_0 e^{-\Gamma t};$$

отклонение же импульса от среднего значения  $\Delta p_x = p_x - \langle p_x \rangle$  равно

$$\Delta p_x(t) = \int_0^t dt' e^{-\Gamma(t-t')} f_x(t'). \quad [k3-12] \quad (III.3.13)$$

Рассчитаем дисперсию импульса. Из (III.3.13—k3-12) вытекает

$$\langle (\Delta p_x(t))^2 \rangle = \int_0^t dt'_1 e^{-\Gamma(t-t'_1)} \int_0^t dt'_2 e^{-\Gamma(t-t'_2)} \langle f_x(t'_1)f_x(t'_2) \rangle = \int_0^t dt'_1 \int_0^t dt'_2 e^{-\Gamma(t-t'_1)} e^{-\Gamma(t-t'_2)} a\delta(t'_1 - t'_2) = \int_0^t dt'_1 e^{-\Gamma(t-t'_1)} a e^{-\Gamma(t-t'_1)} = a \int_0^t dt'_1 e^{-2\Gamma(t-t'_1)}.$$

Вычисляя интеграл, получаем, что

$$\langle (\Delta p_x(t))^2 \rangle \equiv \sigma(t) = \frac{a}{2\Gamma}(1 - e^{-2\Gamma t}). \quad [k3-13] \quad (III.3.14)$$

<sup>49</sup>Более сложные примеры непосредственного решения уравнения Ланжевена приведены в [I2003](глава 4, параграф 4.2)

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: Поскольку  $f_x(t')$  — гауссовский случайный процесс, процесс  $\Delta p_x(t)$ , линейно выражающийся через  $f_x$ , также является гауссовским. В частности, случайная величина  $\Delta p_x(t)$  распределена по гауссовскому закону:

$$w\{\Delta p_x, t\} = \text{const} \exp \left\{ -\frac{(\Delta p_x)^2}{2\sigma(t)} \right\}. \quad [k3-14] \quad (III.3.15)$$

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: При  $t \gg 1/\Gamma$  среднее значение импульса броуновской частицы стремится к нулю, а дисперсия импульса выходит на константу  $\frac{a}{2\Gamma}$ . Эти результаты должны согласовываться с равновесной статистической физикой, согласно которым в равновесном состоянии, которое описывается максвелловским распределением

$$w = \text{const} \exp \left\{ -\frac{p_x^2}{2m\theta} \right\}, \quad [k3-14a] \quad (III.3.16)$$

выполнены соотношения

$$\langle p_x \rangle = 0, \quad \langle (\Delta p_x)^2 \rangle = m\theta. \quad [k3-15] \quad (III.3.17)$$

Отсюда вытекает важное соотношение, связывающее параметры неравновесной и равновесной статистической физики:

$$\frac{a}{2\Gamma} = m\theta.$$

Следовательно, формулу для корреляции случайной силы (III.3.11—k3-11) можно уточнить:

$$\langle f_x(t_1) f_x(t_2) \rangle = 2\Gamma m\theta \delta(t_1 - t_2). \quad [k3-16] \quad (III.3.18)$$

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: При  $t \gg 1/\Gamma$  распределение (III.3.15—k3-14) переходит в распределение Максвелла (III.3.16—k3-14a). Таким образом, броуновская частица с течением времени самопроизвольно достигает состояния равновесия вне зависимости от начального импульса — этот результат удалось обосновать методами неравновесной статистической физики.

**● ЗАДАЧА III.22 НА ДОМ**: zk1-9! В начальный момент времени броуновская частица находилась в точке  $x|_{t=0} = x_0$ . Рассчитать  $\langle x(t) \rangle$ ,  $\langle \Delta x(t) \Delta p_x(t) \rangle$ ,  $\langle (\Delta x(t))^2 \rangle$ .

**▲ ОТВЕТ**:

$$\begin{aligned} \langle x(t) \rangle &= x_0 + \frac{p_0}{m} \frac{1 - e^{-\Gamma t}}{\Gamma}; & \langle \Delta x(t) \Delta p_x(t) \rangle &= \int_0^t dt' \left( \frac{1 - e^{-\Gamma(t-t')}}{\Gamma m} \right) e^{-\Gamma(t-t')} 2\Gamma m\theta = \frac{\theta}{\Gamma} (1 - e^{-\Gamma t})^2; \\ \langle (\Delta x(t))^2 \rangle &= \int_0^t \left( \frac{1 - e^{-\Gamma(t-t')}}{\Gamma m} \right)^2 2\Gamma m\theta = 2 \frac{\theta}{\Gamma m} \left( t - 2 \frac{1 - e^{-\Gamma t}}{\Gamma} + \frac{1 - e^{-2\Gamma t}}{2\Gamma} \right). \end{aligned}$$

□ УКАЗАНИЕ К РЕШЕНИЮ : Покажите, что

$$x(t) = x_0 + \frac{p_0}{m} \frac{1 - e^{-\Gamma t}}{\Gamma} + \int_0^t dt' \frac{1 - e^{-\Gamma(t-t')}}{\Gamma m} f_x(t'),$$

получите формулу для  $\langle x(t) \rangle$  и

$$\Delta x(t) = \int_0^t dt' \frac{1 - e^{-\Gamma(t-t')}}{\Gamma m} f_x(t').$$

Далее действуйте по аналогии с задачей III.21—zk1-8a.

**● ЗАДАЧА III.23 НА ДОМ**: zk1-10! Рассчитать  $\langle \Delta p_x(t) \Delta p_x(t + \Delta t) \rangle$ ,  $\Delta t > 0$ .

**▲ ОТВЕТ** :

$$\langle \Delta p_x(t) \Delta p_x(t + \Delta t) \rangle = m\theta(1 - e^{-2\Gamma t})e^{-\Gamma \Delta t}. \quad [k3 - 17] \quad (III.3.19)$$

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ** : Из формулы (III.3.19—k3-17) вытекает, что при  $t \gg 1/\Gamma$  (когда все процессы уже установились) корреляционная функция для случайного процесса  $\Delta p_x(t)$  зависит только от разности аргументов

$$\langle \Delta p_x(t_1) \Delta p_x(t_2) \rangle = m\theta e^{-\Gamma|t_1 - t_2|}. \quad [k3 - 18] \quad (III.3.20)$$

Ввиду гауссовости отсюда вытекает, что случайный процесс  $\Delta p_x(t)$  в приближении (III.3.20—k3-18) является стационарным.

### 3.3 "Гидродинамическое" уравнение Ланжевена

#### 3.3.1 Постановка задачи в "гидродинамическом приближении"

Систему уравнений (III.3.8—k1) можно записать в виде одного уравнения:

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}(t)}{dt^2} + m\Gamma \frac{d\mathbf{r}(t)}{dt} + \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}}(\mathbf{r}(t)) = \mathbf{f}(t). \quad [ik1] \quad (III.3.21)$$

Оказывается, что при определенных условиях можно пренебречь слагаемым с  $m \frac{d^2 \mathbf{r}(t)}{dt^2}$ . Такое приближение возможно, если в некоторой системе единиц масса частицы мала, а коэффициент вязкого трения  $\Gamma m = \gamma$  не мал. Физически это означает, что равновесная скорость броуновской частицы устанавливается очень быстро, за время, много меньшее характерного времени изменения внешней силы. В этом случае можно считать, что скорость броуновской частицы однозначно определяется силой, действующей на нее в данный момент времени:

$$\frac{d\mathbf{r}(t)}{dt} \simeq \frac{1}{\gamma}(\mathbf{f}(t) - \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}}(\mathbf{r}(t))). \quad [ma10] \quad (III.3.22)$$

Отметим, что математически строгое обоснование перехода от уравнения (III.3.21—ik1) к (III.3.22—ma10) является интересной нетривиальной задачей.

При использовании уравнения (III.3.22—ma10) постановка задачи видоизменяется следующим образом. По-прежнему начальные данные предполагаются независимыми от  $\mathbf{f}$ ; на  $\mathbf{f}$  накладываются те же граничные условия:

- ★ (а)  $\mathbf{f}(t)$  – гауссовский случайный процесс;
- ★ (б)  $\langle \mathbf{f}(t) \rangle = 0$ ;
- ★ (в)  $\langle f_i(t_1) f_j(t_2) \rangle = 2\gamma\theta\delta_{ij}\delta(t_1 - t_2)$ ;

однако начальное распределение вероятности задается только для координаты броуновской частицы:  $w_0(\mathbf{r}_0)$ .

#### 3.3.2 Свободная броуновская частица в гидродинамическом приближении

Рассмотрим задачу Коши для свободной броуновской частицы, находящейся при  $t = 0$  в точке  $x_0$ , в гидродинамическом приближении:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{1}{\gamma} f_x, \quad x|_{t=0} = x_0. \quad [ai2] \quad (III.3.23)$$

**● ЗАДАЧА III.24** : zk1-11! Рассчитать  $\langle x(t) \rangle$  и  $\langle (\Delta x(t))^2 \rangle$ .

□ РЕШЕНИЕ : Из (III.3.23—ai2) вытекает, что

$$x(t) = x_0 + \frac{1}{\gamma} \int_0^t dt' f_x(t').$$

Следовательно,  $\langle x(t) \rangle = x_0$ , а отклонение частицы от начального положения

$$\Delta x(t) = x(t) - x_0 = \frac{1}{\gamma} \int_0^t dt' f_x(t'). \quad [k3-19] \quad (III.3.24)$$

Дисперсия рассчитывается по аналогии с задачей III.21—zk1-8a:

$$\langle (\Delta x(t))^2 \rangle = \frac{1}{\gamma^2} \int_0^t dt' \int_0^t dt'' \langle f_x(t') f_x(t'') \rangle = \frac{1}{\gamma^2} \int_0^t dt' \int_0^t dt'' 2\gamma\theta\delta(t' - t'') = \frac{2\theta}{\gamma} \int_0^t dt' = \frac{2\theta}{\gamma} t. \quad [ai3] \quad (III.3.25)$$

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: Из формулы (III.3.24—k3-19) вытекает, что случайный процесс  $\Delta x(t)$ , линейно выражающийся через гауссовский случайный процесс  $f_x(t')$ , также является гауссовским. Следовательно, случайная величина  $\Delta x(t)$  распределена по гауссовскому закону:

$$w(\Delta x, t) = \text{const} \exp\left[-\frac{(\Delta x)^2}{2 \cdot \frac{2\theta}{\gamma} t}\right]. \quad [ai4] \quad (III.3.26)$$

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: Одно из возражений против теории броуновского движения заключалось в следующем. Как оказалось, наблюдаемая на опыте скорость броуновской частицы на три порядка меньше скорости теплового движения  $\sqrt{\theta/m}$ . Формула Эйнштейна (III.3.25—ai3) позволила разрешить данное противоречие. Действительно, измерения всегда проводятся за конечный промежуток времени (например, 0.1с), за который броуновская частица успеет много раз поменять направление своего движения; средняя скорость за этот период (именно она и измеряется!) будет поэтому много меньше тепловой скорости. С помощью формулы Эйнштейна данный эффект можно оценить количественно. Действительно, за время  $t$  частица сместится на расстояние порядка  $\sqrt{\frac{\theta}{\gamma} t}$ , и ее средняя скорость будет равна

$$u_{\text{эксн}} \sim \sqrt{\frac{\theta}{\gamma t}}.$$

Это значение отличается от характерной скорости теплового движения броуновской частицы

$$\frac{u_{\text{эксн}}}{u_{\text{теор}}} \sim \frac{\sqrt{m}}{\sqrt{\gamma t}} = \frac{1}{\sqrt{\Gamma t}} \quad [ai4a] \quad (III.3.27)$$

раз. В частности, если  $1/\Gamma \sim 10^{-7}$ с (для частицы в жидкости), это отношение как раз и оказывается порядка  $10^{-3}$ . Отметим, что формула (III.3.27—ai4a) справедлива, если только применимо гидродинамическое приближение, то есть при  $\Gamma t \gg 1$ .

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: Используя формулу Эйнштейна, можно исследовать условия применимости гидродинамического приближения для частицы в потенциале.<sup>50</sup> Предположим, что характерное значение  $U$  порядка  $\theta$  (иначе в равновесном случае отношение  $U/\theta$  будет очень большой или очень малой величиной), а характерный пространственный масштаб потенциала порядка  $L$ , то есть

$$U(x) = \theta u(x/L),$$

где  $u(\xi)$  — безразмерная функция порядка единицы. Тогда гидродинамическое приближение можно применять, если время установления скорости броуновской частицы  $1/\Gamma$  много меньше характерного временного масштаба гидродинамического уравнения  $\tau_{\text{гидр}}$ , который можно оценить как время, за которое броуновская частица смещается на расстояние порядка  $L$ . Из формулы Эйнштейна (III.3.25—ai3)

$$L^2 \sim 2 \frac{\theta}{\gamma} \tau_{\text{гидр}};$$

<sup>50</sup>Подробнее об условиях применимости см. [I2003](глава 4, параграф 4.2, пункт 3)

условия же применимости гидродинамического приближения  $\tau_{\text{гидр}} \gg 1/\Gamma$  имеет вид

$$\frac{L^2}{\theta/\gamma} \gg \frac{1}{\gamma/m}. \quad [k3-20] \quad (III.3.28)$$

### 3.3.3 Другие примеры

Используя гидродинамическое приближение, рассмотрим броуновскую частицу в поле гармонического осциллятора  $U(x) = \frac{m\omega_0^2 x^2}{2}$ , находящуюся при  $t=0$  в точке  $x|_{t=0} = x_0$ . Задача Коши для нее имеет вид

$$\frac{dx}{dt} = \frac{1}{\gamma}(f_x - m\omega_0^2 x), \quad x|_{t=0} = x_0. \quad [k3-21] \quad (III.3.29)$$

**• ЗАДАЧА III.25 НА ДОМ:** *zk1-12! Рассчитать  $\langle x(t) \rangle$  и  $\langle \Delta x(t)\Delta x(t+\Delta t) \rangle$  для броуновской частицы в поле гармонического осциллятора в гидродинамическом приближении. Показать, что  $\Delta x(t)$  — гауссовский случайный процесс. Получить условие применимости гидродинамического приближения для гармонического осциллятора.*

**▲ ОТВЕТ:** Средние:

$$\langle x(t) \rangle = x_0 e^{-\frac{m\omega_0^2}{\gamma}t}, \quad \langle \Delta x(t)\Delta x(t+\Delta t) \rangle = \frac{\theta}{m\omega_0^2}(1 - e^{-2\frac{m\omega_0^2}{\gamma}t})e^{-\frac{m\omega_0^2}{\gamma}\Delta t}.$$

условие применимости:

$$\Gamma \gg \omega_0.$$

□ **УКАЗАНИЕ К РЕШЕНИЮ:** С точностью до переобозначений задача аналогична III.21—zk1-8a. Условие применимости получается следующим образом: потенциал  $U$  становится порядка  $\theta$  при  $x \sim \sqrt{\frac{\theta}{m\omega_0^2}}$ ; именно таким и является характерный пространственный масштаб  $L$ . Подставляя это значение в (III.3.28—k3-20), получите ответ.

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ:** При  $t \rightarrow \infty$  распределение вероятности для  $\Delta x(t)$  переходит в распределение Больцмана

$$w\{\Delta x\} = \text{const} \exp \left\{ -\frac{(\Delta x)^2}{2\frac{\theta}{m\omega_0^2}} \right\}.$$

Таким образом, броуновская частица с течением времени самопроизвольно достигает равновесного состояния. На больших временах случайный процесс  $\Delta x(t)$  можно считать стационарным; его корреляционная функция

$$\langle \Delta x(t_1)\Delta x(t_2) \rangle = \frac{\theta}{m\omega_0^2} e^{-\frac{m\omega_0^2}{\gamma}|t_1-t_2|}. \quad [k3-21a] \quad (III.3.30)$$

**• ЗАДАЧА III.26 НА ДОМ:** *zk1-13! Свободная броуновская частица начала растворяться, в результате чего коэффициент вязкого трения  $\gamma$  стал зависеть от времени. Найти  $\langle x(t) \rangle$ ,  $\langle (\Delta x(t))^2 \rangle$ , если  $x|_{t=0} = x_0$ .*

**▲ ОТВЕТ:**

$$\langle x(t) \rangle = x_0, \quad \langle (\Delta x(t))^2 \rangle = 2\theta \int_0^t \frac{dt'}{\gamma(t')}.$$

□ **УКАЗАНИЕ К РЕШЕНИЮ:** Данная задача аналогична задаче III.24—zk1-11; надо только учесть, что

$$\langle f_x(t_1)f_x(t_2) \rangle = 2\gamma(t_1)\theta\delta(t_1-t_2).$$

### 3.4 Теория тепловых шумов в электрических цепях по Найквисту как аналог теории броуновского движения

Методы, использованные в теории броуновского движения макроскопической частицы в газе, могут быть использованы и для исследования тепловых шумов в электрических цепях. В теории тепловых шумов по Найквисту делаются следующие основные предположения:

- ★ на каждом резисторе независимо от других резисторов "наводится" случайная ЭДС тепловых шумов; на конденсаторах и катушках индуктивности никаких случайных ЭДС не наводится;
- ★ ЭДС тепловых шумов, наводящаяся на резисторе, является гауссовским случайным процессом с нулевым средним  $\langle \mathcal{E}(t) \rangle = 0$  и дельта-образной корреляцией

$$\langle \mathcal{E}(t_1) \mathcal{E}(t_2) \rangle = a \delta(t_1 - t_2); \quad [k3 - 22] \quad (III.3.31)$$

- ★ для электрических цепей можно записывать обычные правила Кирхгофа, но с учетом случайной ЭДС;
- ★ начальные условия независимы от случайной ЭДС.

Теория тепловых шумов по Найквисту во многом аналогична теории броуновского движения по Ленжевену. В качестве примера <sup>51</sup> рассмотрим электрическую  $RC$ -цепь (см. рис. III.6—fg3-1), для которой можно записать обычный закон Ома

$$R \frac{dQ}{dt} + \frac{Q}{C} = \mathcal{E}(t). \quad [k3 - 23] \quad (III.3.32)$$

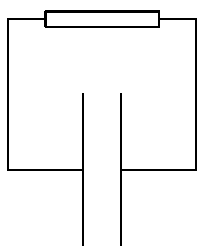


Рисунок III.6: fg3-1 ! Электрическая цепь, состоящая из резистора сопротивлением  $R$  и конденсатора емкостью  $C$ . На резисторе  $R$  наводится случайная ЭДС.

Пусть начальный заряд на конденсаторе  $Q|_{t=0} = Q_0$  задан точно.

● **ЗАДАЧА III.27**:  $zk1-14!$  Рассчитать  $\langle Q(t) \rangle$ ,  $\langle (\Delta Q(t))^2 \rangle$ .

□ **РЕШЕНИЕ** : Решение уравнения (III.3.32—k3-23) записывается по аналогии с решением уравнения для импульса свободной броуновской частицы:

$$Q(t) = Q_0 e^{-\frac{t}{RC}} + \int_0^t dt' e^{-\frac{t-t'}{RC}} \frac{\mathcal{E}(t')}{R}.$$

Тогда

$$\langle Q(t) \rangle = Q_0 e^{-\frac{t}{RC}}, \quad \Delta Q(t) = \int_0^t dt' e^{-\frac{t-t'}{RC}} \frac{\mathcal{E}(t')}{R};$$

отсюда

$$\begin{aligned} \langle (\Delta Q(t))^2 \rangle &= \int_0^t dt' \int_0^t dt'' e^{-\frac{t-t'}{RC}} e^{-\frac{t-t''}{RC}} \frac{1}{R^2} \langle \mathcal{E}(t') \mathcal{E}(t'') \rangle = \int_0^t dt' \int_0^t dt'' e^{-\frac{t-t'}{RC}} e^{-\frac{t-t''}{RC}} \frac{1}{R^2} a \delta(t' - t'') = \\ &= \frac{a}{R^2} \int_0^t dt' e^{-2\frac{t-t'}{RC}} = \frac{a}{R^2} \frac{RC}{2} (1 - e^{-\frac{2t}{RC}}). \end{aligned}$$

<sup>51</sup>Более сложные примеры рассмотрены в [I2003] (глава 4, параграф 4.2)

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: При  $t \gg RC$  методами неравновесной статистической физики получаем, что

$$\langle Q \rangle \simeq 0, \quad \langle (\Delta Q)^2 \rangle \simeq \frac{aC}{2R}.$$

В то же время, равновесное состояние конденсатора при температуре  $\theta$  должно характеризоваться распределением вероятности

$$w(Q) \sim \text{const} \exp \left[ -\frac{1}{\theta} \frac{Q^2}{2C} \right].$$

Чтобы равновесная и неравновесная статистическая физика не противоречили друг другу, следует потребовать, чтобы

$$\frac{aC}{2R} = C\theta,$$

или  $a = 2R\theta$ . Тем самым удается уточнить соотношение (III.3.31—k3-22):

$$\langle \mathcal{E}(t_1)\mathcal{E}(t_2) \rangle = 2R\theta\delta(t_1 - t_2). \quad [k3 - 24] \quad (III.3.33)$$

Соотношение (III.3.33—k3-24) называется формулой Найквиста.

△ Конец семинара 21

• Возможное задание на дом: задачи III.22—zk1-9, III.23—zk1-10, III.25—zk1-12, III.26—zk1-13.

△ Начало семинара 22

### 3.5 Метод спектральных разложений

Выше мы рассматривали простейшие примеры задач теории броуновского движения, для которых уравнение Ланжевена легко решалось в явном виде. Для изучения более сложных (даже линейных) систем метод непосредственного решения уравнения Ланжевена оказывается достаточно громоздким — удобнее использовать метод спектральных разложений (преобразования Фурье), к изучению которого мы и переходим.

#### 3.5.1 Идея метода

В полном соответствии с наименованием, основная идея метода спектральных разложений заключается в разложении величин в интеграл Фурье и записи уравнений в Фурье-представлении.

В методе спектральных разложений предполагается, что все случайные процессы уже установились, стали стационарными, и их корреляционные функции зависят только от разности времен. Разложим стационарный случайный процесс  $\xi(t)$  и корреляционную функцию в интегралы Фурье:

$$\xi(t) = \int d\omega \xi\{\omega\} e^{-i\omega t}. \quad [k3 - 25] \quad (III.3.34)$$

$$\langle \xi(t_1)\xi(t_2) \rangle = F_\xi(t_1 - t_2) = \int d\omega J_\xi(\omega) e^{-i\omega(t_1 - t_2)}. \quad [k3 - 26] \quad (III.3.35)$$

Функция  $J_\xi(\omega)$  называется спектральной плотностью случайного процесса  $\xi(t)$ .

**■ ПРИМЕР**: Если  $\xi(t)$  — процесс с дельта-образной корреляционной функцией

$$\langle \xi(t_1)\xi(t_2) \rangle = a\delta(t_1 - t_2),$$

то

$$J_\xi(\omega) = \frac{a}{2\pi} = \text{const}, \quad [k3 - 26a] \quad (III.3.36)$$

так как <sup>52</sup>

$$\delta(t) = \int d\omega \frac{1}{2\pi} e^{-i\omega t}.$$

• **ЗАДАЧА III.28**: *zk1-15! Получить соотношение, связывающее преобразование Фурье от вещественного случайного процесса и его спектральную плотность:*

$$\langle \xi\{\omega\} \xi^*\{\omega'\} \rangle = J_\xi(\omega) \delta(\omega - \omega'). \quad [k3 - 27] \quad (III.3.37)$$

□ **РЕШЕНИЕ** : Поскольку  $\xi(t)$  — вещественный случайный процесс,  $\xi(t) = \xi^*(t)$ . Подставим разложение (III.3.34—k3-25) в корреляционную функцию:

$$\langle i(t_1)\xi(t_2) \rangle = \langle \xi(t_1)\xi^*(t_2) \rangle = \int d\omega_1 d\omega_2 e^{-i\omega_1 t_1} e^{i\omega_2 t_2} \langle \xi\{\omega_1\} \xi^*\{\omega_2\} \rangle. \quad [k3 - 28] \quad (III.3.38)$$

Формула (III.3.38—k3-28) совпадает с (III.3.35—k3-26), если только

$$\langle \xi\{\omega_1\} \xi^*\{\omega_2\} \rangle = J_\xi(\omega_1) \delta(\omega_1 - \omega_2).$$

Утверждение доказано.

Формула (III.3.37—k3-27) позволяет решать задачи теории броуновского движения и теории тепловых шумов в электрических цепях. Эти задачи решаются по следующему плану: <sup>53</sup>

- записываем уравнение Ланжевена, связывающее случайные процессы  $x(t)$  и  $f_x(t)$ ;
- преобразовываем его в фурье-представление и выражаем  $x\{\omega\}$  через  $f\{\omega\}$ ;
- выражаем спектральную плотность  $J_x(\omega)$  через  $J_f(\omega)$  по формуле (III.3.37—k3-27);
- зная  $J_x(\omega)$ , с помощью обратного преобразования Фурье находим  $\langle q(t_1)q(t_2) \rangle$ .

Проиллюстрируем данную общую схему на примерах.

### 3.5.2 Импульс свободной броуновской частицы

• **ЗАДАЧА III.29**: *zk1-16! Методом спектральных разложений рассчитать  $\langle p_x(t_1)p_x(t_2) \rangle$  для свободной броуновской частицы, считая, что случайный процесс  $p_x(t)$  уже стал стационарным. Корреляционную функцию для  $f_x(t)$  считать равной  $\langle f_x(t_1)f_x(t_2) \rangle = a\delta(t_1 - t_2)$  с неизвестным коэффициентом  $a$ .*

□ **РЕШЕНИЕ** : Разложим случайные процессы  $p_x(t)$  и  $f_x(t)$  в интеграл Фурье

$$p_x(t) = \int d\omega p\{\omega\} e^{-i\omega t}, \quad f_x(t) = \int d\omega f\{\omega\} e^{-i\omega t}.$$

По уравнению Ланжевена,

$$f_x = \frac{dp_x}{dt} + \Gamma p_x = \int d\omega p\{\omega\} (-i\omega) e^{-i\omega t} + \Gamma \int d\omega p\{\omega\} e^{-i\omega t} = \int d\omega p\{\omega\} (\Gamma - i\omega) e^{-i\omega t}.$$

Следовательно,

$$f\{\omega\} = (\Gamma - i\omega)p\{\omega\},$$

и

$$p\{\omega\} = \frac{1}{\Gamma - i\omega} f\{\omega\}. \quad [k3 - 28a] \quad (III.3.39)$$

<sup>52</sup>Свойства обобщенных функций и их преобразования Фурье рассмотрены в [I2003](приложение А, параграфы А.4, А.5)

<sup>53</sup>Альтернативная схема метода спектральных разложений приведена в [I2003](глава 4. параграфы 4.1 и 4.2)



Найдем связь спектральных плотностей  $J_p(\omega)$  и  $J_f(\omega)$ . С одной стороны, по определению

$$\langle p\{\omega\}p^*\{\omega'\} \rangle = J_p(\omega)\delta(\omega - \omega');$$

с другой стороны, по формуле (III.3.39—k3-28a)

$$\langle p\{\omega\}p^*\{\omega'\} \rangle = \frac{1}{\Gamma - i\omega} \frac{1}{\Gamma + i\omega'} \langle f\{\omega\}f^*\{\omega'\} \rangle = \frac{1}{\Gamma - i\omega} \frac{1}{\Gamma + i\omega'} J_f(\omega)\delta(\omega - \omega') = \frac{1}{\Gamma - i\omega} \frac{1}{\Gamma + i\omega} J_f(\omega)\delta(\omega - \omega').$$

Сравнивая эти формулы, получаем:

$$J_p(\omega) = \frac{1}{\Gamma^2 + \omega^2} J_f(\omega).$$

Учтем, что ввиду  $\langle f_x(t_1)f_x(t_2) \rangle = a\delta(t_1 - t_2)$  согласно (III.3.36—k3-26a)  $J_f(\omega) = \frac{a}{2\pi}$ , так что

$$J_p(\omega) = \frac{a}{2\pi} \frac{1}{\omega^2 + \Gamma^2}.$$

Следовательно,

$$\langle p_x(t_1)p_x(t_2) \rangle = \int d\omega J_p(\omega) e^{-i\omega(t_1-t_2)} = \int d\omega \frac{a}{2\pi} \frac{1}{(\omega - i\Gamma)(\omega + i\Gamma)} e^{-i\omega(t_1-t_2)}. \quad [k3 - 29] \quad (III.3.40)$$

Интеграл (III.3.40—k3-29) рассчитывается с помощью теории вычетов. Заметим, что при  $t_1 < t_2$  контур интегрирования можно замкнуть в верхнюю комплексную полуплоскость (там экспонента быстро убывает), а при  $t_1 > t_2$  — в нижнюю. Рассмотрим для простоты случай  $t_1 < t_2$  (рис. III.7—fg3-1a). В верхней полуплоскости подынтегральное выражение имеет одну особенность — полюс  $\omega = i\Gamma$ , поэтому контур интегрирования стягивается в бесконечно малую окружность  $C$ , обходящую полюс. Интеграл по ней считается с помощью общей формулы

$$\oint_C \frac{d\omega}{\omega - \omega_0} f(\omega) = 2\pi i f(\omega_0). \quad [k3 - 30] \quad (III.3.41)$$

Проверим формулу (III.3.41—k3-30). Контур интегрирования имеет вид  $\omega = \omega_0 + \varepsilon e^{i\varphi}$ ,  $\varphi \in (0, 2\pi)$ ,  $\varepsilon \rightarrow 0$ . Следовательно,

$$\oint_C \frac{d\omega}{\omega - \omega_0} f(\omega) = \int_0^{2\pi} \frac{\varepsilon e^{i\varphi} i d\varphi}{\varepsilon e^{i\varphi}} f(\omega_0 + \varepsilon e^{i\varphi}) \simeq i \int_0^{2\pi} d\varphi f(\omega_0) = 2\pi i f(\omega_0).$$

Интегралу (III.3.40—k3-29) относится к типу (III.3.41—k3-30) для случая

$$f(\omega) = \frac{a}{2\pi} \frac{1}{\omega + i\Gamma} e^{-i\omega(t_1-t_2)}, \quad \omega_0 = i\Gamma.$$

Следовательно, по формуле (III.3.41—k3-30)

$$\langle p_x(t_1)p_x(t_2) \rangle = 2\pi i \frac{a}{2\pi} \frac{1}{2i\Gamma} e^{\Gamma(t_1-t_2)} = \frac{a}{2\Gamma} e^{\Gamma(t_1-t_2)}, \quad t_1 < t_2.$$

Случай  $t_1 > t_2$  рассматривается по аналогии. Объединяя эти случаи, получаем:

$$\langle p_x(t_1)p_x(t_2) \rangle = \frac{a}{2\Gamma} e^{-\Gamma|t_1-t_2|}. \quad [k3 - 32] \quad (III.3.42)$$

При  $t_1 = t_2$  формулы неравновесной статистической физики должны переходить в результаты равновесной статистической физики (III.3.17—k3-15)  $\langle p_x^2 \rangle = m\theta$ ; следовательно,  $\frac{a}{2\Gamma} = m\theta$ . Воспроизводим результат (III.3.20—k3-18).

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: Используя результат (III.3.42—k3-32), можно найти среднее  $\langle x(t)p_x(t) \rangle$ . Действительно,

$$x(t) = x_0 + \int_0^t dt' \frac{p_x(t')}{m},$$

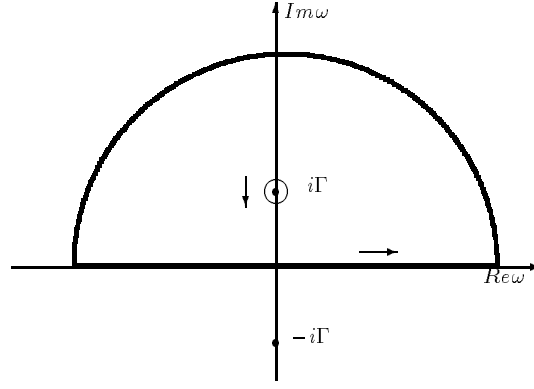
где  $x_0$  — начальная координата. Учтем, что при больших  $t$  корреляция  $\langle x_0 p_x(t) \rangle$  мала вне зависимости от начального распределения вероятности, и

$$\langle x(t)p_x(t) \rangle \simeq \frac{1}{m} \int_0^t dt'' \langle p_x(t'')p_x(t) \rangle = \theta \int_0^t dt' e^{\Gamma(t'-t)} \simeq \theta \int_{-\infty}^t dt' e^{\Gamma(t'-t)} = \frac{\theta}{\Gamma}.$$

Далее, поскольку  $\langle x^2(t) \rangle$  удовлетворяет уравнению

$$\frac{d}{dt} \langle x^2(t) \rangle = 2 \langle x(t)\dot{x}(t) \rangle = 2 \langle x(t) \frac{p_x(t)}{m} \rangle = 2 \frac{\theta}{\Gamma m},$$

$\langle x^2(t) \rangle$  линейно зависит от времени, что подтверждает формулу Эйнштейна.

Рисунок III.7: fg3-1a ! Так можно деформировать контур интегрирования при  $t_1 < t_2$ .

### 3.5.3 Гармонический осциллятор (без использования гидродинамического приближения)

• **ЗАДАЧА III.30**: *zk1-17! Методом спектральных разложений рассчитать спектральную плотность  $J_x(\omega)$  для координаты броуновской частицы  $x(t)$ , движущейся в потенциале гармонического осциллятора  $U = \frac{m\omega_0^2 x^2}{2}$  (без использования гидродинамического приближения).*

□ **РЕШЕНИЕ** : Разложим случайные процессы  $x(t)$  и  $f_x(t)$  в интегралы Фурье:

$$x(t) = \int d\omega x\{\omega\} e^{-i\omega t}, \quad f_x(t) = \int d\omega f\{\omega\} e^{-i\omega t}.$$

Из уравнения Ланжевена получим:

$$f_x(t) = m \frac{d^2}{dt^2} x(t) + m\Gamma \frac{d}{dt} x(t) + m\omega_0^2 x(t) = \int d\omega x\{\omega\} (m(-i\omega)^2 + m\Gamma(-i\omega) + m\omega_0^2) e^{-i\omega t}.$$

Следовательно,

$$f\{\omega\} = mx\{\omega\} (-\omega^2 - i\omega\Gamma + \omega_0^2),$$

и

$$x\{\omega\} = \alpha(\omega) f\{\omega\}, \quad [k3-33] \quad (III.3.43)$$

где  $\alpha(\omega)$  — числовая функция

$$\alpha(\omega) = \frac{1}{m(-\omega^2 - i\omega\Gamma + \omega_0^2)} = -\frac{1}{m(\omega + i\lambda_+)(\omega + i\lambda_-)}, \quad [k3-33a] \quad (III.3.44)$$

где

$$\lambda_{\pm} = \frac{\Gamma \pm \sqrt{\Gamma^2 - 4\omega_0^2}}{2}. \quad [k3-33b] \quad (III.3.45)$$

Найдем связь спектральных плотностей  $J_x(\omega)$  и  $J_f(\omega)$ . С одной стороны,

$$\langle x\{\omega\} x^*\{\omega'\} \rangle = J_x(\omega) \delta(\omega - \omega').$$

С другой стороны,

$$\langle x\{\omega\} x^*\{\omega'\} \rangle = \alpha(\omega) \alpha^*(\omega') \langle f\{\omega\} f^*\{\omega'\} \rangle = \alpha(\omega) \alpha^*(\omega') J_f(\omega) \delta(\omega - \omega') = |\alpha(\omega)|^2 J_f(\omega) \delta(\omega - \omega').$$

Следовательно,

$$J_x(\omega) = J_f(\omega) |\alpha(\omega)|^2 = \frac{\Gamma m \theta}{\pi} |\alpha(\omega)|^2. \quad [k3-34] \quad (III.3.46)$$

Здесь учтено, что  $J_f(\omega) = \frac{a}{2\pi} = \frac{\Gamma m \theta}{\pi}$ .

▲ ЗАМЕЧАНИЕ : Формулу (III.3.46—k3-34) можно также записать в виде

$$J_x(\omega) = \frac{\theta}{2\pi i \omega} (\alpha(\omega) - \alpha^*(\omega)). \quad [k3-35] \quad (III.3.47)$$

Соотношение (III.3.47—k3-35) является одной из записей флуктуационно - диссипационной теоремы.

● ЗАДАЧА III.31 : zk1-18! Рассчитать  $\langle x(t_1)x(t_2) \rangle$  и  $\langle \dot{x}(t_1)\dot{x}(t_2) \rangle$  для броуновской частицы в осцилляторном потенциале.

□ РЕШЕНИЕ : По формулам обратного преобразования Фурье

$$\langle x(t_1)x(t_2) \rangle = \int d\omega J_x(\omega) e^{-i\omega(t_1-t_2)} = \int d\omega \frac{\Gamma m \theta}{\pi} |\alpha(\omega)|^2 e^{-i\omega(t_1-t_2)} = \int d\omega \frac{\Gamma \theta}{m\pi} \frac{e^{-i\omega(t_1-t_2)}}{(\omega+i\lambda_+)(\omega+i\lambda_-)(\omega-i\lambda_+)(\omega-i\lambda_-)}. \quad [k3-35a] \quad (III.3.48)$$

Этот интеграл берется с помощью теории вычетов. Как и в случае свободной частицы, надо рассмотреть случаи  $t_1 < t_2$  и  $t_1 > t_2$ . Для определенности исследуем первый случай. Контур интегрирования можно замкнуть в верхнюю комплексную полуплоскость и стянуть в две бесконечно малые окружности, обходящие полюса  $i\lambda_+$  и  $i\lambda_-$  (рис. III.8—fg3-1c). По формуле (III.3.41—k3-30) рассчитаем интеграл по каждой из окружностей:

$$\langle x(t_1)x(t_2) \rangle = 2\pi i \frac{\Gamma \theta}{m\pi} \frac{1}{2i\lambda_+(i\lambda_+ + i\lambda_-)(i\lambda_+ - i\lambda_-)} e^{\lambda_+(t_1-t_2)} + 2\pi i \frac{\Gamma \theta}{m\pi} \frac{1}{2i\lambda_-(i\lambda_+ + i\lambda_-)(i\lambda_- - i\lambda_+)} e^{\lambda_-(t_1-t_2)}$$

С учетом случая  $t_1 > t_2$  получим

$$\langle x(t_1)x(t_2) \rangle = \frac{\Gamma \theta}{m} \left[ -\frac{1}{\lambda_+(\lambda_+^2 - \lambda_-^2)} e^{-\lambda_+|t_1-t_2|} + \frac{1}{\lambda_-(\lambda_+^2 - \lambda_-^2)} e^{-\lambda_-|t_1-t_2|} \right] \quad [k3-36] \quad (III.3.49)$$

Дифференцируя формулу (III.3.49—k3-36) по  $t_1$  и  $t_2$ , получаем:

$$\langle \dot{x}(t_1)\dot{x}(t_2) \rangle = \frac{\Gamma \theta}{m} \left[ \frac{\lambda_+}{(\lambda_+^2 - \lambda_-^2)} e^{-\lambda_+|t_1-t_2|} - \frac{\lambda_-}{\lambda_+^2 - \lambda_-^2} e^{-\lambda_-|t_1-t_2|} \right] \quad [k3-37] \quad (III.3.50)$$

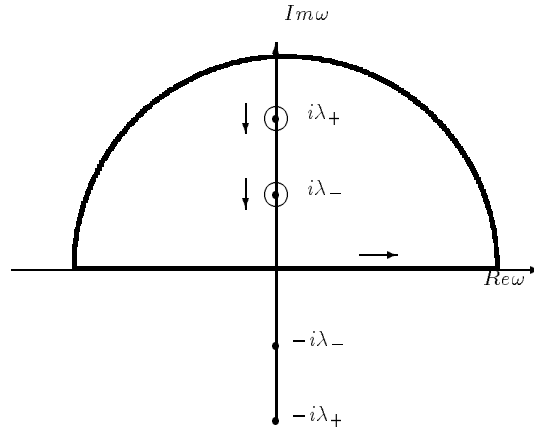


Рисунок III.8: fg3-1c ! Контур интегрирования.

▲ ЗАМЕЧАНИЕ : При  $t_1 = t_2$  результаты задачи III.31—zk1-18 переходят в результаты равновесной статистической физики:

$$\begin{aligned} \langle x(t_1)x(t_2) \rangle &= \frac{\Gamma \theta}{m} \frac{\lambda_+ - \lambda_-}{\lambda_+ \lambda_- (\lambda_+^2 - \lambda_-^2)} = \frac{\Gamma \theta}{m \lambda_- \lambda_+ (\lambda_+ + \lambda_-)} = \frac{\theta}{m \omega_0^2}; \\ \langle \dot{x}(t_1)\dot{x}(t_2) \rangle &= \frac{\Gamma \theta}{m} \frac{\lambda_+ - \lambda_-}{\lambda_+^2 - \lambda_-^2} = \frac{\Gamma \theta}{m (\lambda_+ - \lambda_-)} = \frac{\theta}{m}. \end{aligned}$$

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: В случае  $\omega \ll \Gamma$  результат для корреляционной функции для  $x$  переходит в аналогичный результат гидродинамического приближения. Действительно, в этом случае  $\lambda_+ \gg \lambda_-$ , следовательно, первой экспонентой в формуле (III.3.49—k3-36) можно пренебречь:

$$\langle x(t_1)x(t_2) \rangle \simeq \frac{\Gamma\theta}{m} \frac{1}{\lambda_- \lambda_+^2} e^{-\lambda_-|t_1-t_2|} \quad [k3-36c] \quad (III.3.51)$$

Поскольку  $\lambda_+ \simeq \Gamma$ ,  $\lambda_- \simeq \omega_0^2/\Gamma$ , соотношение (III.3.51—k3-36c) совпадает с (III.3.30—k3-21a).

### 3.5.4 Электрическая $LRC$ -цепь

**● ЗАДАЧА III.32**: zk1-19! Методом спектральных разложений рассчитать  $\langle Q(t_1)Q(t_2) \rangle$  для электрической  $LRC$ -цепи. Считать, что для ЭДС тепловых шумов на сопротивлении  $R$  справедлива формула Найквиста (III.3.33—k3-24).

**▲ ОТВЕТ**:

$$\langle Q(t_1)Q(t_2) \rangle = \frac{R\theta}{L^2} \frac{1}{\lambda_+^2 - \lambda_-^2} \left[ \frac{1}{\lambda_-} e^{-\lambda_-|t_1-t_2|} - \frac{1}{\lambda_+} e^{-\lambda_+|t_1-t_2|} \right],$$

где

$$\lambda_{\pm} = \frac{R}{2L} \pm \sqrt{\left(\frac{R}{2L}\right)^2 - \frac{1}{LC}}.$$

□ УКАЗАНИЕ К РЕШЕНИЮ : Для данной цепи закон Ома имеет вид

$$L\ddot{Q} + R\dot{Q} + \frac{Q}{C} = \mathcal{E}.$$

Далее решение аналогично задачам III.30—zk1-17 и III.31—zk1-18.

## 3.6 Броуновское движение в многомерных системах

Выше мы рассматривали броуновское движение в одномерных системах и тепловые шумы в простейших электрических цепях. Поучительно аналогичными методами исследовать более сложные линейные системы с  $n$  степенями свободы.<sup>54</sup> Пусть  $q_1, \dots, q_n$  — набор обобщенных координат, характеризующих систему,  $-A_{ij}q_j$  — возвращающая сила, действующая на броуновскую частицу (по повторяющимся индексам подразумевается суммирование),  $-\Gamma_{ij}\dot{q}_j$  — сила вязкого трения, действующая на  $i$ -ю частицу,  $f_i(t)$  — случайная сила, которую будем предполагать гауссовским случайным процессом с корреляционной функцией

$$\langle f_i(t_1)f_j(t_2) \rangle = M_{ij}\delta(t_1 - t_2). \quad [mn0] \quad (III.3.52)$$

Уравнение движения системы запишется в виде

$$\ddot{q}_i + \Gamma_{ij}\dot{q}_j + A_{ij}q_j = f_i(t). \quad [mn1] \quad (III.3.53)$$

Будем предполагать, что матрицы  $M_{ij}$  и  $\Gamma_{ij}$  связаны соотношением, аналогичным одномерному случаю:

$$M_{ij} = 2\Gamma_{ij}\theta;$$

$\Gamma_{ij}$  и  $A_{ij}$  предполагаются симметричными положительно определенными матрицами. Для простоты будем считать массы всех частиц одинаковыми и работать в системе единиц, где она равна единице.

<sup>54</sup>Весьма нетривиальными являются задачи для систем с бесконечным числом степеней свободы (сопротивление, подключенное к длинной линии; броуновская частица, взаимодействующая с упругим стержнем). Некоторые из них рассмотрены в [I2003](глава 4, параграф 4.2)

• ЗАДАЧА III.33: *Методом спектральных разложений рассчитать  $\langle q_i(t_1)q_j(t_2) \rangle$ .*

□ РЕШЕНИЕ : Предположим, что случайный процесс  $q_i(t)$  уже стал стационарным. Разложим  $q_i(t)$  и  $f_i(t)$  в интегралы Фурье:

$$-\omega^2 q_i\{\omega\} - i\omega\Gamma_{ij}q_j\{\omega\} + A_{ij}q_j\{\omega\} = f_i\{\omega\}.$$

Отсюда

$$q_i\{\omega\} = \left[ \frac{1}{-\omega^2 - i\omega\Gamma + A} \right]_{ij} f_j\{\omega\}.$$

Вводя обозначение

$$\alpha_{ij}(\omega) = \left[ \frac{1}{-\omega^2 - i\omega\Gamma + A} \right]_{ij},$$

запишем

$$q_i(\omega) = \alpha_{ij}(\omega) f_j(\omega). \quad [mn1a] \quad (III.3.54)$$

Соотношение (III.3.54—mn1a) описывает отклик системы на внешнее возмущение в фурье-представлении.

Для случайных процессов  $f_i(t)$  и  $q_i(t)$  введем временные корреляционные функции

$$\mathcal{F}_{ij}^f(t_1 - t_2) = \langle f_i(t_1)f_j(t_2) \rangle; \quad \mathcal{F}_{ij}^q(t_1 - t_2) = \langle q_i(t_1)q_j(t_2) \rangle$$

и спектральные плотности из разложения в интеграл Фурье

$$\mathcal{F}_{ij}^f(t_1 - t_2) = \int d\omega J_{ij}^f(\omega) e^{-i\omega(t_1-t_2)}; \quad \mathcal{F}_{ij}^q(t_1 - t_2) = \int d\omega J_{ij}^q(\omega) e^{-i\omega(t_1-t_2)}.$$

Тогда

$$J_{ij}^f(\omega) = \frac{1}{2\pi} M_{ij} = \frac{1}{\pi} \Gamma_{ij} \theta.$$

Запишем спектральную форму условия стационарности:

$$\begin{aligned} \langle f_i(\omega) f_j^*(\omega') \rangle &= J_{ij}^f(\omega) \delta(\omega - \omega'); \\ \langle q_i(\omega) q_j^*(\omega') \rangle &= J_{ij}^q(\omega) \delta(\omega - \omega') \end{aligned} \quad [mn2] \quad (III.3.55)$$

и установим связь  $J^q$  и  $J^f$ . Из (III.3.54—mn1a) получим:

$$\langle q_i(\omega) q_j^*(\omega') \rangle = \alpha_{is}(\omega) \alpha_{jp}^*(\omega') \langle f_s(\omega) f_p^*(\omega') \rangle = J_{sp}^f(\omega) \delta(\omega - \omega');$$

отсюда

$$J_{ij}^q(\omega) = \alpha_{is}(\omega) \alpha_{jp}^*(\omega) J_{sp}^f(\omega) = \frac{1}{2\pi} [\alpha(\omega) M \alpha^+(\omega)]_{ij}.$$

Учитывая, что  $M = 2\Gamma\theta$ , приведем данную формулу к виду

$$\begin{aligned} J_{ij}^q(\omega) &= \frac{1}{2\pi} \left\{ \left[ \frac{1}{-\omega^2 - i\omega\Gamma + A} \right] M \left[ \frac{1}{-\omega^2 + i\omega\Gamma + A} \right] \right\}_{ij} = \\ &= \frac{\theta}{2\pi i\omega} \left\{ \frac{1}{-\omega^2 - i\omega\Gamma + A} - \frac{1}{-\omega^2 + i\omega\Gamma + A} \right\}_{ij} = \\ &= \frac{\theta}{2\pi i\omega} [\alpha_{ij}(\omega) - \alpha_{ij}^*(\omega)]. \quad [mn3] \end{aligned} \quad (III.3.56)$$

Из формулы (III.3.56—mn3) получаем, что

$$\langle q_i(t_1)q_j(t_2) \rangle = \theta \int \frac{d\omega}{2\pi i\omega} [\alpha_{ij}(\omega) - \alpha_{ij}^*(\omega)] e^{-i\omega(t_1-t_2)}. \quad [mn4] \quad (III.3.57)$$

▲ ЗАМЕЧАНИЕ : Формула (III.3.57—mn4) носит название *флуктуационно-диссипационной теоремы*.

▲ ЗАМЕЧАНИЕ : Дифференцируя соотношение (III.3.57—mn4), установите, что

$$\langle \dot{q}_i(t_1)\dot{q}_j(t_2) \rangle = \theta \int \frac{d\omega\omega}{2\pi i} [\alpha_{ij}(\omega) - \alpha_{ij}^*(\omega)] e^{-i\omega(t_1-t_2)}. \quad [mn5] \quad (III.3.58)$$

Покажем, что при  $t_1 = t_2$  результаты неравновесной статистической физики (III.3.57—mn4) и (III.3.58—mn5) переходят в результаты равновесной статистической физики.

$$\langle q_i q_j \rangle = \theta A_{ij}^{-1}; \quad \langle \dot{q}_i \dot{q}_j \rangle = \theta \delta_{ij}. \quad [mn7] \quad (III.3.59)$$

Запишем формулы (III.3.57—mn4) и (III.3.58—mn5) неравновесной статистической физики при  $t_1 = t_2$ :

$$\langle q_i q_j \rangle = \theta \int \frac{d\omega}{2\pi i \omega} [\alpha_{ij}(\omega) - \alpha_{ij}^*(\omega)] \quad [mn8] \quad (III.3.60)$$

$$\langle \dot{q}_i \dot{q}_j \rangle = \theta \int \frac{d\omega}{2\pi i} [\alpha_{ij}(\omega) - \alpha_{ij}^*(\omega)] \quad [mn9] \quad (III.3.61)$$

Для исследования интегралов (III.3.60—mn8) и (III.3.61—mn9) полезно воспользоваться аналитическими свойствами функций  $\alpha_{ij}(\omega)$ . Прежде всего, заметим, что функция  $\alpha_{ij}(\omega)$  аналитична в области, в которой матрица

$$\alpha^{-1}(\omega) = -\omega^2 - i\omega\Gamma + A \quad [mn10] \quad (III.3.62)$$

обратима. В тех же точках  $\omega$ , в которых матрица (III.3.62—mn10) имеет нулевой детерминант (или нулевое собственное значение), матричные элементы  $\alpha_{ij}(\omega)$  могут иметь полюса конечного порядка.

• **ЗАДАЧА III.34**: *zk1-21! Показать, что матрица  $\alpha^{-1}(\omega)$  (III.3.62—mn10) может иметь нулевое собственное значение только при  $Im\omega < 0$ .*

□ **РЕШЕНИЕ** : Пусть для некоторого вектора  $(\zeta_1, \dots, \zeta_n)$

$$(-\omega^2 - i\omega\Gamma + A)_{ij} \zeta_j = 0. \quad [mn11] \quad (III.3.63)$$

Рассмотрим сопряженное равенство

$$(-\omega^{*2} + i\omega^*\Gamma + A)_{ji} \zeta_i^* = 0. \quad [mn12] \quad (III.3.64)$$

в котором учтено, что матрицы  $\Gamma_{ij}$  и  $A_{ij}$  симметричны. Домножая (III.3.63—mn11) на  $\zeta_i^*$ , (III.3.64—mn12) на  $\zeta_i$ , вычитая одно равенство из другого, имеем:

$$\zeta_i^* \zeta_i (\omega^{*2} - \omega^2) - i(\omega^* + \omega) \zeta_i^* \Gamma_{ij} \zeta_j = 0.$$

Отсюда

$$\omega - \omega^* = -i \frac{\zeta_i^* \Gamma_{ij} \zeta_j}{\zeta_i^* \zeta_i}$$

и

$$Im\omega < 0.$$

▲ **ЗАМЕЧАНИЕ** : Таким образом, установлено, что  $\det \alpha^{-1}(\omega)$  может обращаться в нуль только в нижней комплексной полуплоскости. Следовательно, функция  $\alpha_{ij}(\omega)$  аналитична в верхней полуплоскости.

Используя данный результат, можно вычислить интегралы (III.3.60—mn8) и (III.3.61—mn9) по теории вычетов.

• **ЗАДАЧА III.35**: *zk1-22! Рассчитать интегралы (III.3.60—mn8) и (III.3.61—mn9).*

□ **РЕШЕНИЕ** : Сначала исследуем поведение функции  $\alpha_{ij}(\omega)$  при  $|\omega| \rightarrow \infty$ . При таких значениях  $\omega$  можно оставить в знаменателе только слагаемое с  $\omega^2$  и записать

$$\alpha_{ij}(\omega) = \left[ \frac{1}{-\omega^2 - i\omega\Gamma + A} \right]_{ij} \simeq -\frac{1}{\omega^2} \delta_{ij}. \quad [mn13] \quad (III.3.65)$$

Рассмотрим теперь интеграл

$$I_1 = v.p. \int \frac{d\omega}{2\pi i \omega} \alpha_{ij}(\omega);$$

полюс  $\omega = 0$  обходится в смысле главного значения. Дополним контур интегрирования полуокружностью большого радиуса  $R$  в верхней комплексной полуплоскости (интеграл по ней мал, так как подынтегральное выражение убывает как  $|\omega|^{-2}$ ). Тогда ввиду аналитичности  $\alpha_{ij}(\omega)$  в верхней полуплоскости контур интегрирования можно стянуть в бесконечно малую полуокружность вокруг нуля. Вычисляя интеграл по полуокружности, получим

$$I_1 = \frac{1}{2} \alpha_{ij}(0).$$

Аналогично,

$$v.p. \int \frac{d\omega}{2\pi i \omega} \alpha_{ij}^*(\omega) = -\frac{1}{2} \alpha_{ij}^*(0).$$

Следовательно,

$$\theta \int \frac{d\omega}{2\pi i \omega} [\alpha_{ij}(\omega) - \alpha_{ij}^*(\omega)] = \frac{\theta}{2} (\alpha_{ij}(0) + \alpha_{ij}^*(0)) = \theta A_{ij}^{-1}. \quad [mn14] \quad (III.3.66)$$

Аналогичным образом рассматривается и интеграл

$$I_2 = v.p. \int \frac{d\omega \omega}{2\pi i} \alpha_{ij}(\omega).$$

При его вычислении следует учесть, что подынтегральное выражение убывает на бесконечности как  $1/|\omega|$ , однако в смысле главного значения

$$v.p. \int = \lim_{R \rightarrow \infty} \int_{-R}^R$$

интеграл определен корректно. Продеформируем контур интегрирования в полуокружность радиуса  $R$  в верхней комплексной полуплоскости, которая обходит начало координат по часовой стрелке. При больших  $R$

$$\alpha_{ij}(\omega) \sim -\frac{1}{\omega^2} \delta_{ij},$$

следовательно,

$$I_2 \simeq \int_C \frac{d\omega}{2\pi i} \left(-\frac{1}{\omega}\right) \delta_{ij} = \frac{1}{2} \delta_{ij}.$$

Аналогично,

$$v.p. \int \frac{d\omega \omega}{2\pi i} \alpha_{ij}^*(\omega) = -\frac{1}{2} \delta_{ij}$$

и

$$\theta \int \frac{d\omega \omega}{2\pi i} [\alpha_{ij}(\omega) - \alpha_{ij}^*(\omega)] = \theta \delta_{ij}.$$

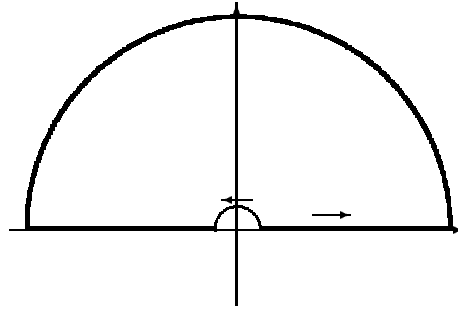


Рисунок III.9: fg3-2 ! Контур интегрирования (жирная линия) можно стянуть в малую полуокружность (тонкая линия).

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: Показано, что формулы равновесной статистической физики получаются в качестве предельного случая соотношений неравновесной статистической физики.

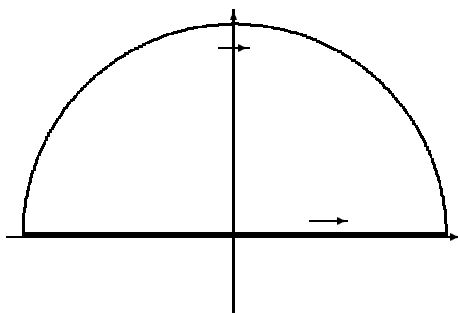


Рисунок III.10: fg3-3 ! Контур интегрирования (жирная линия) можно стянуть в бесконечно удаленную полуокружность (тонкая линия).

## §4 Марковское свойство в теории броуновского движения. Подход Фоккера-Планка

Важную роль в теории броуновского движения играет свойство марковости, которое позволяет существенно упростить описание случайных процессов, рассматриваемых в теории броуновского движения. Интуитивно свойство марковости означает, что последующая эволюция броуновской частицы зависит только от ее состояния в данный момент времени, но не от ее предыстории.

Математически свойство марковости для случайного процесса  $\mathbf{X}(t)$  записывается как предположение на  $k$ -временные распределения:

$$w_n(\mathbf{X}_0, t_0, \mathbf{X}_1, t_1, \dots, \mathbf{X}_{n-1}, t_{n-1}) = w_1(\mathbf{X}_0, t_0) P(\mathbf{X}_0, t_0 \rightarrow \mathbf{X}_1, t_1) \dots P(\mathbf{X}_{n-2}, t_{n-2} \rightarrow \mathbf{X}_{n-1}, t_{n-1}),$$

$$t_0 < t_1 < \dots < t_{n-1}.$$

Зная начальное распределение вероятности  $w_1(\mathbf{X}_0, t_0)$  и плотность вероятности перехода из начального состояния в конечное  $P(\mathbf{X}_0, t_0 \rightarrow \mathbf{X}, t)$ , можно однозначно рассчитывать любые средние значения.

### 4.1 Свойство марковости для броуновской частицы и его обоснование

#### 4.1.1 Примеры марковских случайных процессов в теории броуновского движения

Оказывается, что в теории броуновского движения случайный процесс  $\mathbf{X}(t) = (\mathbf{p}(t), \mathbf{r}(t))$  является марковским. Действительно, для  $\mathbf{p}(t), \mathbf{r}(t)$  записывались системы уравнений Ланжевена

$$\frac{d\mathbf{r}}{dt} = \frac{\mathbf{p}}{m}; \quad \frac{d\mathbf{p}}{dt} = -\frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}} - \Gamma \mathbf{p} + \mathbf{f},$$

со случайной силой  $\mathbf{f}(t)$  — гауссовским случайным процессом с корреляцией

$$\langle \mathbf{f}(t) \rangle = 0, \quad \langle f_i(t_1) f_j(t_2) \rangle = 2\Gamma m \theta \delta_{ij} \delta(t_1 - t_2).$$

Зная начальное условие  $(\mathbf{p}_0, \mathbf{r}_0)$  в момент времени  $t_0$ , путем решения уравнения Ланжевена можно однозначно рассчитать все средние, а значит, и вероятность перехода  $P(\mathbf{p}_0, \mathbf{r}_0, t_0 \rightarrow \mathbf{p}, \mathbf{r}, t)$  в состояние  $\mathbf{p}, \mathbf{r}$  в момент  $t$ , которая не будет зависеть от предыстории броуновской частицы.

В общем случае процессы  $\mathbf{p}(t)$  и  $\mathbf{r}(t)$  по отдельности нельзя считать марковскими: чтобы найти вероятность перехода, нужно знать не только начальный импульс, но и начальную координату, и наоборот. Однако, если используется гомодинамическое приближение

$$\frac{d\mathbf{r}}{dt} = \frac{1}{\gamma} \left[ -\frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{f} \right],$$



случайный процесс  $\mathbf{r}(t)$  можно считать марковским: задав начальные координаты частиц, можно рассчитывать вероятности переходов.

Далее, для свободной броуновской частицы уравнение на  $p_x(t)$

$$\frac{dp_x(t)}{dt} + \Gamma p_x(t) = f_x(t)$$

не содержит координаты  $x(t)$ . Поэтому расчет вероятностей переходов здесь не требует никакой информации о начальной координате. Следовательно, случайный процесс  $p_x(t)$  является марковским.

Для электрической  $RC$ -цепи свойство марковости выполнено для случайного процесса  $Q(t)$  — заряда на конденсаторе, для электрической  $LRC$ -цепи — для процесса  $(Q(t), I(t))$ .

Подтвердим теперь рассмотренные полунтуитивные соображения непосредственным расчетом.

#### 4.1.2 Обоснование свойства марковости

Будем для краткости обозначать величины, характеризующие состояние броуновской частицы (или электрической цепи) через  $\mathbf{X}$ . В частности, для системы, описываемой уравнением Ланжевена в фазовом пространстве,  $\mathbf{X} = (\mathbf{p}, \mathbf{r})$ , для броуновской частицы в гидродинамическом приближении  $\mathbf{X} = \mathbf{r}$ , для электрической  $LRC$ -цепи в качестве  $\mathbf{X}$  можно выбрать, например,  $(Q, I)$ , где  $Q$  — заряд на конденсаторе,  $I$  — ток в цепи.

Стохастическое уравнение эволюции для  $\mathbf{X}(t)$  (уравнение Ланжевена или его аналог) можно записать как

$$\frac{dX_i(t)}{dt} = F_i(\mathbf{X}(t), t) + \varphi_i(t), \quad [k2-2] \quad (III.4.1)$$

где  $F_i$  — внешнее детерминированное воздействие,  $\varphi_i$  — внешнее случайное воздействие, являющееся гауссовским случайным процессом с нулевым средним и дельтаобразной корреляцией

$$\langle \varphi_i(t_1) \varphi_j(t_2) \rangle = M_{ij}(t_1) \delta(t_1 - t_2). \quad [gc1] \quad (III.4.2)$$

Начальное данное  $\mathbf{X}^{(0)}$  предполагается случайной величиной, независимой от  $\varphi_i$ .

• ЗАДАЧА III.36: *zk2-2! Показать, что процесс  $\mathbf{X}(t)$  является марковским.*

□ РЕШЕНИЕ : Требуется проверить, что при  $t_1 < \dots < t_k$

$$w_k(\mathbf{X}_1, t_1, \dots, \mathbf{X}_k, t_k) = w_{k-1}(\mathbf{X}_1, t_1, \dots, \mathbf{X}_{k-1}, t_{k-1}) P(\mathbf{X}_{k-1}, t_{k-1} \rightarrow \mathbf{X}_k, t_k). \quad [k2-3] \quad (III.4.3)$$

Пусть  $A = A(\mathbf{X}(t_1), \dots, \mathbf{X}(t_k))$  — некоторая случайная величина. Тогда ее среднее значение можно рассчитать двумя способами. С одной стороны,

$$\langle A \rangle = \int d\mathbf{X}_1 \dots d\mathbf{X}_k A(\mathbf{X}_1, \dots, \mathbf{X}_k) w_k(\mathbf{X}_1, t_1, \dots, \mathbf{X}_k, t_k). \quad [k2-4] \quad (III.4.4)$$

С другой стороны, решая уравнение Ланжевена (III.4.1—k2-2), можно выразить величину  $\mathbf{X}(t_k)$  через  $\mathbf{X}(t_{k-1})$  и случайную силу  $\varphi(\cdot)$  на интервале  $(t_{k-1}, t_k)$ , то есть

$$\mathbf{X}(t_k) = \underline{\mathbf{X}}(t_k; t_{k-1}, \mathbf{X}(t_{k-1}), \varphi_{(t_{k-1}, t_k)}(\cdot)).$$

Таким образом,

$$\langle A \rangle = \langle A(\mathbf{X}(t_1), \dots, \mathbf{X}(t_{k-1}), \underline{\mathbf{X}}(t_k; t_{k-1}, \mathbf{X}(t_{k-1}), \varphi_{(t_{k-1}, t_k)}(\cdot))) \rangle. \quad [k2-5] \quad (III.4.5)$$

Установим теперь важное свойство средних значений: если случайная величина  $\Phi_-$  зависит только от  $\mathbf{X}^{(0)}$  и случайной силы  $\varphi_{(0, \tau_1)}(\cdot)$  на промежутке  $(0, \tau_1)$ , а случайная величина  $\Phi_+$  зависит только от случайной силы  $\varphi_{(\tau_1, \tau_2)}(\cdot)$  на промежутке  $(\tau_1, \tau_2)$ , то эти случайные величины не коррелируют:

$$\langle \Phi_- \Phi_+ \rangle = \langle \Phi_- \rangle \langle \Phi_+ \rangle. \quad [k2-6] \quad (III.4.6)$$

Для частного случая, когда  $\Phi_{\pm}$  — экспоненты, утверждение (III.4.6—k2-6), имеющее вид

$$\langle e^{i\beta_- \mathbf{X}_i^{(0)}} e^{i \int_0^{\tau_1} dt' \alpha_i(t') \varphi_i(t')} e^{i \int_{\tau_1}^{\tau_2} dt' \alpha_i(t') \varphi_i(t')} \rangle = \langle e^{i\beta_- \mathbf{X}_i^{(0)}} \rangle \langle e^{i \int_0^{\tau_1} dt' \alpha_i(t') \varphi_i(t')} \rangle \langle e^{i \int_{\tau_1}^{\tau_2} dt' \alpha_i(t') \varphi_i(t')} \rangle,$$

проверяется непосредственным вычислением на основе определения гауссовского случайного процесса:

$$\langle e^{i \int_0^t dt' \alpha_i(t') \varphi_i(t')} \rangle = e^{-\frac{1}{2} \int_0^t dt' \alpha_i(t') M_{ij}(t') \alpha_j(t')}.$$

В общем же случае случайные величины  $\Phi_{\pm}$  можно представить как линейные комбинации экспонент.

В частности, если  $\Phi_-$  зависит от  $\mathbf{X}(t_1), \dots, \mathbf{X}(t_{k-1})$  (эти величины выражаются через начальное условие и случайную силу на отрезке  $(0, t_{k-1})$ ), а  $\Phi_+$  — от случайной силы на промежутке  $(t_{k-1}, t_k)$ , свойство (III.4.6—k2-6) также будет справедливо, и

$$\langle \Phi_- \Phi_+ \rangle = \langle \Phi_- (\mathbf{X}(t_1), \dots, \mathbf{X}(t_{k-1})) \rangle \langle \Phi_+ \rangle = \int d\mathbf{X}_1 \dots d\mathbf{X}_{k-1} w_{k-1}(\mathbf{X}_1, t_1, \dots, \mathbf{X}_{k-1}, t_{k-1}) \Phi_- (\mathbf{X}_1, \dots, \mathbf{X}_{k-1}) \langle \Phi_+ \rangle. \quad [k2-7a] \quad (III.4.7)$$

Данное свойство может быть обобщено:

$$\langle \Phi[\mathbf{X}(t_1), \dots, \mathbf{X}(t_{k-1}), \varphi_{(t_{k-1}, t_k)}(\cdot)] \rangle = \int d\mathbf{X}_1 \dots d\mathbf{X}_{k-1} w_{k-1}(\mathbf{X}_1, t_1, \dots, \mathbf{X}_{k-1}, t_{k-1}) \langle \Phi(\mathbf{X}_1, \dots, \mathbf{X}_{k-1}, \varphi_{(t_{k-1}, t_k)}(\cdot)) \rangle \quad [k2-7] \quad (III.4.8)$$

Действительно, при  $\Phi = \Phi_+ \Phi_-$  свойство (III.4.8—k2-7) вытекает из (III.4.7—k2-7a), а в любом другом случае величину  $\Phi$  можно представить в виде линейной комбинации произведений  $\Phi_- \Phi_+$ .

Используя (III.4.8—k2-7), преобразуем (III.4.5—k2-5) к виду

$$\langle A \rangle = \langle A(\mathbf{X}(t_1), \dots, \mathbf{X}(t_{k-1}), \underline{\mathbf{X}}(t_k; t_{k-1}, \mathbf{X}(t_{k-1}), \varphi_{(t_{k-1}, t_k)}(\cdot))) \rangle = \int d\mathbf{X}_1 \dots d\mathbf{X}_{k-1} w_{k-1}(\mathbf{X}_1, t_1, \dots, \mathbf{X}_{k-1}, t_{k-1}) \langle A(\mathbf{X}_1, \dots, \mathbf{X}_{k-1}, \underline{\mathbf{X}}(t_k; t_{k-1}, \mathbf{X}_{k-1}, \varphi_{(t_{k-1}, t_k)}(\cdot))) \rangle.$$

Входящее в этот интеграл среднее значение можно выразить через вероятность перехода из начального состояния в конечное по общей формуле

$$\langle F(\underline{\mathbf{X}}(t_k; t_{k-1}, \mathbf{X}_{k-1}, \varphi_{(t_{k-1}, t_k)}(\cdot))) \rangle = \int d\mathbf{X}_k F(\mathbf{X}_k) P(\mathbf{X}_{k-1}, t_{k-1} \rightarrow \mathbf{X}_k, t_k);$$

отсюда

$$\langle A \rangle = \int d\mathbf{X}_1 \dots d\mathbf{X}_{k-1} d\mathbf{X}_k w_{k-1}(\mathbf{X}_1, t_1, \dots, \mathbf{X}_{k-1}, t_{k-1}) A(\mathbf{X}_1, \dots, \mathbf{X}_{k-1}, \mathbf{X}_k) P(\mathbf{X}_{k-1}, t_{k-1} \rightarrow \mathbf{X}_k, t_k).$$

Сравнивая этот результат с (III.4.4—k2-4), приходим к соотношению (III.4.3—k2-3).

## △ Конец семинара 22

- *Возможное задание на дом: задача III.32—zk1-19.*

## △ Начало семинара 23

### 4.2 Простейшие применения марковского свойства

Свойство марковости позволяет получить многие результаты теории броуновского движения более простым способом, не прибегая к решению уравнений и расчету средних. Рассмотрим простейшие примеры.

#### 4.2.1 Корреляционная функция для импульса свободной броуновской частицы

Согласно приведенным выше рассуждениям, импульс свободной броуновской частицы  $p_x(t)$  — это марковский случайный процесс. Покажем, как отсюда рассчитать корреляционную функцию для  $p_x(t)$ .

● **ЗАДАЧА III.37**: *zk2-10!* Известно, что средний импульс броуновской частицы, имевшей в момент времени  $t_0$  начальный импульс  $p_0$ , зависит от времени как

$$\langle p_x(t) \rangle_{p_0 t_0} = p_0 e^{-\Gamma(t_1 - t_0)}. \quad [k2-10] \quad (III.4.9)$$

Рассчитать  $\langle p_x(t_1) p_x(t_2) \rangle$ , предполагая, что случайный процесс уже стал стационарным.

□ РЕШЕНИЕ : Обозначим через  $w_2(p_1, t_1; p_2, t_2)$  плотность вероятности того, что в момент  $t_1$  импульс броуновской частицы равен  $p_1$ , а в момент  $t_2$  –  $p_2$ . Тогда

$$\langle p_x(t_1)p_x(t_2) \rangle = \int dp_1 dp_2 p_1 p_2 w_2(p_1, t_1; p_2, t_2). \quad [u1] \quad (III.4.10)$$

По свойству марковости при  $t_1 < t_2$

$$w_2(p_1, t_1; p_2, t_2) = w_1(p_1, t_1) P(p_1, t_1 \rightarrow p_2, t_2). \quad [u1a] \quad (III.4.11)$$

Отсюда для среднего (III.4.10—u1) имеем

$$\langle p_x(t_1)p_x(t_2) \rangle = \int dp_1 p_1 w_1(p_1, t_1) \int dp_2 p_2 P(p_1, t_1 \rightarrow p_2, t_2). \quad [u2] \quad (III.4.12)$$

Внутренний интеграл

$$\langle p_x(t_2) \rangle_{p_1, t_1} = \int dp_2 p_2 P(p_1, t_1 \rightarrow p_2, t_2)$$

представляет собой среднее значение импульса броуновской частицы в момент  $t_2$  при условии, что в момент  $t_1$  ее импульс равнялся  $p_1$ . Согласно (III.4.9—k2-10),

$$\langle p_x(t_2) \rangle_{p_1, t_1} = p_1 e^{-\Gamma(t_2 - t_1)}.$$

Следовательно,

$$\langle p_x(t_1)p_x(t_2) \rangle = \langle p_x^2(t_1) \rangle e^{-\Gamma(t_2 - t_1)}.$$

Если  $t_1 \gg 1/\Gamma$ , то можно считать  $\langle p_x^2(t_1) \rangle = m\theta$ . Отсюда воспроизводим известный результат

$$\langle p_x(t_1)p_x(t_2) \rangle = m\theta e^{-\Gamma|t_2 - t_1|}.$$

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ** : При решении задачи использовано соотношение (III.4.9—k2-10) для среднего, которое можно получить, решая уравнение Ланжевена. Оказывается, однако, что использовать уравнение Ланжевена вовсе не обязательно: результат (III.4.9—k2-10) вытекает из более общих соображений.

#### 4.2.2 Теорема Дуба о временной корреляционной функции стационарного марковского гауссовского случайного процесса

Обобщая приведенные выше рассуждения, докажем теорему Дуба о том, что временная корреляционная функция  $\langle p(t_1)p(t_2) \rangle$  *любого* стационарного гауссовского марковского случайного процесса  $p(t)$  имеет вид

$$\langle p(t_1)p(t_2) \rangle = A e^{-\Gamma|t_2 - t_1|}, \quad [u3] \quad (III.4.13)$$

где  $A$  и  $\Gamma$  – некоторые константы.

**● ЗАДАЧА III.38** : k2-11! Доказать теорему Дуба.

□ РЕШЕНИЕ : Воспользуемся формулой (III.4.10—u1) и марковским свойством (III.4.11—u1a) при  $t_2 > t_1$ :

$$\langle p(t_1)p(t_2) \rangle = \int dp_1 dp_2 p_1 p_2 w_2(p_1, t_1; p_2, t_2) = \int dp_1 p_1 w_1(p_1, t_1) \int dp_2 p_2 P(p_1, t_1 \rightarrow p_2, t_2). \quad [u4] \quad (III.4.14)$$

Воспользуемся теперь свойством гауссовости. Из него вытекает, что функция плотности вероятности перехода является гауссовской

$$P(p_1, t_1 \rightarrow p_2, t_2) = c_1 e^{-c_2 p_1^2 - c_3 p_1 p_2 - c_4 p_2^2},$$

где  $c_1, c_2, c_3, c_4$  – функции  $t_1$  и  $t_2$ . Ее преобразование Фурье также гауссовская функция:

$$\int dp_2 e^{i\lambda p_2} P(p_1, t_1 \rightarrow p_2, t_2) = \langle e^{i\lambda p(t_2)} \rangle_{p_1, t_1} = b_1 e^{b_2 \lambda^2 + b_3 \lambda p_1 + b_4 p_1^2},$$

где  $b_1, b_2, b_3, b_4$  - функции  $t_1$  и  $t_2$ . При  $\lambda = 0$  получим:  $1 = \langle 1 \rangle_{p_1, t_1} = b_1 e^{b_4 p_1^2}$ ; отсюда  $b_1 = 0$  и  $b_4 = 0$ . Таким образом,

$$\langle e^{i\lambda p(t_2)} \rangle_{p_1, t_1} = e^{b_2 \lambda^2 + b_3 \lambda p_1}. \quad [u5] \quad (III.4.15)$$

Разложим левую и правую часть (III.4.15—u5) по  $\lambda$ :

$$1 + i\lambda \langle p(t_2) \rangle_{p_1, t_1} + \dots = 1 + b_3 p_1 \lambda + \dots$$

Приравнивая коэффициенты при  $\lambda$ , получим, что  $\langle p(t_2) \rangle_{p_1, t_1}$  линейно зависит от  $p_1$ :

$$\langle p(t_2) \rangle_{p_1, t_1} = -ib_3 p_1,$$

или

$$\langle p(t_2) \rangle_{p_1, t_1} = p_1 \mathcal{F}(t_2, t_1), \quad [u7] \quad (III.4.16)$$

где  $\mathcal{F}$  - некоторый коэффициент. Формула (III.4.16—u7) является следствием гауссовости.

Подставляя равенство (III.4.16—u7) в (III.4.14—u4), получаем:

$$\langle p(t_1)p(t_2) \rangle = \int dp_1 p_1^2 w_1(p_1, t_1) \mathcal{F}(t_2, t_1) = \langle p^2(t_1) \rangle \mathcal{F}(t_2, t_1). \quad [u8] \quad (III.4.17)$$

Пока никакого содержательного утверждения получить не удалось. Однако, если для  $t_1 < t' < t_2$  воспользоваться уравнением Смолуховского

$$P(p_1, t_1 \rightarrow p_2, t_2) = \int P(p_1, t_1 \rightarrow p', t') P(p', t' \rightarrow p_2, t_2) dp'.$$

получится нетривиальное соотношение. Действительно, из (III.4.14—u4) получаем

$$\langle p(t_1)p(t_2) \rangle = \int dp_1 p_1 w_1(p_1, t_1) \int dp' P(p_1, t_1 \rightarrow p', t') \times \int dp_2 p_2 P(p', t' \rightarrow p_2, t_2). \quad [u9] \quad (III.4.18)$$

Вычисляя внутренние интегралы

$$\int dp_2 p_2 P(p', t' \rightarrow p_2, t_2) = p' \mathcal{F}(t_2, t'); \quad \int dp' p' P(p_1, t_1 \rightarrow p', t') = p_1 \mathcal{F}(t', t_1),$$

приведем формулу (III.4.18—u9) к виду

$$\langle p(t_1)p(t_2) \rangle = \langle p^2(t_1) \rangle \mathcal{F}(t_2, t') \mathcal{F}(t', t_1). \quad [u10] \quad (III.4.19)$$

Сравнивая (III.4.19—u10) и (III.4.17—u8), получаем нетривиальное условие на функцию  $\mathcal{F}$ :

$$\mathcal{F}(t_2, t_1) = \mathcal{F}(t_2, t') \mathcal{F}(t', t_1). \quad [u11] \quad (III.4.20)$$

Воспользуемся теперь свойством стационарности случайного процесса. Из него вытекает, что среднее значение (III.4.16—u7) зависит только от разности аргументов  $t_2 - t_1$ ; отсюда  $\mathcal{F}(t_2, t_1) = \mathcal{F}(t_2 - t_1)$ .

Из (III.4.20—u11) при  $\Delta t_2 = t_2 - t'$ ,  $\Delta t_1 = t' - t_1$  вытекает

$$\mathcal{F}(\Delta t_1 + \Delta t_2) = \mathcal{F}(\Delta t_1) \mathcal{F}(\Delta t_2). \quad [u12] \quad (III.4.21)$$

Из (III.4.21—u12) следует  $\mathcal{F}(m\Delta t) = (\mathcal{F}(\Delta t))^m$ ,  $\mathcal{F}(n^{-1}\Delta t) = (\mathcal{F}(\Delta t))^{1/n}$  и  $\mathcal{F}(\alpha\Delta t) = (\mathcal{F}(\Delta t))^\alpha$  при рациональном  $\alpha$ . Продолжим это свойство по непрерывности на все  $\alpha$ . Обозначим  $\Gamma = -\ln \mathcal{F}(\Delta t)/\Delta t$ , получим, что

$$\mathcal{F}(\tau) = e^{-\Gamma\tau}, \quad \tau > 0.$$

Поскольку для стационарного случайного процесса  $\langle p^2(t_1) \rangle = A = \text{const}$  формула (III.4.17—u8) при  $t_2 > t_1$  приводится к виду

$$\langle p(t_1)p(t_2) \rangle = A e^{-\Gamma(t_2 - t_1)}.$$

Тем самым утверждение теоремы Дуба (III.4.13—u3) проверено.

### 4.2.3 Формула Эйнштейна для смещения броуновской частицы

В теории броуновского движения важную роль играет формула Эйнштейна для смещения броуновской частицы, в соответствии с которой дисперсия координаты частицы, находившейся в точке  $x_0$  в момент  $t_0$ , пропорциональна  $t - t_0$ . Выше уже был дан вывод этой формулы, основанный на непосредственном решении уравнения Ланжевена. Оказывается однако, что эту формулу можно также получить, исходя только из свойства марковости случайного процесса  $x(t)$  (которое автоматически предполагает гидродинамическое приближение) и не используя предположений относительно случайной силы.

Обозначим искомое среднее значение через

$$\sigma(t - t_0) = \langle (x(t) - x_0)^2 \rangle_{x_0, t_0}. \quad [k2 - 11] \quad (III.4.22)$$

• ЗАДАЧА III.39: *zk2-12! Показать, что  $\sigma(\Delta t) = a\Delta t$ .*

□ РЕШЕНИЕ : По определению, среднее (III.4.22—k2-11) имеет вид

$$\sigma(t - t_0) = \int dx (x - x_0)^2 P(x_0, t_0 \rightarrow x, t). \quad [u13] \quad (III.4.23)$$

Воспользуемся уравнением Смолуховского

$$P(x_0, t_0 \rightarrow x, t) = \int dx' P(x_0, t_0 \rightarrow x', t') P(x', t' \rightarrow x, t). \quad [u14] \quad (III.4.24)$$

Подставляя (III.4.24—u14) в (III.4.23—u13), получаем

$$\sigma(t - t_0) = \int dx dx' (x - x' + x' - x_0)^2 P(x_0, t_0 \rightarrow x', t') P(x', t' \rightarrow x, t). \quad [u15] \quad (III.4.25)$$

Раскрывая скобки

$$(x - x' + x' - x_0)^2 = (x - x')^2 + (x' - x_0)^2 + 2(x - x')(x' - x_0),$$

используя свойства

$$\begin{aligned} \langle 1 \rangle_{x_0, t_0} &= \int dx' P(x_0, t_0 \rightarrow x', t') = 1; \\ \langle x' - x_0 \rangle_{x_0, t_0} &= \int dx' (x' - x_0) P(x_0, t_0 \rightarrow x', t') = 0, \end{aligned}$$

последнее из которых справедливо ввиду равновероятности смещений броуновской частицы вправо и влево, приводим (III.4.25—u15) к виду

$$\sigma(t - t_0) = \sigma(t' - t_0) + \sigma(t - t')$$

или

$$\sigma(\Delta t + \Delta t_0) = \sigma(\Delta t_0) + \sigma(\Delta t). \quad [u16] \quad (III.4.26)$$

По аналогии с предыдущей задачей, из (III.4.26—u16) вытекает, что  $\sigma(\alpha\Delta t) = \alpha\sigma(\Delta t)$  при рациональных  $\alpha$ . Продолжая это свойство по непрерывности, получим, что  $\sigma(\tau) = a\tau$ , где  $a = \sigma(\Delta t)/\Delta t$ .

### 4.3 Обоснование уравнения Фоккера-Планка в подходе Ланжевена

Как вытекает из свойства марковости, для решения любых задач теории броуновского движения о расчете средних достаточно задать начальное распределение вероятности и плотность вероятности перехода.

Одним из способов расчета плотности вероятности перехода является исследование уравнения Ланжевена. Однако это не означает, что плотность вероятности перехода нельзя рассчитать другими методами. Альтернативный подход основан на использовании уравнения Фоккера-Планка — дифференциального уравнения в частных производных для  $P(\mathbf{X}_0, t_0 \rightarrow \mathbf{X}, t) \equiv w(\mathbf{X}, t)$ , задача Коши для которого имеет вид

$$\frac{\partial w(\mathbf{X}, t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial X_i} (F_i(\mathbf{X}, t) w(\mathbf{X}, t)) + \frac{1}{2} M_{ij}(t) \frac{\partial^2 w(\mathbf{X}, t)}{\partial X_i \partial X_j}; \quad w|_{t=t_0} = \delta(\mathbf{X} - \mathbf{X}_0). \quad [k2 - 20] \quad (III.4.27)$$

Это уравнение может быть обосновано следующими способами:

★ из уравнения Ланжевена (III.4.1—k2-2) (см. ниже);

★ как предельный случай рассматриваемого в параграфе 5 уравнения Больцмана.

Таким образом, само наличие нескольких подходов к теории броуновского движения, возможность получать не противоречащие друг другу результаты разными способами еще раз подтверждает правильность каждого из подходов.

Наличие двух альтернативных подходов к теории броуновского движения обогащает не только физику, но и математику. Так, при наличии внешнего поля не решаемая точно задача о броуновской частице может быть исследована численно двумя способами: путем численного решения как уравнения Фоккера-Планка с помощью известных методов построения разностных схем, так и уравнения Ланжевена (с использованием генератора случайных чисел для силы  $\mathbf{f}(t)$ ). Таким образом, теория броуновского движения позволяет развить новый численный метод решения уравнений в частных производных, основанный на введении случайных сил.

#### 4.3.1 Вероятность перехода на малых временах

Чтобы получить уравнение Фоккера-Планка (III.4.27—k2-20) из уравнения Ланжевена (III.4.1—k2-2), на-чнем с исследования свойств средних значений на малых временных промежутках, когда внешнее детерминированное воздействие  $F_i$  и корреляционную матрицу  $M_{ij}$  можно считать постоянными:

$$\frac{dX_i}{dt} = F_i + \varphi_i(t), \quad X_i(t_0) = X_i^{(0)}; \quad [k2-21] \quad (III.4.28)$$

$$\langle \varphi_i(t_1) \varphi_j(t_2) \rangle = M_{ij} \delta(t_1 - t_2). \quad [k2-22] \quad (III.4.29)$$

Предполагается, что в начальный момент времени  $t_0$  система характеризовалась параметрами  $\mathbf{X}^{(0)}$ .

● ЗАДАЧА III.40: zk2-13! При  $t = t_0 + \Delta t$  рассчитать  $\langle X_i(t) \rangle$  и  $\langle \Delta X_i(t) \Delta X_j(t) \rangle$ .

□ РЕШЕНИЕ : Из уравнения (III.4.28—k2-21) получим:

$$X_i(t_0 + \Delta t) = X_i^{(0)} + F_i \Delta t + \int_{t_0}^{t_0 + \Delta t} dt' \varphi_i(t').$$

Следовательно, для среднего значения  $X_i$  и отклонения от среднего получаем:

$$\langle X_i(t) \rangle = X_i^{(0)} + F_i \Delta t, \quad [k2-23] \quad (III.4.30)$$

$$\Delta X_i(t) = \int_{t_0}^{t_0 + \Delta t} dt' \varphi_i(t'); \quad [k2-24] \quad (III.4.31)$$

отсюда

$$\begin{aligned} \langle \Delta X_i(t) \Delta X_j(t) \rangle &= \int_{t_0}^{t_0 + \Delta t} dt'_1 \int_{t_0}^{t_0 + \Delta t} dt'_2 \langle \varphi_i(t'_1) \varphi_j(t'_2) \rangle = M_{ij} \int_{t_0}^{t_0 + \Delta t} dt'_1 \int_{t_0}^{t_0 + \Delta t} dt'_2 \delta(t'_1 - t'_2) \\ &= M_{ij} \int_{t_0}^{t_0 + \Delta t} dt'_1 = M_{ij} \Delta t. \end{aligned} \quad [k2-25] \quad (III.4.32)$$

▲ ЗАМЕЧАНИЕ : Поскольку  $\Delta X_i(t)$  линейно выражается через гауссовский случайный процесс  $\varphi_i(t')$ , случайная величина  $\Delta \mathbf{X}(t)$  также является гауссовской, то есть

$$\langle e^{i\alpha_i \Delta X_i(t)} \rangle = e^{-\frac{1}{2} \alpha_i M_{ij} \Delta t \alpha_j}.$$

Так как  $\Delta X_i = X_i - \langle X_i \rangle$ , а среднее  $\langle X_i \rangle$  рассчитано по формуле (III.4.30—k2-23), можно записать

$$\langle e^{i\alpha_i X_i(t)} \rangle_{\mathbf{X}^{(0)}, t_0} = e^{i\alpha_i X_i^{(0)} + i\alpha_i F_i \Delta t - \frac{1}{2} \alpha_i M_{ij} \Delta t \alpha_j}. \quad [k2-26] \quad (III.4.33)$$

Здесь через  $\langle \dots \rangle_{\mathbf{X}^{(0)}, t_0}$  обозначено среднее значение при начальном условии  $\mathbf{X}^{(0)}$  в момент  $t_0$ .

▲ ЗАМЕЧАНИЕ : При малых  $\Delta t$  соотношение (III.4.33—k2-26) можно записать в виде

$$\langle e^{i\alpha_i X_i(t)} \rangle_{\mathbf{X}^{(0)}, t_0} \simeq e^{i\alpha_i X_i^{(0)}} \left( 1 + i\alpha_i F_i \Delta t - \frac{1}{2} \alpha_i M_{ij} \Delta t \alpha_j \right). \quad [k2-27] \quad (III.4.34)$$

Формулу (III.4.34—k2-27) можно обобщить для среднего от произвольной функции  $A(\mathbf{X}(t))$  следующим образом:

$$\langle A(\mathbf{X}(t)) \rangle_{\mathbf{X}^{(0)}, t_0} \equiv \int d\mathbf{X} A(\mathbf{X}) P(\mathbf{X}^{(0)}, t_0 \rightarrow \mathbf{X}, t) \simeq A(\mathbf{X}^{(0)}) + F_i \frac{\partial A}{\partial X_i}(\mathbf{X}^{(0)}) \Delta t + \frac{1}{2} M_{ij} \Delta t \frac{\partial^2 A}{\partial X_i \partial X_j}(\mathbf{X}^{(0)}). \quad [k2-28] \quad (III.4.35)$$

Формула (III.4.35—k2-28) обосновывается следующим образом. При  $A(\mathbf{X}) = e^{i\alpha_i X_i}$  она вытекает из (III.4.34—k2-27); в общем же случае любую функцию  $A(\mathbf{X})$  можно представить в виде линейной комбинации экспонент и свести формулу (III.4.35—k2-28) к частному случаю.

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: Из формулы (III.4.35—k2-28) вытекает, что средние от смещения и от квадрата смещения броуновской частицы пропорциональны  $\Delta t$ :

$$\langle X_i(t) - X_i^{(0)} \rangle_{\mathbf{X}^{(0)}, t_0} = F_i \Delta t + o(\Delta t); \quad \langle (X_i(t) - X_i^{(0)})(X_j(t) - X_j^{(0)}) \rangle_{\mathbf{X}^{(0)}, t_0} = M_{ij} \Delta t + o(\Delta t);$$

а средние более высоких порядков при  $\Delta t \rightarrow 0$  стремятся к нулю быстрее:

$$\langle (X_{i_1}(t) - X_{i_1}^{(0)}) \dots (X_{i_l}(t) - X_{i_l}^{(0)}) \rangle_{\mathbf{X}^{(0)}, t_0} = o(\Delta t), \quad l \geq 3. \quad [fpa6] \quad (III.4.36)$$

#### 4.3.2 Вывод уравнения Фоккера-Планка

**● ЗАДАЧА III.41**: k2-14! Получить уравнение Фоккера-Планка — дифференциальное уравнение в частных производных для плотности вероятности перехода

$$w(\mathbf{X}, t) \equiv P(\mathbf{X}_0, t_0 \rightarrow \mathbf{X}, t).$$

□ РЕШЕНИЕ : Рассмотрим среднее значение случайной величины  $A(\mathbf{X}(t))$ :

$$\langle A(\mathbf{X}(t)) \rangle = \int d\mathbf{X} A(\mathbf{X}) w(\mathbf{X}, t).$$

С одной стороны, производная по времени данного среднего значения равна

$$\frac{d}{dt} \langle A(\mathbf{X}(t)) \rangle = \int d\mathbf{X} A(\mathbf{X}) \frac{\partial w(\mathbf{X}, t)}{\partial t}. \quad [v4] \quad (III.4.37)$$

С другой стороны, эту же величину можно рассчитать, используя уравнение Смолуховского, которое можно записать как:

$$w(\mathbf{X}, t + \Delta t) = \int d\mathbf{X}' w(\mathbf{X}', t) P(\mathbf{X}', t \rightarrow \mathbf{X}, t + \Delta t).$$

Из него получаем:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\Delta t} (\langle A(\mathbf{X}(t + \Delta t)) \rangle - \langle A(\mathbf{X}(t)) \rangle) &= \\ \frac{1}{\Delta t} (\int d\mathbf{X} A(\mathbf{X}) w(\mathbf{X}, t + \Delta t) - \int d\mathbf{X}' A(\mathbf{X}') w(\mathbf{X}', t)) &= \\ \frac{1}{\Delta t} \int d\mathbf{X}' w(\mathbf{X}', t) \{ \int d\mathbf{X} A(\mathbf{X}) P(\mathbf{X}', t \rightarrow \mathbf{X}, t + \Delta t) - A(\mathbf{X}') \} &= \quad [v5] \quad (III.4.38) \\ \frac{1}{\Delta t} \int d\mathbf{X}' w(\mathbf{X}', t) \{ \langle A(\mathbf{X}(t + \Delta t)) \rangle_{\mathbf{X}', t} - A(\mathbf{X}') \}. \end{aligned}$$

При  $\Delta t \rightarrow 0$  выражение (III.4.38—v5) можно упростить, используя формулу (III.4.35—k2-28) и интегрируя по частям:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle A(\mathbf{X}(t)) \rangle &= \int d\mathbf{X}' w(\mathbf{X}', t) \left[ \frac{\partial A(\mathbf{X}')}{\partial X'_i} F_i(\mathbf{X}', t) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 A(\mathbf{X}')}{\partial X'_i \partial X'_j} M_{ij}(t) \right] = \\ &= - \int d\mathbf{X}' A(\mathbf{X}') \frac{\partial}{\partial X'_i} (F_i(\mathbf{X}', t) w(\mathbf{X}', t)) + \frac{1}{2} \int d\mathbf{X}' A(\mathbf{X}') M_{ij}(t) \frac{\partial^2 w}{\partial X'_i \partial X'_j}(\mathbf{X}', t). \quad [fpa9] \quad (III.4.39) \end{aligned}$$

Сравнивая полученную формулу с (III.4.37—v4), приходим к уравнению Фоккера-Планка (III.4.27—k2-20).

## 4.4 Примеры уравнений Фоккера-Планка

### 4.4.1 Импульс свободной броуновской частицы

Уравнение Ланжевена для импульса броуновской частицы и условие на корреляцию имеют вид

$$\frac{dp_x}{dt} = -\Gamma p_x + f_x; \quad \langle f_x(t_1) f_x(t_2) \rangle = 2\Gamma m \theta \delta(t_1 - t_2).$$

Здесь  $X = p_x$ ,  $F(X) = -\Gamma p_x$ ,  $\varphi = f_x$ ,  $M = 2\Gamma m \theta$ . Следовательно, уравнение Фоккера-Планка (III.4.27—k2-20) принимает вид

$$\frac{\partial w}{\partial t}(p_x, t) = -\frac{\partial}{\partial p_x}(-\Gamma p_x w(p_x, t)) + \frac{1}{2} 2\Gamma m \theta \frac{\partial^2 w}{\partial p_x \partial p_x}. \quad [v9a] \quad (III.4.40)$$

### 4.4.2 Электрическая RC-цепь

В этом случае закон Ома, записанный с учетом случайной ЭДС, имеет вид

$$\frac{dQ}{dt} = -\frac{Q}{RC} + \frac{\mathcal{E}(t)}{R},$$

и  $X = Q$ ,  $F = -\frac{1}{RC}Q$ ,  $\varphi = \mathcal{E}/R$ , поэтому по формуле Найквиста

$$\langle \varphi(t_1) \varphi(t_2) \rangle = \frac{1}{R^2} \langle \mathcal{E}(t_1) \mathcal{E}(t_2) \rangle = \frac{2R\theta}{R^2} \delta(t_1 - t_2).$$

Отсюда  $M = 2\theta/R$ , и уравнение Фоккера-Планка (III.4.27—k2-20) записывается как

$$\frac{\partial w(Q, t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial Q}(-\Gamma Q w(Q, t)) + \frac{1}{2} 2 \frac{\theta}{R} \frac{\partial^2 w}{\partial Q \partial Q}.$$

### 4.4.3 Одномерная броуновская частица во внешнем поле

В этом случае система уравнений Ланжевена записывается как

$$\frac{dp_x}{dt} = -\frac{\partial U}{\partial x} - \Gamma p_x + f_x, \quad \frac{dx}{dt} = \frac{p_x}{m};$$

В рассматриваемом случае  $\mathbf{X}$  - двумерный вектор,  $\mathbf{X} = (p_x, x)$ ,  $X^1 = p_x$ ,  $X^2 = x$ ,  $F^2 = \frac{p_x}{m}$ ,  $F^1 = -\frac{\partial U}{\partial x} - \Gamma p_x$ ;  $\varphi_2 = 0$ ,  $\varphi_1 = f_x$ . Отсюда  $M_{22} = 0$ ,  $M_{12} = 0$ ,  $M_{11} = 2\Gamma m \theta$ . Поэтому уравнение Фоккера-Планка (III.4.27—k2-20) принимает вид

$$\frac{\partial w}{\partial t}(p_x, x, t) = -\frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{p_x}{m} w \right) - \frac{\partial}{\partial p_x} \left( (-\Gamma p_x - \frac{\partial U}{\partial x}) w \right) + \Gamma m \theta \frac{\partial^2 w}{\partial p_x \partial p_x}. \quad [v9] \quad (III.4.41)$$

Уравнение (III.4.41—v9) обобщается на многомерный случай как

$$\frac{\partial w}{\partial t}(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t) = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \left( \frac{\mathbf{p}}{m} w \right) - \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \left( (-\Gamma \mathbf{p} - \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}}) w \right) + \Gamma m \theta \frac{\partial^2 w}{\partial \mathbf{p} \partial \mathbf{p}}. \quad [v10] \quad (III.4.42)$$

Уравнение (III.4.42—v10) является уравнением Фоккера-Планка в фазовом пространстве (кинетическим уравнением Фоккера-Планка).

### 4.4.4 Броуновская частица во внешнем поле в гидродинамическом приближении

В этом случае гидродинамическое уравнение Ланжевена записывается как

$$m\Gamma \frac{d\mathbf{r}}{dt} + \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}} = \mathbf{f}(t).$$



В рассматриваемом случае  $\mathbf{X} = \mathbf{r}$ ,  $\mathbf{F} = -\frac{1}{m\Gamma} \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}}$ ,  $\varphi_i = \frac{1}{m\Gamma} f_i$ ,  $M_{ij} = \frac{2\Gamma m \theta}{(\Gamma m)^2} \delta_{ij}$ . Тем самым уравнение (III.4.27—k2-20) преобразуется к виду

$$\frac{\partial w}{\partial t}(\mathbf{r}, t) = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \left( -\frac{1}{m\Gamma} \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}} w(\mathbf{r}, t) \right) + \frac{\theta}{\Gamma m} \frac{\partial^2 w(\mathbf{r}, t)}{\partial \mathbf{r} \partial \mathbf{r}}. \quad [v11] \quad (III.4.43)$$

Получено уравнение Фоккера-Планка для броуновской частицы в конфигурационном (координатном) пространстве (гидродинамическое уравнение Фоккера-Планка).

В параграфе 6 показывается, как, исходя из уравнения Фоккера-Планка в фазовом пространстве (III.4.42—v10), получить уравнение Фоккера-Планка (III.4.43—v11) в координатном пространстве. Соответствующий нетривиальный вывод позволяет дать последовательную интерпретацию гидродинамического уравнения Фоккера-Планка.

## 4.5 Примеры решения задач в подходе Фоккера-Планка

Приведем примеры расчета вероятностей перехода из начального состояния в конечное путем решения уравнения Фоккера-Планка.<sup>55</sup> Сначала рассматриваются примеры решений гидродинамического уравнения Фоккера-Планка, затем — кинетического.

### 4.5.1 Свободная броуновская частица и броуновская частица в поле постоянной силы (гидродинамическое уравнение)

В качестве простейшего точно решаемого примера рассмотрим уравнение Фоккера-Планка для свободной броуновской частицы на прямой в гидродинамическом приближении. Уравнение Фоккера-Планка (III.4.43—v11) принимает вид

$$\frac{\partial w}{\partial t} = \frac{\theta}{\gamma} \frac{\partial^2 w}{\partial x^2}. \quad [w1] \quad (III.4.44)$$

Предположим, что в начальный момент времени  $t = 0$  броуновская частица находилась в точке  $x = 0$ , то есть

$$w(x, 0) = \delta(x) \quad [w2] \quad (III.4.45)$$

• ЗАДАЧА III.42: zk2-15! Решить задачу Коши (III.4.44—w1), (III.4.45—w2).

□ РЕШЕНИЕ : Воспользуемся методом преобразования Фурье.<sup>56</sup> Будем искать решение задачи Коши в виде:

$$w(x, t) = \int \frac{d\mu}{2\pi} e^{-i\mu x} \tilde{w}(\mu, t).$$

Тогда

$$\begin{aligned} \frac{\partial w}{\partial t}(x, t) &= \int \frac{d\mu}{2\pi} e^{-i\mu x} \frac{\partial \tilde{w}}{\partial t}(\mu, t); \\ \frac{\partial w}{\partial x}(x, t) &= \int \frac{d\mu}{2\pi} e^{-i\mu x} (-i\mu) \tilde{w}(\mu, t); \\ \frac{\partial^2 w}{\partial x^2}(x, t) &= \int \frac{d\mu}{2\pi} e^{-i\mu x} (-i\mu)^2 \tilde{w}(\mu, t); \end{aligned}$$

следовательно, уравнение (III.4.44—w1) в Фурье-представлении принимает вид

$$\frac{\partial \tilde{w}}{\partial t}(\mu, t) = \frac{\theta}{\gamma} (-i\mu)^2 \tilde{w}(\mu, t),$$

или

$$\frac{\partial}{\partial t} \ln \tilde{w}(\mu, t) = -\frac{\theta}{\gamma} \mu^2,$$

отсюда

$$\ln \tilde{w}(\mu, t) = \ln \tilde{w}_0(\mu) - \frac{\theta}{\gamma} \mu^2 t,$$

<sup>55</sup>Здесь рассмотрены только простейшие примеры. Более сложные задачи приведены в [I2003](глава 4, параграф 4.3)

<sup>56</sup>Другие способы решения этой задачи разобраны в [I2003](глава 4, параграф 4.3)

$$\tilde{w}(\mu, t) = \tilde{w}_0(\mu) e^{-\frac{\theta}{\gamma} \mu^2 t}.$$

Поскольку начальное условие раскладывается в интеграл Фурье по формуле

$$\delta(x) = \int \frac{d\mu}{2\pi} e^{-i\mu x},$$

имеем

$$\tilde{w}_0(\mu) = 1,$$

так что

$$\tilde{w}(\mu, t) = e^{-\frac{\theta}{\gamma} \mu^2 t}.$$

Решение задачи Коши можно получить с помощью обратного преобразований Фурье. Интеграл считается с помощью метода выделения полного квадрата:

$$w(x, t) = \int \frac{d\mu}{2\pi} e^{-\frac{\theta}{\gamma} \mu^2 t} e^{-i\mu x} = \int \frac{d\mu}{2\pi} e^{-\frac{\theta}{\gamma} t (\mu + \frac{i\gamma}{2\theta t} x)^2} e^{-\frac{1}{4} \frac{\gamma}{\theta} t x^2} = \int \frac{d\tilde{\mu}}{2\pi} e^{-\frac{\theta}{\gamma} t \tilde{\mu}^2} e^{-\frac{1}{4} \frac{\gamma}{\theta} t x^2} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\pi}{\frac{\theta}{\gamma} t}} e^{-\frac{1}{4} \frac{\gamma}{\theta} t x^2}.$$

Таким образом,

$$w(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi \frac{\theta}{\gamma} t}} e^{-\frac{1}{4} \frac{\gamma}{\theta} t x^2}.$$

● ЗАДАЧА III.43 НА ДОМ: zk2-16! Решить задачу Коши для гидродинамического уравнения Фоккера-Планка в поле постоянной силы  $U(x) = mgx$ :

$$\begin{aligned} \frac{\partial w}{\partial t} &= \frac{mg}{\gamma} \frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\theta}{\gamma} \frac{\partial^2 w}{\partial x^2}, \\ w(x, 0) &= \delta(x - x_0), \end{aligned}$$

▲ ОТВЕТ:

$$w(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi \frac{\theta}{\gamma} t}} \exp\left[-\frac{(x - x_0 + \frac{mg}{\gamma} t)^2}{4 \frac{\theta}{\gamma} t}\right].$$

□ УКАЗАНИЕ К РЕШЕНИЮ : Действуйте по аналогии с задачей III.42—zk2-15.

● ЗАДАЧА III.44 НА ДОМ: zk2-17! Свободная броуновская частица начала растворяться, в результате чего коэффициент  $\gamma$  стал зависеть от времени  $\gamma = \gamma(t)$ . Решить задачу Коши для уравнения Фоккера-Планка

$$\frac{\partial w}{\partial t} = \frac{\theta}{\gamma(t)} \frac{\partial^2 w}{\partial x^2}, \quad w(x, 0) = \delta(x).$$

▲ ОТВЕТ:

$$w(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \sigma(t)}} \exp\left[-\frac{x^2}{2\sigma(t)}\right], \quad \sigma(t) = 2\theta \int_0^t \frac{dt'}{\gamma(t')}.$$

□ УКАЗАНИЕ К РЕШЕНИЮ : Действуйте по аналогии с задачей III.42—zk2-15.

▲ ЗАМЕЧАНИЕ: Результаты задач III.42—zk2-15, III.43—zk2-16, III.44—zk2-17 для плотности вероятности перехода согласуются с подходом Ланжевена.

### 4.5.2 Гармонический осциллятор (гидродинамическое уравнение)

• ЗАДАЧА III.45: zk2-18! Решить задачу Коши для гидродинамического уравнения Фоккера-Планка для броуновской частицы в осцилляторном потенциале  $U(x) = \frac{m\omega_0^2 x^2}{2}$ :

$$\begin{aligned}\frac{\partial w}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial x} \frac{m\omega_0^2}{\gamma} x w + \frac{\theta}{\gamma} \frac{\partial^2 w}{\partial x^2}, \\ w(x, 0) &= \delta(x - x_0),\end{aligned}$$

□ РЕШЕНИЕ : Будем искать решение задачи Коши в виде

$$w(x, t) = \int \frac{d\mu}{2\pi} e^{-i\mu x} \tilde{w}(\mu, t).$$

Тогда по формулам задачи III.42—zk2-15:

$$\begin{aligned}\frac{\partial w}{\partial t}(x, t) &= \int \frac{d\mu}{2\pi} e^{-i\mu x} \frac{\partial \tilde{w}}{\partial t}(\mu, t); \\ \frac{\partial^2 w}{\partial x^2}(x, t) &= \int \frac{d\mu}{2\pi} e^{-i\mu x} (-i\mu)^2 \tilde{w}(\mu, t);\end{aligned}$$

далее, путем интегрирования по частям получим:

$$xw(x, t) = \int \frac{d\mu}{2\pi} i \frac{\partial}{\partial \mu} (e^{-i\mu x}) \tilde{w}(\mu, t) = \int \frac{d\mu}{2\pi} e^{-i\mu x} (-i \frac{\partial}{\partial \mu}) \tilde{w}(\mu, t);$$

отсюда

$$\frac{\partial}{\partial x} (xw(x, t)) = \int \frac{d\mu}{2\pi} i \frac{\partial}{\partial \mu} (e^{-i\mu x}) \tilde{w}(\mu, t) = \int \frac{d\mu}{2\pi} e^{-i\mu x} (-i\mu) (-i \frac{\partial}{\partial \mu}) \tilde{w}(\mu, t).$$

Следовательно, уравнение на преобразование Фурье  $\tilde{w}(\mu, t)$  принимает вид

$$\frac{\partial \tilde{w}}{\partial t} = -\frac{m\omega_0^2}{\gamma} \mu \frac{\partial \tilde{w}}{\partial \mu} - \frac{\theta}{\gamma} \mu^2 \tilde{w}. \quad [k2-30] \quad (III.4.46)$$

Начальное условие раскладывается в интеграл Фурье:

$$\delta(x - x_0) = \int \frac{d\mu}{2\pi} e^{-i\mu(x-x_0)};$$

следовательно,

$$\tilde{w}_0(\mu) = e^{i\mu x_0} \quad [k2-31] \quad (III.4.47)$$

таким начальным условием дополняется уравнение (III.4.46—k2-30). Будем искать решение задачи Коши (III.4.46—k2-30), (III.4.47—k2-31) в виде

$$\tilde{w}(\mu, t) = e^{i\mu \bar{x}(t) - \frac{\mu^2}{2} \sigma(t)}. \quad [k2-32] \quad (III.4.48)$$

Тогда

$$\begin{aligned}\frac{\partial \tilde{w}}{\partial t} &= (i\mu \frac{d\bar{x}}{dt} - \frac{\mu^2}{2} \frac{d\sigma}{dt}) e^{i\mu \bar{x} - \frac{\mu^2}{2} \sigma}; \\ \frac{\partial \tilde{w}}{\partial \mu} &= (i\mu \bar{x} - \mu \sigma) e^{i\mu \bar{x} - \frac{\mu^2}{2} \sigma}.\end{aligned}$$

После сокращения экспонент уравнение (III.4.46—k2-30) принимает вид

$$i\mu \frac{d\bar{x}}{dt} - \frac{\mu^2}{2} \frac{d\sigma}{dt} = -\frac{m\omega_0^2}{\gamma} \mu (i\mu \bar{x} - \mu \sigma) - \frac{\theta}{\gamma} \mu^2.$$

Приравнявая коэффициенты при  $\mu$  и  $\mu^2$  и учитывая начальные условия (III.4.47—k2-31), приходим к соотношениям

$$\begin{aligned}\frac{d\bar{x}}{dt} &= -\frac{m\omega_0^2}{\gamma} \bar{x}; & \frac{1}{2} \frac{d\sigma}{dt} &= \frac{\theta}{\gamma} - \frac{m\omega_0^2}{\gamma} \sigma. \\ \bar{x}|_{t=0} &= x_0, & \sigma|_{t=0} &= 0.\end{aligned} \quad [k2-33] \quad (III.4.49)$$

Решение уравнения на  $\bar{x}$  очевидно:

$$\bar{x}(t) = x_0 e^{-\frac{m\omega_0^2}{\gamma} t}; \quad [k2-35a] \quad (III.4.50)$$

второе уравнение с начальным условием заменой

$$\tilde{\sigma} = \sigma - \frac{\theta}{m\omega_0^2}$$

приводится к виду

$$\frac{1}{2} \frac{d}{dt} \tilde{\sigma} = -\frac{m\omega_0^2}{\gamma} \tilde{\sigma}; \quad \tilde{\sigma}|_{t=0} = -\frac{\theta}{m\omega_0^2};$$

отсюда

$$\tilde{\sigma}(t) = -\frac{\theta}{m\omega_0^2} e^{-2\frac{m\omega_0^2}{\gamma}t},$$

и

$$\sigma(t) = \frac{\theta}{m\omega_0^2} (1 - e^{-2\frac{m\omega_0^2}{\gamma}t}) \quad [k2-35b] \quad (III.4.51)$$

Запишем обратное преобразование Фурье:

$$w(x, t) = \int \frac{d\mu}{2\pi} e^{-i\mu x} e^{i\mu \bar{x} - \frac{1}{2}\sigma\mu^2}. \quad [k2-36] \quad (III.4.52)$$

Интеграл (III.4.52—k2-36) уже рассматривался в задаче III.42—zk2-15; используя эти результаты, получим:

$$w(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma(t)}} e^{-\frac{(x-\bar{x}(t))^2}{2\sigma(t)}};$$

$\bar{x}(t)$  и  $\sigma(t)$  имеют вид (III.4.50—k2-35a) и (III.4.51—k2-35b).

### 4.5.3 Свободная броуновская частица в импульсном пространстве (кинетическое уравнение)

● **ЗАДАЧА III.46 НА ДОМ:** zk2-19! Решить задачу Коши для кинетического уравнения Фоккера-Планка для свободной броуновской частицы:

$$\frac{\partial w}{\partial t}(p_x, t) = \frac{\partial}{\partial p_x} (\Gamma p_x w(p_x, t)) + \Gamma m \theta \frac{\partial^2 w(p_x, t)}{\partial p_x \partial p_x}; \quad w|_{t=0} = \delta(p_x - p_0).$$

▲ **ОТВЕТ:**

$$w(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma(t)}} e^{-\frac{(p_x - \bar{p}(t))^2}{2\sigma(t)}};$$

$$\bar{p}(t) = p_0 e^{-\Gamma t}, \quad \sigma(t) = m\theta(1 - e^{-2\Gamma t}).$$

□ **УКАЗАНИЕ К РЕШЕНИЮ:** Действуйте по аналогии с задачей III.45—zk2-18.

△ **Конец семинара 23**

● *Возможное задание на дом:* задачи III.43—zk2-16, III.44—zk2-17, III.46—zk2-19.

△ **Начало семинара 24**

## §5 Кинетические уравнения для пространственно однородных систем

### 5.1 Кинетические уравнения как проявления концепции столкновений Больцмана

Законы классической механики и вытекающие из них следствия (уравнение Лиувилля) не учитывают процессы столкновений частиц. В то же время, когда частицы газа сближаются на достаточно малое расстояние, законы квантовой механики оказываются существенными.

Для учета эффектов, связанных со столкновениями частиц друг с другом, удобно использовать подход Больцмана, в котором предполагается, что молекулы газа между соударениями движутся как свободные; изменение импульсов частиц происходит "скачкообразно", только в моменты столкновений частиц друг с другом, и случайным образом.

### 5.1.1 Атом, взаимодействующий с излучением

Рассмотрим атом, который может поглощать и испускать фотоны. Будем использовать следующие предположения:

- ★ атом может находиться на различных уровнях энергии и скачкообразно переходить в моменты испускания и поглощения фотонов с одного уровня на другой;<sup>57</sup>
- ★ вероятность перехода атома с одного уровня на другой за заданный промежуток времени зависит только от начального состояния и не зависит от предыстории процесса;
- ★ вероятность перехода  $P(k', t \rightarrow k, t + \Delta t)$  из состояния  $k'$  в момент  $t$  в *другое* состояние  $k$  в момент  $t + \Delta t$  при малых  $\Delta t$  пропорциональна  $\Delta t$ :

$$P(k', t \rightarrow k, t + \Delta t) \simeq W(k' \rightarrow k)\Delta t, \quad k \neq k'; \quad [e6] \quad (III.5.1)$$

коэффициент пропорциональности  $W(k' \rightarrow k)$  называется вероятностью перехода из состояния  $k'$  в состояние  $k$  за единицу времени.

Второе предположение физически означает, что фотон, испущенный атомом, в дальнейшем оказывает на него пренебрежимо малое влияние. Тогда вероятность перехода из одного состояния в другое не будет зависеть от предыстории процесса. Если же фотоны, испущенные атомом, в дальнейшем им же поглощаются, для предсказания вероятностей перехода оказывается недостаточным знать состояние атома в данный момент времени; нужна еще информация об испущенных ранее фотонах.

Основываясь на рассматриваемых предположениях, построим математическую теорию. В качестве элементарного события примем функцию  $k(t)$  – зависимость номера уровня энергии, на котором находится атом, от времени. Поскольку под влиянием электромагнитного поля атом "переходит" с одного уровня на другой "скачкообразно", функция  $k(t)$  также будет иметь ступенчатый вид. Для задания вероятностной меры на рассматриваемом пространстве элементарных событий следует задать вероятности

$$w_l(k_1, t_1, \dots, k_l, t_l)$$

того, что в момент  $t_1$  атом находится на уровне  $k_1$ , в момент  $t_2$  – на уровне  $k_2, \dots$ , в момент времени  $t_l$  – в состоянии  $k_l$ . В частности, величина  $w_1(k, t)$  является вероятностью того, что атом находится на  $k$ -м уровне в момент  $t$ .

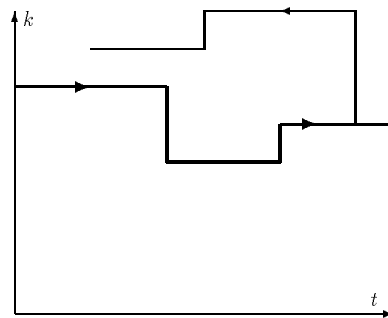


Рисунок III.11: fh3-10 ! График функции  $k(t)$  (толстая линия) является ступенчатой функцией – это пример элементарного события. Зависимость  $k(t)$ , получаемая при попытке "повернуть" эволюцию назад во времени, изображена тонкой линией. Видно, что эволюция в данной модели необратима.

Свойство марковости процесса  $k(t)$  математически выражается как

$$w_l(k_1, t_1, \dots, k_l, t_l) = w_1(k_1, t_1)P(k_1, t_1 \rightarrow k_2, t_2) \dots P(k_{l-1}, t_{l-1} \rightarrow k_l, t_l) \quad [e1] \quad (III.5.2)$$

<sup>57</sup>По существу, здесь используется не квантовая, а полуклассическая модель атома по Бору. Последовательной развитие квантовой кинетической теории (с квантовых, а не полуклассических!) позиций требует привлечения *квантовой теории вероятностей*. В частности, вместо получаемого ниже уравнения Паули (III.5.4—e9) в квантовой теории вероятностей рассматривается более сложное уравнение на матрицу плотности.

при  $t_1 < \dots < t_l$ . Здесь  $P(k, t \rightarrow k', t')$  — вероятность перехода из состояния  $k, t$  в состояние  $k', t'$ .

Таким образом, для исследования всех возможных средних значений вполне достаточно знать начальное распределение вероятности и вероятности переходов. Чтобы получить дифференциальное уравнение на вероятность перехода  $P(k_0, t_0 \rightarrow k, t) \equiv w(k, t)$ , воспользуемся, как и в случае вывода уравнения Фоккера-Планка, уравнением Смолуховского

$$w(k, t + \Delta t) = \sum_{k'} w(k', t) P(k', t \rightarrow k, t + \Delta t). \quad [k3a-1] \quad (III.5.3)$$

● ЗАДАЧА III.47:  $zk3a-1!$  Получить уравнение кинетического баланса (уравнение Паули):

$$\frac{dw(k, t)}{dt} = \sum_{l \neq k} (w(l, t) W(l \rightarrow k) - w(k, t) W(k \rightarrow l)). \quad [e9] \quad (III.5.4)$$

□ РЕШЕНИЕ : Прежде всего, из (III.5.1—e6) получим, что вероятность остаться в состоянии  $k'$  за время  $\Delta t$  равна

$$P(k', t \rightarrow k', t + \Delta t) \simeq 1 - \sum_{k \neq k'} W(k' \rightarrow k) \Delta t, \quad [e7] \quad (III.5.5)$$

поскольку сумма вероятностей перехода во все состояния равна единице. Выделим в уравнении Смолуховского (III.5.3—k3a-1) отдельно слагаемое с  $k' = k$  и воспользуемся формулами (III.5.1—e6) и (III.5.5—e7). При малых  $\Delta t$  получим:

$$w(k, t + \Delta t) = \sum_{k' \neq k} w(k', t) W(k' \rightarrow k) \Delta t + w(k, t) (1 - \sum_{l \neq k} w(k, t) W(k \rightarrow l) \Delta t)$$

Отсюда, используя соотношение

$$\frac{dw(k, t)}{dt} \simeq \frac{w(k, t + \Delta t) - w(k, t)}{\Delta t},$$

получаем уравнение Паули (III.5.4—e9).

▲ ЗАМЕЧАНИЕ : Поскольку вероятность обнаружить атом на  $k$ -м уровне в момент  $t$  линейно выражается через  $P(k_0, t_0 \rightarrow k, t)$ :  $w_1(k, t) = \sum_{k_0} w_1(k_0, t_0) P(k_0, t_0 \rightarrow k, t)$ , она также удовлетворяет уравнению Паули (III.5.4—e9).

▲ ЗАМЕЧАНИЕ : Рассмотрим систему  $N$  независимых атомов. Среднее число атомов на  $k$ -м уровне энергии в момент  $t$ , равное  $N_k = N w_1(k, t)$ , также удовлетворяет уравнению Паули:

$$\frac{dN_k}{dt} = \sum_{l \neq k} N_l W(l \rightarrow k) - \sum_{l \neq k} N_k W(k \rightarrow l), \quad [e9a] \quad (III.5.6)$$

В уравнении (III.5.6—e9a) каждое из слагаемых интерпретируется следующим образом. Левая часть равна изменению числа атомов на  $k$ -м уровне за единицу времени, первое слагаемое в правой части  $\sum_{l \neq k} N_l W(l \rightarrow k)$  равно числу переходов из других ( $l$ -х) состояний в  $k$ -е за единицу времени, а второе слагаемое  $-\sum_{l \neq k} N_k W(k \rightarrow l)$  равно числу переходов из  $k$ -го состояния в другие ( $l$ -е) за единицу времени.

▲ ЗАМЕЧАНИЕ : Уравнение Паули (III.5.6—e9a) оказывается необратимым, так как уже исходные положения модели носили необратимый характер. Действительно, если попытаться повернуть эволюцию в обратном направлении во времени, атом будет переходить на другие уровни энергии в случайные моменты времени, а не в моменты переходов при "прямой" эволюции.

### 5.1.2 Модель Лоренца - частица, проходящая через газ рассеивателей

В качестве еще одного примера рассмотрим модель Лоренца электронного газа. Ее основные предположения аналогичны предположениям предыдущего пункта:

- ★ электрон в металле движется между столкновениями как свободная частица;
- ★ электроны могут сталкиваться только с неподвижными атомами (рис. III.12—fh3-11a); друг с другом электроны не взаимодействуют;
- ★ вероятность изменения импульса электрона с  $\mathbf{p}$  на  $\mathbf{p}'$  за заданный промежуток времени благодаря столкновениям зависит только от начального состояния электрона и не зависит от предыстории процесса;
- ★ при малых  $\Delta t$  плотность вероятности перехода из состояния  $\mathbf{p}', t$  в состояние с *другим* импульсом  $\mathbf{p}$  в момент времени  $t + \Delta t$  пропорциональна промежутку  $\Delta t$ :

$$P(\mathbf{p}', t \rightarrow \mathbf{p}, t + \Delta t) \simeq W(\mathbf{p}' \rightarrow \mathbf{p})\Delta t, \quad \mathbf{p}' \neq \mathbf{p}; \quad [e14] \quad (III.5.7)$$

величина  $W(\mathbf{p}' \rightarrow \mathbf{p})$  называется плотностью вероятности перехода из состояния  $\mathbf{p}'$  в состояние  $\mathbf{p}$  в единицу времени.

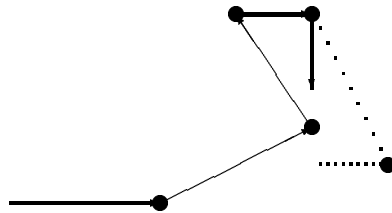


Рисунок III.12: fh3-11a ! Электрон в металле в модели Лоренца. Если "повернуть" электрон в обратном направлении, то новая траектория его движения (пунктирная линия) не будет совпадать с исходной (сплошная линия).

Для простоты будем интересоваться только импульсом частицы  $\mathbf{p}$ . Тогда элементарным событием можно считать зависимость  $\mathbf{p}(t)$ . Будем считать, что взаимодействие частицы со средой осуществляется только посредством столкновений, в результате которых импульс изменяется скачкообразно, сразу. Функция  $\mathbf{p}(t)$  имеет ступенчатый вид.

Процесс  $\mathbf{p}(t)$  мы считаем марковским. По аналогии с (III.5.2—e1) для плотности вероятности того, что в момент  $t_1$  импульс частицы равен  $\mathbf{p}_1$ , в момент  $t_2$  - равен  $\mathbf{p}_2$ ,... в момент  $t_l$  - равен  $\mathbf{p}_l$ , имеем

$$w_l(\mathbf{p}_1, t_1, \dots, \mathbf{p}_l, t_l) = w_1(\mathbf{p}_1, t_1)P(\mathbf{p}_1, t_1 \rightarrow \mathbf{p}_2, t_2) \dots P(\mathbf{p}_{l-1}, t_{l-1} \rightarrow \mathbf{p}_l, t_l)$$

при  $t_1 < \dots < t_l$ ; здесь  $P(\mathbf{p}, t \rightarrow \mathbf{p}', t')$  — плотностью вероятности перехода из состояния  $\mathbf{p}, t$  в состояние  $\mathbf{p}', t'$ .

Исследуем формулу (III.5.7—e14). При  $\mathbf{p} = \mathbf{p}'$  она неприменима. Действительно, даже при  $\Delta t = 0$  плотность вероятности перехода между состояниями  $\mathbf{p}'$  и  $\mathbf{p}$  должна быть равна не нулю, а дельта-функции,  $\delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}')$ . Чтобы формула (III.5.7—e14) была применима и при  $\mathbf{p} = \mathbf{p}'$ , дополним ее слагаемым, пропорциональным  $\delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}')$ :

$$P(\mathbf{p}', t \rightarrow \mathbf{p}, t + \Delta t) = a(\Delta t, \mathbf{p}')\delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}') + W(\mathbf{p}' \rightarrow \mathbf{p})\Delta t. \quad [e15] \quad (III.5.8)$$

Здесь  $a$  — некоторый коэффициент, зависящий от  $\Delta t$  и  $\mathbf{p}'$ . Он равен вероятности не испытать ни одного столкновения за время  $\Delta t$ .

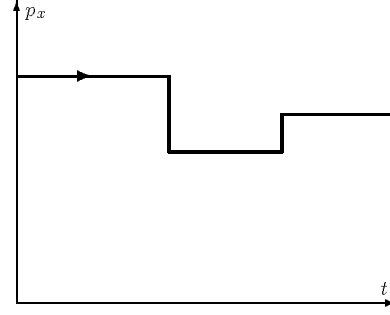


Рисунок III.13: fh3-11 ! Зависимость любой из проекций импульса от времени для электрона в модели Лоренца является ступенчатой функцией.

• **ЗАДАЧА III.48**: *zk3a-2!* Получить дифференциальное уравнение на плотность вероятности перехода  $P(\mathbf{p}_0, t_0 \rightarrow \mathbf{p}, t) \equiv w(\mathbf{p}, t)$ .

□ **РЕШЕНИЕ** : Сначала найдем  $a(\Delta t, \mathbf{p}')$ . Для этого проинтегрируем плотность вероятности перехода (III.5.8—e15) по  $\mathbf{p}$ . Воспользуемся условием нормировки: сумма вероятностей перехода из состояния  $\mathbf{p}'$  в другие состояния в момент  $t + \Delta t$  равна единице, то есть

$$\int d\mathbf{p} [a(\Delta t, \mathbf{p}') \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}') + W(\mathbf{p}' \rightarrow \mathbf{p}) \Delta t] = 1.$$

Отсюда получаем

$$a(\Delta t, \mathbf{p}') = 1 - \int d\mathbf{p} W(\mathbf{p}' \rightarrow \mathbf{p}) \Delta t.$$

Тем самым формула (III.5.8—e15) приводится к виду

$$P(\mathbf{p}', t \rightarrow \mathbf{p}, t + \Delta t) = \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}') + (W(\mathbf{p}' \rightarrow \mathbf{p}) - \delta(\mathbf{p}' \rightarrow \mathbf{p}) \int d\mathbf{k} W(\mathbf{p}' \rightarrow \mathbf{k})) \Delta t. \quad [e15a] \quad (III.5.9)$$

Чтобы получить дифференциальное уравнение на плотность вероятности перехода  $P(\mathbf{p}_0, t_0 \rightarrow \mathbf{p}, t) = w(\mathbf{p}, t)$ , воспользуемся уравнением Смолуховского:

$$w(\mathbf{p}, t + \Delta t) = \int d\mathbf{p}' w(\mathbf{p}', t) P(\mathbf{p}', t \rightarrow \mathbf{p}, t + \Delta t), \quad [e13] \quad (III.5.10)$$

и подставим в него при малых  $\Delta t$  выражение (III.5.9—e15a) для плотности вероятности перехода. Получаем:

$$w(\mathbf{p}, t + \Delta t) = w(\mathbf{p}, t) + \Delta t (\int d\mathbf{p}' w(\mathbf{p}', t) W(\mathbf{p}' \rightarrow \mathbf{p}) - \int d\mathbf{k} w(\mathbf{p}, t) W(\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{k})),$$

или

$$\frac{\partial w(\mathbf{p}, t)}{\partial t} = \int d\mathbf{p}' w(\mathbf{p}', t) W(\mathbf{p}' \rightarrow \mathbf{p}) - \int d\mathbf{p}' w(\mathbf{p}, t) W(\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p}'). \quad [e16] \quad (III.5.11)$$

Уравнение (III.5.11—e16) называется уравнением Больцмана для модели Лоренца. Оно отличается от уравнения Паули (III.5.4—e9) только заменой номера уровня энергии атома на импульс частицы и суммирования на интегрирование.

▲ **ЗАМЕЧАНИЕ** : Как и в предыдущем примере, плотность вероятности  $w_1(\mathbf{p}, t) \equiv \int d\mathbf{p}_0 w_1(\mathbf{p}_0, t_0) P(\mathbf{p}_0, t_0 \rightarrow \mathbf{p}, t)$ , являющаяся линейной комбинацией плотностей вероятности переходов, удовлетворяет уравнению Больцмана (III.5.11—e16).

▲ **ЗАМЕЧАНИЕ** : Для системы независимых частиц, рассеивающихся в среде, уравнение Больцмана (III.5.11—e16) можно проинтерпретировать следующим образом. Концентрация частиц с импульсом  $\mathbf{p}$  в момент  $t$  выражается через плотность числа частиц  $n$  плотность вероятности  $w_1(\mathbf{p}, t)$  обнаружить частицу в состоянии с импульсом  $\mathbf{p}$  как

$$F(\mathbf{p}, t) = n w_1(\mathbf{p}, t).$$

Следовательно, концентрация частиц с импульсом  $\mathbf{p}$  также удовлетворяет уравнению Больцмана:

$$\frac{\partial F(\mathbf{p}, t)}{\partial t} = \int d\mathbf{p}' F(\mathbf{p}', t) W(\mathbf{p}' \rightarrow \mathbf{p}) - \int d\mathbf{p}' F(\mathbf{p}, t) W(\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p}'). \quad [e16a] \quad (III.5.12)$$



Левая часть уравнения (III.5.12—e16a) описывает изменение концентрации частиц с импульсом  $\mathbf{p}$  в единицу времени. Первое слагаемое в правой части задает число переходов из состояний  $\mathbf{p}'$  в состояние  $\mathbf{p}$  в единицу времени; второе слагаемое – число переходов из состояния  $\mathbf{p}$  в состояния  $\mathbf{p}'$  в единицу времени. Правая часть уравнения (III.5.12—e16a) обозначается как

$$I_c[F](\mathbf{p}) = \int d\mathbf{p}' F(\mathbf{p}') W(\mathbf{p}' \rightarrow \mathbf{p}) - \int d\mathbf{p}' F(\mathbf{p}) W(\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p}') \quad [\text{e16a1}] \quad (\text{III.5.13})$$

и называется *интегралом столкновений Больцмана для модели Лоренца*.

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: Уравнение Больцмана (III.5.11—e16) необратимо. Как и в предыдущем примере, это связано с необратимостью исходных предположений. Действительно, предположим, что мы "повернули" частицы в обратном направлении, изменив их импульсы на противоположные. Рассмотрим эволюцию системы "назад во времени". При первом же соударении новые импульсы частиц окажутся не совпадающими с импульсами, которые имели частицы при эволюции в прямом направлении, а случайными. Концепция Больцмана, по существу, означает, что точность, с которой можно "повернуть" частицы, недостаточна для того, чтобы величина прицельного параметра осталась прежней.

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: Плотность вероятности перехода из состояния  $\mathbf{p}$  в состояние  $\mathbf{k}$  за единицу времени  $W(\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{p})$  можно выразить через другую физическую величину – дифференциальное сечение рассеяния. Пусть импульс частицы равен  $\mathbf{p}$ . Обозначим через  $n_0$  плотность числа атомов, на которых рассеивается рассматриваемая частица. Перейдем в систему отсчета, движущуюся вместе с частицей со скоростью  $|\mathbf{p}|/m$ . Тогда в этой системе отсчета рассеиватели движутся относительно частицы со скоростью  $|\mathbf{p}|/m$ ; их плотность потока равна  $n_0|\mathbf{p}|/m$ . Плотность вероятности перехода в состояние с импульсами, лежащими в объеме  $d\mathbf{k}$ , за единицу времени равна  $W(\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{k})d\mathbf{k}$ . По определению, сечением рассеяния, которое мы обозначим как  $\frac{d\sigma(\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{k})}{d\mathbf{k}}d\mathbf{k}$ , называется отношение вероятности рассеяния в единицу времени к плотности потока налетающих частиц:

$$\frac{d\sigma(\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{k})}{d\mathbf{k}}d\mathbf{k} = \frac{W(\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{k})d\mathbf{k}}{n_0|\mathbf{p}|/m}.$$

Следовательно,

$$W(\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{k}) = n_0 \frac{\mathbf{p}}{m} \frac{d\sigma(\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{k})}{d\mathbf{k}}, \quad [\text{e17}] \quad (\text{III.5.14})$$

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: В соответствии с законом сохранения энергии и симметрией относительно поворотов, дифференциальное сечение рассеяния  $\frac{d\sigma(\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}')}{d\mathbf{k}'}$  должно быть пропорционально дельта-функции от разности начальной и конечной энергий  $\delta(\frac{\mathbf{k}^2}{2m} - \frac{\mathbf{k}'^2}{2m})$ ; коэффициент пропорциональности зависит только от энергии и угла рассеяния  $\vartheta$  (угла между векторами  $\mathbf{k}$  и  $\mathbf{k}'$ ):

$$\frac{d\sigma(\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}')}{d\mathbf{k}'} = f(\frac{\mathbf{k}^2}{2m}, \vartheta) \delta(\frac{\mathbf{k}^2}{2m} - \frac{\mathbf{k}'^2}{2m}) \quad [\text{e18b}] \quad (\text{III.5.15})$$

Формула (III.5.15—e18b) будет использоваться при решении уравнения Больцмана.

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: Из формулы (III.5.15—e18b) вытекает принцип детального равновесия

$$W(\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}') = W(\mathbf{k}' \rightarrow \mathbf{k}). \quad [\text{e18b1}] \quad (\text{III.5.16})$$

Действительно, при перемене местами  $\mathbf{k}$  и  $\mathbf{k}'$  энергия частицы не меняется ввиду дельта-функции, угол рассеяния также не меняется, остается неизменной и величина  $|\mathbf{k}|/m$ . Принцип детального равновесия играет важную роль при исследовании свойств уравнения Больцмана и в дальнейшем будет неоднократно использован.

### 5.1.3 Газ Больцмана со столкновениями частиц друг с другом

В случае, если частицы сталкиваются друг с другом, а не с неподвижными рассеивателями, можно также пользоваться уравнением Больцмана (III.5.12—e16a). Однако вероятность перехода в единицу времени  $W(\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p}')$  сама зависит от концентрации  $F$ : чем больше число частиц в единице объема, тем больше вероятность рассеяния.

Начнем с формулы (III.5.14—e17) и модифицируем ее для случая сталкивающихся друг с другом частиц. Если предположить, что рассеиватели движутся с импульсами  $\mathbf{p}_2$ , имеют массы  $m_2$  и учесть их отдачу (изменение импульса  $\mathbf{p}_2 \rightarrow \mathbf{p}'_2$  при столкновении), то формула (III.5.14—e17) примет вид

$$W(\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p}') = \int n_0 \left| \frac{\mathbf{p}}{m} - \frac{\mathbf{p}_2}{m_2} \right| \frac{d\sigma(\mathbf{p}\mathbf{p}_2 \rightarrow \mathbf{p}'\mathbf{p}'_2)}{d\mathbf{p}'d\mathbf{p}'_2} d\mathbf{p}'_2,$$

где  $\frac{d\sigma(\mathbf{p}\mathbf{p}_2 \rightarrow \mathbf{p}'\mathbf{p}'_2)}{d\mathbf{p}'d\mathbf{p}'_2}$  — дифференциальное сечение рассеяния двух частиц друг на друге. Если учесть также и случайное распределение рассеивателей по начальным импульсам, то следует заменить  $n_0$  на  $F_2(\mathbf{p}_2)d\mathbf{p}_2$  и проинтегрировать по  $\mathbf{p}_2$ :

$$W(\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p}') = \int d\mathbf{p}_2 d\mathbf{p}'_2 F_2(\mathbf{p}_2) \left| \frac{\mathbf{p}}{m} - \frac{\mathbf{p}_2}{m_2} \right| \frac{d\sigma(\mathbf{p}\mathbf{p}_2 \rightarrow \mathbf{p}'\mathbf{p}'_2)}{d\mathbf{p}'d\mathbf{p}'_2}.$$

Если молекулы сталкиваются друг с другом, то следует положить  $F_2 = F$ ,  $m_2 = m$ . Тогда

$$W(\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p}') = \int d\mathbf{p}_2 d\mathbf{p}'_2 F(\mathbf{p}_2) W(\mathbf{p}, \mathbf{p}_2 \rightarrow \mathbf{p}', \mathbf{p}'_2), \quad [k3a - 3] \quad (III.5.17)$$

где введено обозначение

$$W(\mathbf{p}, \mathbf{p}_2 \rightarrow \mathbf{p}', \mathbf{p}'_2) \equiv \left| \frac{\mathbf{p} - \mathbf{p}_2}{m} \right| \frac{d\sigma(\mathbf{p}\mathbf{p}_2 \rightarrow \mathbf{p}'\mathbf{p}'_2)}{d\mathbf{p}'d\mathbf{p}'_2}. \quad [k3a - 2] \quad (III.5.18)$$

Таким образом, для газа со столкновениями частиц друг с другом интеграл столкновений Больцмана можно также записать в виде (III.5.13—e16a1); однако плотность вероятности перехода  $W(\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p}')$  сама зависит от  $F$  — интеграл столкновений становится равным

$$I_c[F](\mathbf{p}) = \int d\mathbf{p}' d\mathbf{p}'_2 d\mathbf{p}_2 F(\mathbf{p}') F(\mathbf{p}'_2) W(\mathbf{p}', \mathbf{p}'_2 \rightarrow \mathbf{p}, \mathbf{p}_2) - \int d\mathbf{p}' d\mathbf{p}'_2 d\mathbf{p}_2 F(\mathbf{p}) F(\mathbf{p}_2) W(\mathbf{p}, \mathbf{p}_2 \rightarrow \mathbf{p}', \mathbf{p}'_2). \quad [k3a - 4] \quad (III.5.19)$$

При этом из законов сохранения и симметрии относительно поворотов вытекает, что

$$\frac{d\sigma(\mathbf{p}\mathbf{p}_2 \rightarrow \mathbf{p}'\mathbf{p}'_2)}{d\mathbf{p}'d\mathbf{p}'_2} = \delta(\mathbf{p} + \mathbf{p}_2 - \mathbf{p}' - \mathbf{p}'_2) \delta\left(\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \frac{\mathbf{p}_2^2}{2m} - \frac{\mathbf{p}'^2}{2m} - \frac{\mathbf{p}'_2^2}{2m}\right) f(\varepsilon_c, \vartheta_c), \quad [k3a - 4a] \quad (III.5.20)$$

где  $\varepsilon_c$  — энергия в системе центра масс,  $\vartheta_c$  — угол рассеяния в системе центра масс. Отсюда вытекает, что

$$W(\mathbf{p}, \mathbf{p}_2 \rightarrow \mathbf{p}', \mathbf{p}'_2) = W(\mathbf{p}_2, \mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p}', \mathbf{p}'_2) = W(\mathbf{p}', \mathbf{p}'_2 \rightarrow \mathbf{p}, \mathbf{p}_2). \quad [k3a - 5] \quad (III.5.21)$$

### 5.1.4 Кинетическое уравнение Фоккера-Планка как предельный случай уравнения Больцмана

В предыдущем параграфе уже было получено кинетическое уравнение Фоккера-Планка для газа броуновских частиц. В пространственно однородном случае, когда концентрация броуновских частиц не зависит от  $\mathbf{r}$  и внешнего поля нет, данное уравнение можно записать как

$$\frac{\partial F}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} (\Gamma \mathbf{p} F) + \Gamma m \theta \frac{\partial^2 F}{\partial \mathbf{p} \partial \mathbf{p}}. \quad [k3a - 6] \quad (III.5.22)$$

По аналогии с уравнениями Больцмана, назовем правую часть уравнения (III.5.22—k3a-6) интегралом столкновений Фоккера-Планка

$$I_c[F] = \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} (\Gamma \mathbf{p} F) + \Gamma m \theta \frac{\partial^2 F}{\partial \mathbf{p} \partial \mathbf{p}}. \quad [k3a - 7] \quad (III.5.23)$$

Оказывается, что интеграл столкновений (III.5.23—к3а-7) может быть получен как предельный случай интеграла столкновений Больцмана. Рассмотрим газ тяжелых частиц (ими могут быть броуновские частицы), сталкивающихся с легкими; будем исследовать только эволюцию концентрации  $F(\mathbf{p})$  тяжелых частиц. Отметим, что вероятность перехода  $W(\mathbf{p}' \rightarrow \mathbf{p})$  заметно отлична от нуля только при малых  $|\mathbf{p}' - \mathbf{p}|$ , поскольку тяжелая частица при столкновении с одной легкой практически не тормозится. Обозначим через  $\mathbf{q}$  изменение импульса тяжелой частицы при столкновении. Запишем интеграл столкновений Больцмана как

$$I_c[F](\mathbf{p}) = \int d\mathbf{q} F(\mathbf{p} + \mathbf{q}) W(\mathbf{p} + \mathbf{q} \rightarrow \mathbf{p}) - F(\mathbf{p}) \int d\mathbf{q} W(\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} + \mathbf{q}). \quad [kin7] \quad (III.5.24)$$

Поскольку  $\mathbf{q}$  мало, разложим  $F(\mathbf{p} + \mathbf{q})$  по малому параметру  $\mathbf{q}$ :

$$F(\mathbf{p} + \mathbf{q}) \simeq F(\mathbf{p}) + \sum_i q_i \frac{\partial F}{\partial p_i} + \frac{1}{2} \sum_{ij} q_i q_j \frac{\partial^2 F}{\partial p_i \partial p_j} + \dots$$

Подставляя разложение в (III.5.24—kin7), получим

$$I_c[F](\mathbf{p}) \simeq \alpha F(\mathbf{p}) + \sum_i \beta_i \frac{\partial F(\mathbf{p})}{\partial p_i} + \frac{1}{2} \sum_{ij} \gamma_{ij} \frac{\partial^2 F}{\partial p_i \partial p_j} + \dots,$$

с коэффициентными функциями

$$\begin{aligned} \alpha &= \int d\mathbf{q} [W(\mathbf{p} + \mathbf{q} \rightarrow \mathbf{p}) - W(\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} + \mathbf{q})], \\ \beta_i &= \int d\mathbf{q} q_i W(\mathbf{p} + \mathbf{q} \rightarrow \mathbf{p}), \\ \gamma_{ij} &= \int d\mathbf{q} q_i q_j W(\mathbf{p} + \mathbf{q} \rightarrow \mathbf{p}). \end{aligned}$$

Предположим, что скорость тяжелой частицы ("броуновской частицы") мала по сравнению с тепловой скоростью молекул газа. Это означает, что коэффициенты  $\alpha$ ,  $\beta_i$ ,  $\gamma_{ij}$  можно рассчитывать в приближении малых импульсов  $\mathbf{p}$ . Если положить  $\mathbf{p} = 0$ , то окажется, что  $\beta_i$  из соображений симметрии обратится в нуль, а тензор  $\gamma_{ij}$  окажется отличным от нуля. Из симметрии относительно поворотов вытекает, что  $\gamma_{ij}$  пропорционально  $\delta_{ij}$ :

$$\gamma_{ij} = \frac{a}{2} \delta_{ij}. \quad [kin8] \quad (III.5.25)$$

При малых  $\mathbf{p}$  величины  $\gamma_{ij}$  можно приближенно считать постоянными и имеющими вид (III.5.25—kin8).

Величину  $\beta_i$ , обращающуюся в нуль при  $\mathbf{p} = 0$ , можно считать пропорциональной  $p_i$ :

$$\beta_i = \Gamma p_i.$$

При этом коэффициент  $\Gamma$  должен быть положителен: при  $\mathbf{q}$ , направленном вдоль  $\mathbf{p}$ , вероятность затормозиться  $W(\mathbf{p} + \mathbf{q} \rightarrow \mathbf{p})$  больше, чем разогнаться. Следовательно,

$$I_c[F](\mathbf{p}) = \alpha F + \Gamma \mathbf{p} \frac{\partial F}{\partial \mathbf{p}} + \frac{a}{2} \frac{\partial^2 F}{\partial \mathbf{p} \partial \mathbf{p}}. \quad [kin9] \quad (III.5.26)$$

Коэффициент  $\alpha$  можно рассчитать из условия

$$\int d\mathbf{p} I_c[F](\mathbf{p}) = 0.$$

Для начала запишем интеграл столкновений в другом виде с помощью равенства

$$\sum_i \Gamma p_i \frac{\partial F}{\partial p_i} = \sum_i \frac{\partial}{\partial p_i} (\Gamma p_i F) - \sum_i \Gamma F \frac{\partial p_i}{\partial p_i} = \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} (\Gamma \mathbf{p} F) - 3 \Gamma F,$$

из которого вытекает

$$I_c[F](\mathbf{p}) = (\alpha - 3\Gamma) F + \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} (\Gamma \mathbf{p} F) + \frac{a}{2} \frac{\partial^2 F}{\partial \mathbf{p} \partial \mathbf{p}}.$$

Следовательно,

$$\int d\mathbf{p} I_c[F](\mathbf{p}) = \int d\mathbf{p} (\alpha - 3\Gamma) F.$$

Данное выражение будет равно нулю для любой функции  $F$ , только если

$$\alpha = 3\Gamma.$$

Окончательное выражение для интеграла столкновений получается таким:

$$I_c[F](\mathbf{p}) = \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} (\Gamma \mathbf{p} F) + \frac{a}{2} \frac{\partial^2 F}{\partial \mathbf{p} \partial \mathbf{p}}. \quad [kin10] \quad (III.5.27)$$

Интеграл столкновений (III.5.27—kin10) совпадает интегралом столкновений Фоккера-Планка (III.5.23—k3a-7).

Таким образом, предложен другой способ обоснования теории броуновского движения — без использования представлений о случайных силах, использующий взамен концепцию столкновений Больцмана. Согласованность конечных результатов двух независимых подходов дает дополнительное подтверждение этих результатов.

△ Конец семинара 24

• *Возможное задание на дом:*

---

△ Начало семинара 25

## 5.2 $H$ -теорема Больцмана как проявление необратимости кинетических уравнений

Многие результаты статистической физики могут быть получены методами как равновесной, так и неравновесной теории, хотя сами теории основаны на качественно разных постулатах. Согласие равновесной и неравновесной статистической физики при решении конкретных задач является веским доводом в пользу обеих теорий.

Одним из наиболее ярких результатов статистической физики является  $H$ -теорема Больцмана, из которой вытекает, что равновесному состоянию соответствует минимально возможное значение  $H$ -функции Больцмана. Проверим это утверждение методами равновесной и неравновесной статистической физики.

### 5.2.1 Равновесное состояние как состояние с минимальным значением $H$ -функции

Рассмотрим сначала систему  $N$  независимых атомов, каждый из которых может находиться на разных уровнях энергии (в состояниях  $|k\rangle$ ). Основополагающим принципом равновесной статистической физики является постулат равновероятности, в соответствии с которым "все микроскопические состояния системы с одинаковой энергией равновероятны", то есть матрица плотности  $N$ -атомной системы зависит только от гамильтониана  $\hat{H}_N$ :

$$\hat{\rho}_N = f(\hat{H}_N). \quad [f1] \quad (III.5.28)$$

При этом постулируется также, что при  $N \rightarrow \infty$  функция  $f$  имеет вид

$$f(\mathcal{E}) \sim \exp[N\Phi(\mathcal{E}/N)]. \quad [f2] \quad (III.5.29)$$

Функция  $\Phi$  в показателе экспоненты зависит от постановки задачи. Так, для системы в большом термостате при температуре  $\theta_T$  функция  $\Phi$  является линейной:

$$\Phi(\varepsilon) = -\frac{1}{\theta_T} \varepsilon; \quad [f3] \quad (III.5.30)$$

если же задана удельная полная энергия системы  $\varepsilon$ , то функция  $\Phi(\varepsilon)$  равна нулю в малой окрестности точки  $\varepsilon$  и  $-\infty$  вне этой окрестности.

● ЗАДАЧА III.49:  $zk_4-1!$  Рассчитать  $w[N_1, N_2, \dots]$  — вероятность того, что  $N_1$  атомов находятся на уровне энергии  $|1\rangle$ ,  $N_2$  атомов — на уровне энергии  $|2\rangle, \dots$

□ РЕШЕНИЕ : Поскольку атомы не взаимодействуют, гамильтониан  $\hat{H}_N$  представляется в виде суммы гамильтонианов отдельных атомов

$$\hat{H}_N = \hat{H}^{(1)} + \dots + \hat{H}^{(N)}.$$

Будем обозначать через  $|k_1 \dots k_N\rangle$  состояние  $N$ -атомной системы, в котором первый атом находится на уровне  $k_1, \dots$ ,  $N$ -й атом — на уровне  $k_N$ . Тогда

$$\hat{H}^{(i)}|k_1 \dots k_N\rangle = E_{k_i}|k_1 \dots k_N\rangle,$$

где  $E_{k_i}$  — энергия состояния  $k_i$ . Следовательно,

$$\hat{H}|k_1 \dots k_N\rangle = (E_{k_1} + \dots + E_{k_N})|k_1 \dots k_N\rangle.$$

Вероятность того, что атомы находятся в состояниях  $k_1, \dots, k_N$ , равна диагональному элементу матрицы плотности (III.5.28—f1)

$$w_{k_1 \dots k_N} = \langle k_1 \dots k_N | \hat{\rho}_N | k_1 \dots k_N \rangle = \langle k_1 \dots k_N | f(\hat{H}_N) | k_1 \dots k_N \rangle = f(E_{k_1} + \dots + E_{k_N}). \quad [f4] \quad (III.5.31)$$

Поскольку атомы пространственно разнесены, состояния вида  $|12\rangle$  и  $|21\rangle$  являются разными. Следовательно, число комбинаций  $k_1, \dots, k_N$  с  $N_1$  единицами,  $N_2$  двойками и т.д. равно

$$\frac{N!}{N_1!N_2!\dots}$$

Поэтому искомая вероятность

$$w[N_1, N_2, \dots] = \frac{N!}{N_1!N_2!\dots} f(E_1N_1 + E_2N_2 + \dots) \quad [f5] \quad (III.5.32)$$

▲ ЗАМЕЧАНИЕ : Учитывая (III.5.29—f2), при  $N \rightarrow \infty$  получаем

$$w[N_1, N_2, \dots] \sim \frac{N!}{N_1!N_2!\dots} \exp[N\Phi(E_1\frac{N_1}{N} + E_2\frac{N_2}{N} + \dots)] \quad [f6] \quad (III.5.33)$$

Если обозначить через  $n_1 = N_1/N$ ,  $n_2 = N_2/N$ , ... относительные концентрации атомов на уровнях  $|1\rangle$ ,  $|2\rangle$ , ... то по формуле Стирлинга для  $N_i!$

$$N_i! \sim (N_i/e)^{N_i} \sqrt{2\pi N_i}. \quad [f7] \quad (III.5.34)$$

приводим соотношение (III.5.33—f6) к виду

$$w[N_1, N_2, \dots] \sim \frac{(N/e)^{N_1+N_2+\dots}}{(N_1/e)^{N_1}(N_2/e)^{N_2}\dots} \exp[N\Phi(E_1\frac{N_1}{N} + E_2\frac{N_2}{N} + \dots)] \sim \exp[N\{\Phi(E_1n_1 + E_2n_2 + \dots) - n_1\ln n_1 - n_2\ln n_2 - \dots\}] \quad [f8] \quad (III.5.35)$$

Отсюда видно, что наиболее вероятные значения величин  $(n_1, n_2, \dots)$  характеризуются минимумом величины

$$\mathbb{H} = \sum_i n_i \ln n_i - \Phi(\sum_i E_i n_i) \rightarrow \min \quad [f10] \quad (III.5.36)$$

при дополнительном условии

$$n_1 + n_2 + \dots = 1, \quad [f11] \quad (III.5.37)$$

При этом из общих результатов равновесной статистической физики вытекает, что характерные флуктуации относительных концентраций  $n_i$  порядка  $1/\sqrt{N}$ .

Утверждение (III.5.36—f10) можно назвать принципом минимума  $H$ -функции Больцмана.

● ЗАДАЧА III.50 НА ДОМ:  $zk_4-2!$  Показать, что  $H$ -функция Больцмана достигает минимального значения при условии (III.5.37—f11), если  $n_i$  — каноническое распределение Гиббса:

$$n_i = Ae^{-\beta \epsilon_i}, \quad A, \beta = const. \quad [f15] \quad (III.5.38)$$

□ **УКАЗАНИЕ К РЕШЕНИЮ** : Выразите  $n_1$  через  $n_2, n_3, \dots$  из (III.5.37—f11), подставьте это выражение в  $H$ -функцию (III.5.36—f10) и приравняйте ее производные нулю.

▲ **ЗАМЕЧАНИЕ** : Таким образом, каноническое распределение Гиббса вытекает из принципа минимума  $H$ -функции Больцмана: вне зависимости от конкретного вида функции  $\Phi$  наиболее вероятная концентрация атомов на  $k$ -м уровне определяется распределением (III.5.38—f15).

▲ **ЗАМЕЧАНИЕ** : Для классической системы аналог  $H$ -функции Больцмана (III.5.36—f10) можно записать как

$$\mathbb{H} = \int d\mathbf{p} F(\mathbf{p}) \ln F(\mathbf{p}) - \Phi \left( \int d\mathbf{p} F(\mathbf{p}) \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \right), \quad [k4 - 1a] \quad (III.5.39)$$

где  $F(\mathbf{p})$  — концентрация частиц с импульсом  $\mathbf{p}$ . Здесь аналогом номера уровня энергии является  $\mathbf{p}$ , суммы заменены на интегралы. В частности, для классической системы в термостате ( $\Phi(\varepsilon) = -\varepsilon/\theta$ )  $H$ -функция будет иметь вид

$$\mathbb{H} = \int d\mathbf{p} F(\mathbf{p}) \ln F(\mathbf{p}) + \frac{1}{\theta} \int d\mathbf{p} F(\mathbf{p}) \frac{\mathbf{p}^2}{2m}. \quad [k4 - 1] \quad (III.5.40)$$

При этом изменение системы единиц измерения концентрации изменит  $H$ -функцию на константу, однако не повлияет на точку минимума  $H$ -функции и на изменение  $H$ -функции.

Независимая проверка принципа минимума  $H$ -функции явилась бы важным доводом в пользу принципов равновесной статистической физики. И как раз именно такая проверка может быть осуществлена методами неравновесной статистической физики: Больцман доказал, что для систем, эволюция которых описывается уравнением Больцмана,  $H$ -функция может только убывать, но не возрастать. В этом и заключается знаменитая  $H$ -теорема Больцмана, к изучению которой мы и переходим.

### 5.2.2 Принцип детального равновесия и $H$ -теорема Больцмана для системы атомов

Рассмотрим методами неравновесной статистической физики систему атомов, взаимодействующую с полем излучения. Эволюция такой системы описывается уравнением Паули

$$\frac{dn_k}{dt} = \sum_{l \neq k} n_l W(l \rightarrow k) - \sum_{l \neq k} n_k W(k \rightarrow l), \quad [f28] \quad (III.5.41)$$

для относительных концентрации атомов на  $k$ -м уровне энергии  $n_k(t)$ , в которое входят вероятности переходов  $W(l \rightarrow k)$  с уровня  $l$  на уровень  $k$  в единицу времени.

Важным принципом неравновесной статистической физики является *принцип детального равновесия*, в соответствии с которым, если равновесное состояние уже установилось, число переходов за единицу времени с уровня  $k$  на уровень  $l$ , равное  $N n_k W(k \rightarrow l)$ , совпадает с числом переходов с уровня  $l$  на уровень  $k$  за единицу времени:

$$n_k W(k \rightarrow l) = n_l W(l \rightarrow k). \quad [f29] \quad (III.5.42)$$

Здесь  $n_l$  и  $n_k$  — равновесные значения концентраций атомов.

Принцип детального равновесия (III.5.42—f29) является весьма нетривиальным предположением: его нельзя получить из утверждения  $dn_k/dt = 0$ , из которого вытекает лишь, что

$$\sum_l n_k W(k \rightarrow l) = \sum_l n_l W(l \rightarrow k).$$

Обосновывать принцип детального равновесия для каждой конкретной модели можно только методами, лежащими за пределами статистической физики, например, рассчитывая вероятности переходов явно методами квантовой механики.

Если предположить, что принцип детального равновесия справедлив для состояния, описываемого каноническим распределением Гиббса, то вероятности переходов должны быть связаны соотношениями

$$e^{-E_k/\theta} W(k \rightarrow l) = e^{-E_l/\theta} W(l \rightarrow k). \quad [f30] \quad (III.5.43)$$

Формулу (III.5.43—f30) необходимо обосновывать методами квантовой механики. Оказывается, что если состояние поля излучения соответствует температуре  $\theta$ , формула (III.5.43—f30) действительно имеет место.

• ЗАДАЧА III.51: *zk4-3! Исходя из принципа детального равновесия (III.5.43—f30), показать, что для H-функции*

$$\mathbb{H} = \sum_k n_k(t) \ln n_k(t) + \frac{1}{\theta} \sum_k E_k n_k(t) \quad [f31] \quad (III.5.44)$$

*утверждение H-теоремы Больцмана*

$$d\mathbb{H}/dt \leq 0 \quad [f32] \quad (III.5.45)$$

*действительно справедливо. В каком случае  $d\mathbb{H}/dt = 0$ ?*

□ РЕШЕНИЕ : Продифференцируем функцию (III.5.44—f31) по  $t$ :

$$\frac{d\mathbb{H}}{dt} = \sum_k \frac{dn_k(t)}{dt} \ln n_k(t) + \sum_k \frac{dn_k(t)}{dt} + \frac{1}{\theta} \sum_k \frac{dn_k(t)}{dt} E_k. \quad [f33] \quad (III.5.46)$$

Из уравнения Паули (III.5.41—f28) сразу же вытекает, что

$$\sum_k \frac{dn_k}{dt} = 0. \quad [f34] \quad (III.5.47)$$

Формула (III.5.47—f34) имеет смысл сохранения полного числа частиц (или полной вероятности). Тем самым соотношение (III.5.46—f33) можно привести к виду

$$\frac{d\mathbb{H}}{dt} = \sum_k \frac{dn_k}{dt} \ln [n_k e^{E_k/\theta}].$$

Пользуясь уравнением Паули (III.5.41—f28), получаем:

$$\frac{d\mathbb{H}}{dt} = \sum_{kl} [n_l(t)W(l \rightarrow k) - n_k(t)W(k \rightarrow l)] \ln [n_k e^{E_k/\theta}]. \quad [f35] \quad (III.5.48)$$

Обозначим через  $\tilde{W}_{kl}$  величину

$$\tilde{W}_{kl} = e^{-E_k/\theta} W(k \rightarrow l),$$

пропорциональную числу переходов с уровня  $k$  на уровень  $l$  в единицу времени. Тогда принцип детального равновесия (III.5.43—f30) запишется как

$$\tilde{W}_{kl} = \tilde{W}_{lk}, \quad [f37] \quad (III.5.49)$$

а уравнение (III.5.48—f35) – как

$$\frac{d\mathbb{H}}{dt} = \sum_{k \neq l} [n_l(t)e^{E_l/\theta} - n_k(t)e^{E_k/\theta}] \tilde{W}_{kl} \ln [n_k e^{E_k/\theta}]. \quad [f38] \quad (III.5.50)$$

Если в формуле (III.5.50—f38) поменять местами индексы  $k$  и  $l$ , то получим

$$\frac{d\mathbb{H}}{dt} = \sum_{k \neq l} [n_k(t)e^{E_k/\theta} - n_l(t)e^{E_l/\theta}] \tilde{W}_{kl} \ln [n_l e^{E_l/\theta}]. \quad [f39] \quad (III.5.51)$$

Возьмем полусумму равенств (III.5.50—f38) и (III.5.51—f39). Имеем:

$$\frac{d\mathbb{H}}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{k \neq l} [n_l(t)e^{E_l/\theta} - n_k(t)e^{E_k/\theta}] \tilde{W}_{kl} (\ln [n_k e^{E_k/\theta}] - \ln [n_l e^{E_l/\theta}]). \quad [f40] \quad (III.5.52)$$

Заметим теперь, что неравенство  $(a-b)(\ln b - \ln a) \leq 0$  справедливо при любых  $a$  и  $b$ , поскольку логарифм является возрастающей функцией. Рассматривая это неравенство при  $a = \ln [n_k e^{E_k/\theta}]$ ,  $b = \ln [n_l e^{E_l/\theta}]$ , получаем, что

$$\frac{d\tilde{H}}{dt} \leq 0,$$

причем равенство достигается только в состоянии равновесия, когда

$$n_k e^{E_k/\theta} = n_l e^{E_l/\theta}$$

при всех  $k$  и  $l$ , или

$$n_k = \text{const} e^{-E_k/\theta}. \quad [f40z] \quad (III.5.53)$$

### 5.2.3 $H$ -теорема Больцмана для уравнения Фоккера-Планка

• ЗАДАЧА III.52:  $zk4-4!$  Для  $H$ -функции (III.5.40— $k4-1$ ) доказать  $H$ -теорему Больцмана  $d\mathbb{H}/dt \leq 0$  для уравнения Фоккера-Планка

$$\frac{\partial F}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}}(\Gamma \mathbf{p} F) + \Gamma m \theta \frac{\partial^2 F}{\partial \mathbf{p} \partial \mathbf{p}}. \quad [k4-2] \quad (III.5.54)$$

В каком случае  $d\mathbb{H}/dt = 0$ ?

□ РЕШЕНИЕ : Дифференцируя (III.5.40— $k4-1$ ), получаем

$$\frac{d\mathbb{H}}{dt} = \int d\mathbf{p} [\dot{F} \ln F + F \frac{1}{F} \dot{F}] + \int d\mathbf{p} \frac{\mathbf{p}^2}{2m\theta} \dot{F} = \int d\mathbf{p} \dot{F} (\ln F + \frac{\mathbf{p}^2}{2m\theta}),$$

поскольку из (III.5.54— $k4-2$ ) вытекает, что

$$\int d\mathbf{p} \dot{F} = 0.$$

Воспользуемся уравнением (III.5.54— $k4-2$ ) и проинтегрируем по частям:

$$\frac{d\mathbb{H}}{dt} = \int d\mathbf{p} (\ln F + \frac{\mathbf{p}^2}{2m\theta}) \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} (\Gamma \mathbf{p} F + \Gamma m \theta \frac{\partial F}{\partial \mathbf{p}}) = - \int d\mathbf{p} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} (\ln F + \frac{\mathbf{p}^2}{2m\theta}) \times (\Gamma \mathbf{p} F + \Gamma m \theta \frac{\partial F}{\partial \mathbf{p}}) = - \int d\mathbf{p} \left( \frac{\partial \ln F}{\partial \mathbf{p}} + \frac{\mathbf{p}}{m\theta} \right)^2 \Gamma m \theta F \leq 0.$$

Равенство достигается только в том случае, если

$$\frac{\partial \ln F}{\partial \mathbf{p}} + \frac{\mathbf{p}}{m\theta} = 0,$$

или

$$F(\mathbf{p}) = \text{const} \exp[-\frac{\mathbf{p}^2}{2m\theta}],$$

т.е. если состояние равновесия уже достигнуто.

### 5.2.4 $H$ -теорема Больцмана для модели Лоренца

Для модели Лоренца электронного газа можно записать

$$\mathbb{H} = \int d\mathbf{p} F \ln F,$$

поскольку энергия электронов  $\int d\mathbf{p} \frac{\mathbf{p}^2}{2m} F$  при столкновениях сохраняется.

• ЗАДАЧА III.53 НА ДОМ:  $zk4-5!$  Доказать  $H$ -теорему Больцмана для модели Лоренца электронного газа. В каком случае  $d\mathbb{H}/dt = 0$ ?

### 5.2.5 $H$ -теорема Больцмана для пространственно однородного газа сталкивающихся молекул

Докажем теперь  $H$ -теорему для уравнения

$$\frac{\partial F_t(\mathbf{p})}{\partial t} = I_c[F_t](\mathbf{p}).$$

с интегралом столкновений Больцмана (III.5.19— $k3a-4$ )

$$I_c[F](\mathbf{p}) = \int d\mathbf{p}' d\mathbf{p}_2' d\mathbf{p}_2 F(\mathbf{p}') F(\mathbf{p}_2') W(\mathbf{p}', \mathbf{p}_2' \rightarrow \mathbf{p}, \mathbf{p}_2) - \int d\mathbf{p}' d\mathbf{p}_2' d\mathbf{p}_2 F(\mathbf{p}) F(\mathbf{p}_2) W(\mathbf{p}, \mathbf{p}_2 \rightarrow \mathbf{p}', \mathbf{p}_2').$$

• ЗАДАЧА III.54:  $zk4-6!$  Записать интеграл столкновений (III.5.19— $k3a-4$ ) в симметризованном виде

$$I_c[F](\mathbf{p}) = \int d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2 d\mathbf{p}_1' d\mathbf{p}_2' (F(\mathbf{p}_1) F(\mathbf{p}_2) - F(\mathbf{p}_1') F(\mathbf{p}_2')) W(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2 \rightarrow \mathbf{p}_1', \mathbf{p}_2') \times \frac{1}{4} (\delta(\mathbf{p}_1' - \mathbf{p}) + \delta(\mathbf{p}_2' - \mathbf{p}) - \delta(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}) - \delta(\mathbf{p}_2 - \mathbf{p})). \quad [aa7] \quad (III.5.55)$$



□ РЕШЕНИЕ : Прежде всего, приведем интеграл столкновений (III.5.19—k3a-4) к виду

$$I_c[F](\mathbf{p}) = \int d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2 d\mathbf{p}'_1 d\mathbf{p}'_2 F(\mathbf{p}_1) F(\mathbf{p}_2) W(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2 \rightarrow \mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2) (\delta(\mathbf{p}'_1 - \mathbf{p}) - \delta(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p})). \quad [aa5] \quad (III.5.56)$$

Поменяем местами переменные  $\mathbf{p}_1 \leftrightarrow \mathbf{p}_2$  и  $\mathbf{p}'_1 \leftrightarrow \mathbf{p}'_2$ ; получим

$$I_c[F](\mathbf{p}) = \int d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2 d\mathbf{p}'_1 d\mathbf{p}'_2 F(\mathbf{p}_1) F(\mathbf{p}_2) W(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2 \rightarrow \mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2) (\delta(\mathbf{p}'_2 - \mathbf{p}) - \delta(\mathbf{p}_2 - \mathbf{p})). \quad [aa5-1] \quad (III.5.57)$$

Возьмем полусумму (III.5.56—aa5) и (III.5.57—aa5-1):

$$I_c[F](\mathbf{p}) = \frac{1}{2} \int d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2 d\mathbf{p}'_1 d\mathbf{p}'_2 F(\mathbf{p}_1) F(\mathbf{p}_2) W(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2 \rightarrow \mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2) (\delta(\mathbf{p}'_1 - \mathbf{p}) + \delta(\mathbf{p}'_2 - \mathbf{p}) - \delta(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}) - \delta(\mathbf{p}_2 - \mathbf{p})) \quad [aa5-2] \quad (III.5.58)$$

Поменяем теперь местами  $\mathbf{p}_1 \leftrightarrow \mathbf{p}'_1$  и  $\mathbf{p}_2 \leftrightarrow \mathbf{p}'_2$ ; воспользуемся принципом детального равновесия  $W(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2 \rightarrow \mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2) = W(\mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2 \rightarrow \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2)$ ; получим

$$I_c[F](\mathbf{p}) = \frac{1}{2} \int d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2 d\mathbf{p}'_1 d\mathbf{p}'_2 F(\mathbf{p}'_1) F(\mathbf{p}'_2) W(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2 \rightarrow \mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2) (\delta(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}) + \delta(\mathbf{p}_2 - \mathbf{p}) - \delta(\mathbf{p}'_1 - \mathbf{p}) - \delta(\mathbf{p}'_2 - \mathbf{p})) \quad [aa5-3] \quad (III.5.59)$$

Беря полусумму (III.5.58—aa5-2) и (III.5.59—aa5-3), получаем искомую формулу (III.5.55—aa7).

Утверждение (III.5.55—aa7) называют также леммой Больцмана. Из нее вытекают важные следствия.

• ЗАДАЧА III.55 НА ДОМ:  $zk_4-7!$  Установить, что

$$\int d\mathbf{p} I_c[F](\mathbf{p}) = 0, \quad \int d\mathbf{p} \mathbf{p} I_c[F](\mathbf{p}) = 0, \quad \int d\mathbf{p} \frac{\mathbf{p}^2}{2m} I_c[f](\mathbf{p}) = 0.$$

□ УКАЗАНИЕ К РЕШЕНИЮ : Воспользуйтесь законами сохранения энергии и импульса при столкновениях.

Аналогичные утверждения справедливы и для других моделей.

• ЗАДАЧА III.56 НА ДОМ:  $zk_4-8!$  Показать, что для интеграла столкновений Фоккера-Планка справедливо только одно свойство

$$\int d\mathbf{p} I_c[F](\mathbf{p}) = 0,$$

а для модели Лоренца — два свойства

$$\int d\mathbf{p} I_c[F](\mathbf{p}) = 0, \quad \int d\mathbf{p} \mathbf{p} I_c[F](\mathbf{p}) = 0, \quad \int d\mathbf{p} \frac{\mathbf{p}^2}{2m} I_c[f](\mathbf{p}) = 0.$$

Перейдем теперь к доказательству  $H$ -теоремы Больцмана.

• ЗАДАЧА III.57:  $zk_4-9!$  Для  $H$ -функции

$$\mathbb{H} = \int d\mathbf{p} F \ln F$$

доказать  $H$ -теорему Больцмана для уравнения Больцмана с интегралом столкновений (III.5.55—aa7).

□ РЕШЕНИЕ : С учетом сохранения числа частиц Для производной  $d\mathbb{H}/dt$  имеем

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbb{H}}{dt} &= \int d\mathbf{p} \frac{\partial F(\mathbf{p}, t)}{\partial t} \ln F(\mathbf{p}, t) + \int d\mathbf{p} \frac{\partial F(\mathbf{p}, t)}{\partial t} = \int d\mathbf{p} \ln F_t(\mathbf{p}) I_c[F_t](\mathbf{p}) = \\ &= \int d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2 d\mathbf{p}'_1 d\mathbf{p}'_2 (F(\mathbf{p}_1) F(\mathbf{p}_2) - F(\mathbf{p}'_1) F(\mathbf{p}'_2)) W(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2 \rightarrow \mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2) \\ &\quad \times \frac{1}{4} (\ln[F(\mathbf{p}'_1) F(\mathbf{p}'_2)] - \ln[F(\mathbf{p}_1) F(\mathbf{p}_2)]). \end{aligned} \quad [f56] \quad (III.5.60)$$

Из свойства  $(a-b)(\ln b - \ln a) \leq 0$  получаем, что  $d\mathbb{H}/dt \leq 0$ .

▲ ЗАМЕЧАНИЕ : В формуле (III.5.60—f56) равенство достигается, если только

$$F(\mathbf{p}_1) F(\mathbf{p}_2) = F(\mathbf{p}'_1) F(\mathbf{p}'_2) \quad [f57] \quad (III.5.61)$$

для всех таких  $\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2$ , что

$$W(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2 \rightarrow \mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2) \neq 0.$$

Интеграл столкновений Больцмана (III.5.56—aa5) обращается в нуль тогда и только тогда, когда выполнено свойство (III.5.61—f57).

### 5.2.6 Функция, обращающая в нуль интеграл столкновений Больцмана для однокомпонентного газа

Исследуем общий вид функции, удовлетворяющей свойству (III.5.61—f57) и обращающей таким образом в нуль интеграл столкновений Больцмана (III.5.56—aa5). Ответ "угадывается" сразу: очевидно, что для функции вида

$$F(\mathbf{p}) = \exp[\gamma + \mathbf{a}\mathbf{p} + \frac{\alpha}{2}\mathbf{p}^2] \quad [f67] \quad (III.5.62)$$

ввиду законов сохранения свойство (III.5.61—f57) справедливо. Функция (III.5.62—f67) имеет простой физический смысл: она задает распределение Максвелла. Выделяя в показателе экспоненты полный квадрат, приводим функцию  $F$  к виду

$$F(\mathbf{p}) = \frac{n}{(2\pi m\theta)^{3/2}} \exp[-\frac{1}{2m\theta}(\mathbf{p} - m\mathbf{V})^2]. \quad [f68] \quad (III.5.63)$$

Величину  $n$  можно проинтерпретировать как концентрацию частиц,  $\theta$  — как температуру,  $\mathbf{V}$  - как гидродинамическую скорость.

● **ЗАДАЧА III.58**: *zk4-10!* Показать, что не существует других функций, обращающих в нуль интеграл столкновений Больцмана.

□ **РЕШЕНИЕ** : Удобно перейти в систему центра масс. Обозначим через  $\mathbf{P}$  суммарный импульс частиц (он один и тот же до и после столкновения); переобозначим

$$\begin{aligned} \mathbf{p}_1 &= \mathbf{P}/2 + \mathbf{k}, & \mathbf{p}_2 &= \mathbf{P}/2 - \mathbf{k}. \\ \mathbf{p}'_1 &= \mathbf{P}/2 + \mathbf{k}', & \mathbf{p}'_2 &= \mathbf{P}/2 - \mathbf{k}'. \end{aligned}$$

В системе центра масс закон сохранения энергии записывается как  $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'|$ .

Условие (III.5.61—f57) можно представить в виде

$$\ln F(\frac{\mathbf{P}}{2} + \mathbf{k}) + \ln F(\frac{\mathbf{P}}{2} - \mathbf{k}) = \ln F(\frac{\mathbf{P}}{2} + \mathbf{k}') + \ln F(\frac{\mathbf{P}}{2} - \mathbf{k}'); \quad |\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'|.$$

Следовательно, функция вида

$$\varphi(\mathbf{P}, \mathbf{k}) = \ln F(\frac{\mathbf{P}}{2} + \mathbf{k}) + \ln F(\frac{\mathbf{P}}{2} - \mathbf{k}) \quad [f59] \quad (III.5.64)$$

зависит от  $\mathbf{P}$  и модуля  $\mathbf{k}$ :

$$\varphi(\mathbf{P}, \mathbf{k}) = \tilde{\varphi}(\mathbf{P}, k^2/2).$$

Тем самым градиент  $\varphi$  по  $\mathbf{k}$  направлен параллельно  $\mathbf{k}$ :

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \mathbf{k}} = \mathbf{k} \frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial u}(\mathbf{P}, u) \parallel \mathbf{k}. \quad [f60] \quad (III.5.65)$$

Вычислим градиент  $\frac{\partial \varphi}{\partial \mathbf{k}}$  из формулы (III.5.64—f59)

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \mathbf{k}} = \frac{\partial \ln F(\mathbf{p}_1)}{\partial \mathbf{p}_1} \Big|_{\mathbf{p}_1=\mathbf{P}/2+\mathbf{k}} - \frac{\partial \ln F(\mathbf{p}_2)}{\partial \mathbf{p}_2} \Big|_{\mathbf{p}_2=\mathbf{P}/2-\mathbf{k}}$$

Следовательно, формула (III.5.65—f60) преобразуется к виду

$$\frac{\partial \ln F(\mathbf{p}_1)}{\partial \mathbf{p}_1} - \frac{\partial \ln F(\mathbf{p}_2)}{\partial \mathbf{p}_2} \parallel \mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2. \quad [f61] \quad (III.5.66)$$

Подставляя  $\mathbf{p}_1 = \mathbf{p}$ ,  $\mathbf{p}_2 = 0$ , находим, что

$$\frac{\partial \ln F(\mathbf{p})}{\partial \mathbf{p}} = \mathbf{a} + \alpha(\mathbf{p})\mathbf{p}, \quad [f61a] \quad (III.5.67)$$

где  $\mathbf{a} = const$ . Условие (III.5.66—f61) в новых обозначениях запишется как

$$\alpha(\mathbf{p}_1)\mathbf{p}_1 - \alpha(\mathbf{p}_2)\mathbf{p}_2 \parallel \mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2;$$

отсюда получаем  $\alpha(\mathbf{p}) = const$ . Из (III.5.67—f61a) получаем (III.5.62—f67).

△ Конец семинара 25

● *Возможное задание на дом: задачи III.50—zk4-2, III.53—zk4-5, III.55—zk4-7, III.56—zk4-8.*

△ Начало семинара 26

### 5.3 Оценка времен релаксации для кинетических уравнений

Как показано в предыдущем пункте, равновесное распределение обращает в нуль интеграл столкновений, а во всех остальных случаях  $H$ -функция Больцмана убывает с течением времени — остальные состояния оказываются неравновесными. Часто бывает, что неравновесная функция распределения  $F_0$  отличается от равновесной  $F_0$  на малую величину  $\delta F$ . Представляет интерес вопрос о том, как эволюционирует указанное отклонение  $\delta F$ , достигается ли самопроизвольно с течением времени состояние равновесия и если да, то за какое время.

При этом уравнение для модели Лоренца электронного газа и уравнение Фоккера-Планка линейны, уравнение Больцмана для газа сталкивающихся частиц нелинейно. Поэтому в первых двух случаях уравнение эволюции для  $\delta F$  совпадает с исходным кинетическим уравнением

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta F = I_c[\delta F]; \quad [k4 - 10] \quad (III.5.68)$$

в последнем же случае надо разложить интеграл столкновений Больцмана в ряд по  $\delta F$  и удержать линейное по  $\delta F$  слагаемое:

$$I_c[F_0 + \delta F] \simeq I_c[F_0] + \mathcal{L}_c \delta F + \dots \simeq \mathcal{L}_c \delta F. \quad [k4 - 11] \quad (III.5.69)$$

Здесь  $F_0$  обращает в нуль интеграл столкновений Больцмана;  $\mathcal{L}_c$  называется линеаризованным интегралом столкновений Больцмана. Уравнение на  $\delta F$  принимает вид

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta F = \mathcal{L}_c \delta F. \quad [k4 - 12] \quad (III.5.70)$$

Чтобы исследовать задачу Коши для уравнения (III.5.70—k4-12), можно найти собственные функции<sup>58</sup> оператора  $\mathcal{L}_c$ :

$$\mathcal{L}_c \delta F^{(n)} = -\nu_n \delta F^{(n)}, \quad [k4 - 13] \quad (III.5.71)$$

разложить по ним начальное условие

$$\delta F|_{t=0} = \sum_n c_n \delta F^{(n)}$$

и записать решение в виде

$$\delta F(\mathbf{p}, t) = \sum_n c_n e^{-\nu_n t} \delta F^{(n)}(\mathbf{p}).$$

Следовательно, система будет самопроизвольно достигать равновесного состояния, если все  $\nu_n \geq 0$ ; величины же  $1/\nu_n$  являются временами релаксации.

Задача на собственные значения (III.5.71—k4-13) достаточно сложна — как правило, она решается только с применением численных методов. Однако оценка по порядку величины для собственных значений и времен релаксации достаточно элементарна: можно перейти в систему единиц, где все величины безразмерны и порядка единицы. Проиллюстрируем данный метод оценки на примерах.

#### 5.3.1 Кинетическое уравнение Фоккера-Планка

Для кинетического уравнения Фоккера-Планка линеаризованный интеграл столкновений совпадает с обычным, поэтому задача на собственные значения (III.5.71—k4-13) имеет вид

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} (\Gamma \mathbf{p} \delta F) + \Gamma m \theta \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{p} \partial \mathbf{p}} \delta F = -\nu \delta F. \quad [k4 - 14] \quad (III.5.72)$$

• ЗАДАЧА III.59: *zk4-11! Оценить  $\nu$  по порядку величины.*

<sup>58</sup>В сложные математические вопросы функционального анализа, связанные с записью разложения по собственным функциям оператора в бесконечномерном случае, мы здесь не вникаем.

□ РЕШЕНИЕ : Перемасштабируем импульс  $\mathbf{p}$  в  $\sqrt{m\theta}$  раз:

$$\mathbf{p} = \sqrt{m\theta} \mathbf{k},$$

где  $\mathbf{k}$  — ”безразмерный” импульс; тогда уравнение (III.5.72—k4-14) примет вид

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} (\mathbf{k} \delta F) + \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{k} \partial \mathbf{k}} \delta F = -\frac{\nu}{\Gamma} \delta F;$$

следовательно,  $\nu/\Gamma$  — безразмерная величина порядка единицы и

$$\nu \sim \Gamma.$$

▲ ЗАМЕЧАНИЕ : Таким образом, характерное время релаксации для газа броуновских частиц порядка  $1/\Gamma$ , что согласуется с другими подходами к теории броуновского движения.

### 5.3.2 Модель Лоренца электронного газа

В этом случае интеграл столкновений Больцмана также линеен, и задача (III.5.71—k4-13) имеет вид

$$\int d\mathbf{p}' \delta F(\mathbf{p}') W(\mathbf{p}' \rightarrow \mathbf{p}) - \int d\mathbf{p}' \delta F(\mathbf{p}) W(\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p}') = -\nu \delta F(\mathbf{p}), \quad [k4-15] \quad (III.5.73)$$

причем вероятность перехода в единицу времени выражается через концентрацию рассеивателей  $n_0$  и сечение рассеяния

$$W(\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p}') = n_0 \frac{|\mathbf{p}|}{m} \frac{d\sigma(\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p}')}{d\mathbf{p}'}.$$

● ЗАДАЧА III.60 : zk4-12! Известно, что по порядку величины сечение рассеяния электрона на атоме  $\sigma_0$ . Оценить  $\nu$ .

□ РЕШЕНИЕ : Перемасштабируем все импульсы и сечение рассеяния:

$$\mathbf{p} = \sqrt{m\theta} \mathbf{k}, \quad \mathbf{p}' = \sqrt{m\theta} \mathbf{k}', \quad d\sigma = \sigma_0 d\Sigma, \quad \delta F(\mathbf{p}) = \delta f(\mathbf{k}).$$

Тогда

$$W(\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p}') = n_0 \sigma_0 \sqrt{\frac{\theta}{m}} \frac{1}{(m\theta)^{3/2}} w(\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}'),$$

где

$$w(\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}') = |\mathbf{k}| \frac{d\Sigma(\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}')}{d\mathbf{k}'},$$

$$d\mathbf{p}' = (m\theta)^{3/2} d\mathbf{k}',$$

и уравнение (III.5.73—k4-15) принимает вид

$$\int d\mathbf{k}' \delta f(\mathbf{k}') w(\mathbf{k}' \rightarrow \mathbf{k}) - \int d\mathbf{k}' \delta f(\mathbf{k}) w(\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}') = -\frac{\nu}{n_0 \sigma_0 \sqrt{\theta/m}} \delta f(\mathbf{k}).$$

Следовательно, по порядку величины

$$\nu \sim n_0 \sigma_0 \sqrt{\frac{\theta}{m}}. \quad [k4-16] \quad (III.5.74)$$

▲ ЗАМЕЧАНИЕ : В формуле (III.5.74—k4-16)  $\theta$  — характерное значение энергии электрона. Для сильно вырожденного электронного газа вместо  $\theta$  в формулу (III.5.74—k4-16) следует подставить химический потенциал.

▲ ЗАМЕЧАНИЕ : Характерное время релаксации оказывается порядка времени свободного пробега  $\frac{1}{n_0 \sigma_0 \sqrt{\theta/m}}$ .

### 5.3.3 Модель Больцмана газа со столкновениями

Для этой модели интеграл столкновений нелинеен — сначала надо записать линеаризованное уравнение Больцмана.

• ЗАДАЧА III.61:  $zk4-13!$  Найти явный вид линеаризованного интеграла столкновений Больцмана.

□ РЕШЕНИЕ : Воспользуемся формулой (III.5.55—aa7):

$$I_c[F](\mathbf{p}) = \int d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2 d\mathbf{p}'_1 d\mathbf{p}'_2 W(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2 \rightarrow \mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2) \times \frac{1}{4} (F(\mathbf{p}_1)F(\mathbf{p}_2) - F(\mathbf{p}'_1)F(\mathbf{p}'_2)) \times [\delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}'_1) + \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}'_2) - \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}_1) - \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}_2)].$$

Представим функцию  $F$  как

$$F(\mathbf{p}, t) = F_0(\mathbf{p})(1 + \varphi(\mathbf{p}, t)),$$

где  $F_0(\mathbf{p})$  — равновесное распределение

$$F_0(\mathbf{p}) = \frac{n_0}{(2\pi m\theta)^{3/2}} \exp \left[ -\frac{(\mathbf{p} - m\mathbf{V})^2}{2m\theta} \right], \quad [g2] \quad (III.5.75)$$

а

$$\varphi = \frac{\delta F}{F_0} -$$

малая поправка к единице. Запишем:

$$F(\mathbf{p}_1)F(\mathbf{p}_2) - F(\mathbf{p}'_1)F(\mathbf{p}'_2) = F_0(\mathbf{p}_1)F_0(\mathbf{p}_2) \times \{ (1 + \varphi(\mathbf{p}_1))(1 + \varphi(\mathbf{p}_2)) - (1 + \varphi(\mathbf{p}'_1))(1 + \varphi(\mathbf{p}'_2)) \} \simeq F_0(\mathbf{p}_1)F_0(\mathbf{p}_2) \{ \varphi(\mathbf{p}_1) + \varphi(\mathbf{p}_2) - \varphi(\mathbf{p}'_1) - \varphi(\mathbf{p}'_2) \}.$$

Здесь учтено, что при отличной от нуля вероятности столкновения  $W(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2 \rightarrow \mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2)$  выполняются законы сохранения энергии и импульса, и поэтому  $F_0(\mathbf{p}_1)F_0(\mathbf{p}_2) = F_0(\mathbf{p}'_1)F_0(\mathbf{p}'_2)$ ; отброшены слагаемые порядка  $\varphi^2$ . Вспоминая, что  $\varphi = \delta F/F_0$ , отсюда получим:

$$(\mathcal{L}_c \delta F)(\mathbf{p}) = \int d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2 d\mathbf{p}'_1 d\mathbf{p}'_2 W(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2 \rightarrow \mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2) F_0(\mathbf{p}_1)F_0(\mathbf{p}_2) \times \left( \frac{\delta F(\mathbf{p}_1)}{F_0(\mathbf{p}_1)} + \frac{\delta F(\mathbf{p}_2)}{F_0(\mathbf{p}_2)} - \frac{\delta F(\mathbf{p}'_1)}{F_0(\mathbf{p}'_1)} - \frac{\delta F(\mathbf{p}'_2)}{F_0(\mathbf{p}'_2)} \right) \frac{1}{4} [\delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}'_1) + \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}'_2) - \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}_1) - \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}_2)]. \quad [g4] \quad (III.5.76)$$

• ЗАДАЧА III.62 НА ДОМ:  $zk4-14!$  Оценить по порядку величины собственные значения  $\nu$  задачи (III.5.71—k4-13).

▲ ОТВЕТ : совпадает с (III.5.74—k4-16).

□ УКАЗАНИЕ К РЕШЕНИЮ : Действуйте по аналогии с задачей III.60—zk4-12.

• ЗАДАЧА III.63 НА ДОМ:  $zk4-14b!$  Показать, что оператор  $\mathcal{L}_c$  при  $\mathbf{V} = 0$  переводит четные функции в четные, нечетные — в нечетные.

▲ ЗАМЕЧАНИЕ : Характерное время релаксации для газа Больцмана по порядку величины совпадает с временем свободного пробега.

### 5.3.4 Положительность времен релаксации

Остановимся на проверке свойства  $\nu_n \geq 0$ . Для этого введем в пространстве функций, зависящих от  $\mathbf{p}$ , скалярное произведение

$$\langle \delta \tilde{F}, \delta F \rangle = \int d\mathbf{p} \frac{\delta \tilde{F}(\mathbf{p}) \delta F(\mathbf{p})}{F_0(\mathbf{p})}. \quad [g6] \quad (III.5.77)$$

Тогда матричный элемент оператора  $\mathcal{L}_c$  запишется следующим образом:

$$\langle \delta \tilde{F}, \mathcal{L}_c \delta F \rangle = \int d\mathbf{p} \frac{\delta \tilde{F}(\mathbf{p})}{F_0(\mathbf{p})} (\mathcal{L}_c \delta F)(\mathbf{p}).$$

• ЗАДАЧА III.64 НА ДОМ: zk4-15! 1. Показать, что для всех трех случаев оператор  $\mathcal{L}_c$  эрмитов относительно введенного скалярного произведения:

$$\langle \delta \tilde{F}, \mathcal{L}_c \delta F \rangle = \langle \mathcal{L}_c \delta \tilde{F}, \delta F \rangle. \quad [g7] \quad (III.5.78)$$

2. Показать, что для всех трех случаев оператор  $\mathcal{L}_c$  отрицательно определен:

$$\langle \delta F, \mathcal{L}_c \delta F \rangle \leq 0. \quad [g8] \quad (III.5.79)$$

3. Показать, что равенство в формуле (III.5.79—g8) достигается только в следующих случаях:

- ★ для уравнения Фоккера-Планка — при  $\delta F = \text{const} F_0$ ;
- ★ для модели Лоренца электронного газа — при  $\delta F = \delta F(|\mathbf{p}|)$ ;
- ★ для модели Больцмана газа со столкновениями — при  $\delta F = (\gamma + \mathbf{a} \cdot \mathbf{p} + \frac{\alpha}{2} \mathbf{p}^2) F_0$ .

□ УКАЗАНИЕ К РЕШЕНИЮ : Для уравнения Фоккера-Планка  $\mathcal{L}_c = I_c$  и

$$\langle \delta \tilde{F}, \mathcal{L}_c \delta F \rangle = - \int d\mathbf{p} \frac{\Gamma m \theta}{F_0} \left( \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \delta F + \frac{\mathbf{p}}{m \theta} \delta F \right) \left( \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \delta \tilde{F} + \frac{\mathbf{p}}{m \theta} \delta \tilde{F} \right).$$

для модели Лоренца электронного газа

$$\langle \delta \tilde{F}, \mathcal{L}_c \delta F \rangle = - \frac{1}{2} \int d\mathbf{p} d\mathbf{p}' W(\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p}') F_0(\mathbf{p}) \left[ \frac{\delta F(\mathbf{p})}{F_0(\mathbf{p})} - \frac{\delta F(\mathbf{p}')}{F_0(\mathbf{p}')} \right] \left[ \frac{\delta \tilde{F}(\mathbf{p})}{F_0(\mathbf{p})} - \frac{\delta \tilde{F}(\mathbf{p}')}{F_0(\mathbf{p}')} \right];$$

для модели Больцмана газа со столкновениями

$$\begin{aligned} \langle \delta \tilde{F}, \mathcal{L}_c \delta F \rangle = & - \int d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2 d\mathbf{p}'_1 d\mathbf{p}'_2 W(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2 \rightarrow \mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2) F_0(\mathbf{p}_1) F_0(\mathbf{p}_2) \\ & \times \frac{1}{4} \left( \frac{\delta F(\mathbf{p}_1)}{F_0(\mathbf{p}_1)} + \frac{\delta F(\mathbf{p}_2)}{F_0(\mathbf{p}_2)} - \frac{\delta F(\mathbf{p}'_1)}{F_0(\mathbf{p}'_1)} - \frac{\delta F(\mathbf{p}'_2)}{F_0(\mathbf{p}'_2)} \right) \left( \frac{\delta \tilde{F}(\mathbf{p}_1)}{F_0(\mathbf{p}_1)} + \frac{\delta \tilde{F}(\mathbf{p}_2)}{F_0(\mathbf{p}_2)} - \frac{\delta \tilde{F}(\mathbf{p}'_1)}{F_0(\mathbf{p}'_1)} - \frac{\delta \tilde{F}(\mathbf{p}'_2)}{F_0(\mathbf{p}'_2)} \right). \end{aligned}$$

▲ ЗАМЕЧАНИЕ : Из результатов задачи III.64—zk4-15 вытекает, что собственные функции оператора  $\mathcal{L}_c$ , отвечающие различным собственным значениям, ортогональны относительно скалярного произведения (III.5.77—g6); сами собственные значения  $\nu_n$  вещественны, неотрицательны; собственные функции, отвечающие нулевому собственному значению, перечислены явно.

▲ ЗАМЕЧАНИЕ : Наличие у интеграла столкновений нулевых собственных значений и соответствующих им "нулевых мод" может быть проинтерпретировано следующим образом. Состояние равновесия у рассматриваемых систем не единственно. Например, у газа Больцмана состояние равновесия характеризуется концентрацией частиц  $n$ , температурой  $\theta$  и гидродинамической скоростью  $\mathbf{V}$ . "Нулевая мода"  $\delta F$  как раз и соответствует переходу в другое бесконечно близкое равновесное состояние, которое не может самопроизвольно перейти в исходное.

▲ ЗАМЕЧАНИЕ : Утверждение (III.5.79—g8) является линеаризованным аналогом  $H$ -теоремы Больцмана. Можно показать, что скалярное произведение (III.5.78—g7) совпадает с  $H$ -функцией Больцмана в квадратичном приближении по  $\delta F$ ; тогда свойство (III.5.79—g8) означает, что оно с течением времени может только убывать  $\frac{d}{dt} \langle \delta F, \delta F \rangle \leq 0$ .

## §6 От кинетических уравнений к гидродинамике

## 6.1 Кинетические уравнения в пространственно неоднородном случае

Обобщим теперь приведенные выше кинетические уравнения на случай, когда концентрация частиц зависит не только от импульсов, но и от координат:  $F = F(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t) = F_{\mathbf{r},t}(\mathbf{p})$ . Если бы столкновений частиц друг с другом не было, эволюция функции  $F$  описывалась уравнением Лиувилля:

$$\frac{\partial F}{\partial t} = \{H; F\}.$$

Для частиц, движущихся в потенциале  $U(\mathbf{r})$ , гамильтониан

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + U(\mathbf{r}),$$

так что

$$\{H, F\} = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}} \frac{\partial F}{\partial \mathbf{p}} - \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}} \frac{\partial F}{\partial \mathbf{r}} = \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}} \frac{\partial F}{\partial \mathbf{p}} - \frac{\mathbf{p}}{m} \frac{\partial F}{\partial \mathbf{r}},$$

и уравнение Лиувилля принимает вид

$$\frac{\partial F}{\partial t} = \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}} \frac{\partial F}{\partial \mathbf{p}} - \frac{\mathbf{p}}{m} \frac{\partial F}{\partial \mathbf{r}}. \quad [k6-1] \quad (III.6.1)$$

Правую часть уравнения (III.6.1—k6-1) можно проинтерпретировать как изменение концентрации частиц в данной точке фазового пространства за единицу времени.

Кинетическое уравнение в пространственно неоднородном случае с учетом столкновений записывается в виде:

$$\frac{\partial F}{\partial t} = \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}} \frac{\partial F}{\partial \mathbf{p}} - \frac{\mathbf{p}}{m} \frac{\partial F}{\partial \mathbf{r}} + I_c[F]; \quad [k6-2] \quad (III.6.2)$$

его можно проинтерпретировать следующим образом: изменение концентрации частиц происходит за счет как механической эволюции (первые два слагаемых в правой части), так и столкновений (третье слагаемое в правой части). В параграфе 4 из уравнения Ланжевена уже было получено пространственно неоднородное уравнение Фоккера-Планка в виде (III.6.2—k6-2); обоснование же остальных кинетических уравнений из микроскопической теории — задача весьма нетривиальная; поэтому обсуждать ее мы не будем, а примем кинетическое уравнение (III.6.2—k6-2) за отправную точку рассуждений.

Оказывается, что из уравнения (III.6.2—k6-2) можно вывести уравнения гидродинамики. При этом в нулевом приближении ("приближение идеальной жидкости") предполагается, что равновесное распределение устанавливается мгновенно в каждой точке пространства. Разумеется, это утверждение справедливо лишь приближенно. Учет первой поправки приводит к уравнениям вязкой жидкости, которые содержат коэффициенты переноса; они могут быть рассчитаны на основе кинетической теории.

## 6.2 Вывод гидродинамического уравнений Фоккера-Планка из кинетического уравнения Фоккера-Планка

Рассмотрим кинетическое уравнение (III.6.2—k6-2) с интегралом столкновений Фоккера-Планка

$$I_c[F] = \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} (\Gamma \mathbf{p} F + \Gamma m \theta \frac{\partial F}{\partial \mathbf{p}}) \quad [k6-2a] \quad (III.6.3)$$

и получим из него гидродинамическое уравнение Фоккера-Планка.

• ЗАДАЧА III.65: *zk6-1! Получить соотношение*

$$\frac{\partial}{\partial t} \int d\mathbf{p} F + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \int d\mathbf{p} \frac{\mathbf{p}}{m} F = 0. \quad [k6-3] \quad (III.6.4)$$

□ РЕШЕНИЕ : Воспользуемся полученным ранее свойством интеграла столкновений

$$\int d\mathbf{p} I_c[F] = 0$$

и проинтегрируем уравнение (III.6.2—k6-2) по  $\mathbf{p}$ . Тогда, поскольку

$$\int d\mathbf{p} \frac{\partial F}{\partial \mathbf{p}} = 0, \quad \int d\mathbf{p} \frac{\partial F}{\partial \mathbf{p}} = \frac{\partial}{\partial t} \int d\mathbf{p} F, \quad \int d\mathbf{p} \frac{\mathbf{p}}{m} \frac{\partial F}{\partial \mathbf{r}} = \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \int d\mathbf{p} \frac{\mathbf{p}}{m} F,$$

получаем соотношение (III.6.4—k6-3).

▲ ЗАМЕЧАНИЕ : Уравнение (III.6.4—k6-3) можно проинтерпретировать как уравнение непрерывности для газа броуновских частиц:  $\int d\mathbf{p} F$  является концентрацией броуновских частиц,  $\int \frac{\mathbf{p}}{m} F$  — плотностью потока броуновских частиц.

В нулевом приближении предполагаем, что в каждой точке пространства мгновенно устанавливается максвелловское распределение, обращающее в нуль интеграл столкновений:

$$F \simeq F_0 = \frac{n}{(2\pi m\theta)^{3/2}} e^{-\frac{\mathbf{p}^2}{2m\theta}} \equiv n w(\mathbf{p}),$$

здесь  $n = n(\mathbf{r}, t)$  — концентрация частиц,  $w(\mathbf{p})$  — максвелловское распределение. Тогда в нулевом приближении, подставляя  $F \sim F_0$ , имеем:

$$\int d\mathbf{p} F \simeq n, \quad \int d\mathbf{p} \frac{\mathbf{p}}{m} F \simeq 0. \quad [k6-4] \quad (III.6.5)$$

Второй из интегралов обращается в нуль ввиду нечетности подынтегрального выражения. Подставляя (III.6.5—k6-4) в (III.6.4—k6-3), приходим к уравнению нулевого приближения:

$$\frac{\partial n}{\partial t} \simeq 0, \quad [k6-5] \quad (III.6.6)$$

согласно которому никакой эволюции не происходит. Следовательно, нулевого приближения оказывается недостаточно для описания явления диффузии броуновских частиц, и необходимо использовать следующее приближение.

Будем искать решение уравнения (III.6.2—k6-2) в виде

$$F \simeq F_0 + F_1,$$

где  $F_1$  — поправка к равновесному распределению  $F_0$ . Учтем, что интеграл столкновений Фоккера-Планка линеен:

$$I_c[F] = I_c[F_0] + I_c[F_1] = I_c[F_1],$$

а производной  $\frac{\partial F_0}{\partial t}$  можно пренебречь, поскольку в нулевом приближении концентрация частиц не изменяется. Тогда уравнение (III.6.2—k6-2) в первом приближении запишется как

$$\frac{\mathbf{p}}{m} \frac{\partial F_0}{\partial \mathbf{r}} - \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}} \frac{\partial F_0}{\partial \mathbf{p}} = I_c[F_1]. \quad [k6-6] \quad (III.6.7)$$

Таким образом, возникает задача о решении относительно  $F_1$  уравнения вида

$$I_c[F_1] = G_1,$$

где  $G_1$  — известная функция.

● ЗАДАЧА III.66 : zk6-2! Разрешить уравнение (III.6.7—k6-6) относительно  $F_1$ .



□ РЕШЕНИЕ : Найдем сначала явный вид функции  $G_1$ :

$$G_1 = \frac{\mathbf{p}}{m} \frac{\partial n}{\partial \mathbf{r}} w(\mathbf{p}) - \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}} n \left( -\frac{\mathbf{p}}{m\theta} \right) w(\mathbf{p}) = \left( \frac{\partial n}{\partial \mathbf{r}} + \frac{n}{\theta} \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}} \right) \frac{\mathbf{p}}{m} w(\mathbf{p}).$$

Будем искать решение уравнения (III.6.7—k6-6) в виде

$$F_1 = \frac{\mathbf{p}}{m} \mathbf{G} w(\mathbf{p}), \quad [k6-7] \quad (III.6.8)$$

где  $\mathbf{G} = \mathbf{G}(\mathbf{r}, t)$  — неизвестный вектор. Преобразуем интеграл столкновений Фоккера-Планка:

$$\begin{aligned} I_c[F_1] &= \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \left( e^{-\frac{\mathbf{p}^2}{2m\theta}} \Gamma m \theta \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} (F_1 e^{\frac{\mathbf{p}^2}{2m\theta}}) \right) = \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \left( e^{-\frac{\mathbf{p}^2}{2m\theta}} \Gamma m \theta \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \left( \frac{\mathbf{p}}{m} \mathbf{G} \frac{1}{(2\pi m\theta)^{3/2}} \right) \right) = \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \left( e^{-\frac{\mathbf{p}^2}{2m\theta}} \Gamma m \theta \left( \frac{\mathbf{G}}{m} \frac{1}{(2\pi m\theta)^{3/2}} \right) \right) \\ &= -\frac{\mathbf{p}}{m\theta} e^{-\frac{\mathbf{p}^2}{2m\theta}} \Gamma m \theta \left( \frac{\mathbf{G}}{m} \frac{1}{(2\pi m\theta)^{3/2}} \right) = -\Gamma \frac{\mathbf{p}}{m} \mathbf{G} w(\mathbf{p}). \end{aligned}$$

Сравнивая ответ с  $G_1$ , найдем:

$$\mathbf{G} = -\frac{1}{\Gamma} \left( \frac{\partial n}{\partial \mathbf{r}} + \frac{n}{\theta} \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}} \right).$$

Тем самым решение уравнения (III.6.7—k6-6) найдено: оно имеет вид (III.6.8—k6-7).

▲ ЗАМЕЧАНИЕ : Интересно отметить, что функция (III.6.8—k6-7) является собственной для интеграла столкновений Фоккера-Планка: действуя на нее, интеграл столкновений умножает ее на  $-\Gamma$ .

▲ ЗАМЕЧАНИЕ : Решение уравнения (III.6.7—k6-6) неоднозначно: к нему можно прибавлять любую функцию, обращающую в нуль интеграл столкновений Фоккера-Планка:

$$\delta F_1 = \delta n w(\mathbf{p}). \quad [k6-9] \quad (III.6.9)$$

Однако добавка (III.6.9—k6-9) не влияет на плотность потока броуновских частиц  $\int d\mathbf{p} \frac{\mathbf{p}}{m} F$ . Кроме того, если под  $n$  понимать именно концентрацию броуновских частиц в точке  $\mathbf{r}$ , то на функцию  $F$  надо наложить условие нормировки  $\int d\mathbf{p} F = n$ ; отсюда будет вытекать, что  $\delta n = 0$ .

▲ ЗАМЕЧАНИЕ : Из (III.6.8—k6-7) можно получить условия применимости гидродинамического приближения.<sup>59</sup> Действительно, рассматриваемая теория возмущений применима, если  $F_1 \ll F_0$ , то есть  $\frac{\mathbf{p}}{m} \mathbf{G} \ll n$ , при этом характерное значение импульса  $\mathbf{p} \sim \sqrt{m\theta}$ . Обозначим характерный пространственный масштаб системы за  $L$ ; тогда  $|\mathbf{G}| \sim \frac{1}{L} \frac{n}{\Gamma}$ . Следовательно, условие применимости имеет вид  $\frac{\sqrt{\theta/m}}{\Gamma L} \ll 1$ , или

$$L \gg \sqrt{\frac{\theta}{m}} \frac{1}{\Gamma}.$$

Данное условие согласуется с полученным ранее.

● ЗАДАЧА III.67 : zk6-3! Рассчитать входящую в уравнение (III.6.4—k6-3) плотность потока числа частиц  $\int d\mathbf{p} \frac{\mathbf{p}}{m} F$  с учетом первого приближения.

□ РЕШЕНИЕ : Имеем:

$$\int d\mathbf{p} \frac{p_i}{m} F = \int d\mathbf{p} \frac{p_i}{m} F_1 = \int d\mathbf{p} \frac{p_i p_j}{m} G_j w(\mathbf{p}) = \frac{1}{m^2} \langle p_i p_j \rangle G_j,$$

через  $\langle \dots \rangle$  обозначено усреднение по максвелловскому распределению. Вспомним, что  $\langle p_x^2 \rangle = \langle p_y^2 \rangle = \langle p_z^2 \rangle = m\theta$ ; отсюда  $\langle p_i p_j \rangle = m\theta \delta_{ij}$ , и

$$\int d\mathbf{p} \frac{p_i}{m} F = \frac{\theta}{m} G_i = -\frac{\theta}{m\Gamma} \frac{\partial n}{\partial r_i} - \frac{n}{m\Gamma} \frac{\partial U}{\partial r_i}. \quad [k6-10] \quad (III.6.10)$$

<sup>59</sup>Подробнее об оценках применимости гидродинамического приближения для уравнения Фоккера-Планка см. [I2003](глава 4, параграф 4.3)

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: Формулу для плотности потока броуновских частиц (III.6.10—к6-10) можно проинтерпретировать следующим образом. Первое слагаемое является плотностью потока за счет диффузии. Удалось обосновать, что диффузионный поток пропорционален градиенту концентрации, и рассчитать коэффициент пропорциональности — коэффициент диффузии  $\frac{\theta}{m\Gamma}$  — на основе кинетического уравнения Фоккера-Планка. Второе слагаемое в (III.6.10—к6-10), равное произведению концентрации броуновских частиц  $n$  на скорость их установившегося упорядоченного движения  $-\frac{1}{m\Gamma}\frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}}$ , имеет смысл плотности потока броуновских частиц за счет их упорядоченного движения.

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: Подставляя (III.6.10—к6-10) в (III.6.4—к6-3), приходим к гидродинамическому уравнению Фоккера-Планка:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \left\{ -\frac{\theta}{m\Gamma} \frac{\partial n}{\partial \mathbf{r}} - \frac{n}{m\Gamma} \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}} \right\} = 0. \quad [k6-11] \quad (III.6.11)$$

### 6.3 Задачи, использующие интерпретацию гидродинамического уравнения Фоккера-Планка

Используя полученную здесь интерпретацию гидродинамического уравнения Фоккера-Планка, можно решать задачи, выходящие за рамки подхода Ланжевена.

#### 6.3.1 Броуновская частица на полупрямой

**● ЗАДАЧА III.68**: *к6-4!* Броуновские частицы ( $N$  штук) движутся по полупрямой  $x > 0$ . В точке  $x = 0$  стоит непроницаемая стенка, от которой частицы упруго отражаются. В начальный момент времени все броуновские частицы находились в точке  $x = x_0$ . Найти  $n(x, t)$  — концентрацию броуновских частиц в точке  $x$  в момент  $t$ . Внешнее поле отсутствует:  $U = 0$ .

**□ РЕШЕНИЕ**: Запишем гидродинамическое уравнение Фоккера-Планка:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{\theta}{\gamma} \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}. \quad [k6-a1] \quad (III.6.12)$$

Граничное условие в точке  $x = 0$  означает, что плотность потока броуновских частиц в этой точке равна нулю:

$$\frac{\partial n}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0. \quad [k6-a2] \quad (III.6.13)$$

Начальное условие записывается в виде

$$n|_{t=0} = N\delta(x - x_0). \quad [k6-a3] \quad (III.6.14)$$

Таким образом, математическая постановка задачи о газе броуновских частиц на полупрямой включает в себя уравнение Фоккера-Планка (III.6.12—к6-а1), граничное условие (III.6.13—к6-а2) и начальное условие (III.6.14—к6-а3).

Для броуновской частицы на прямой решение задачи Коши уже было построено в параграфе 4:

$$n(x, t) = N \frac{1}{\sqrt{4\pi\frac{\theta}{\gamma}t}} \exp \left[ -\frac{(x - x_0)^2}{4\frac{\theta}{\gamma}t} \right]. \quad [k6-a4a] \quad (III.6.15)$$

Симметризуем теперь эту функцию относительно точки  $x = 0$ :

$$n(x, t) = N \frac{1}{\sqrt{4\pi\frac{\theta}{\gamma}t}} \exp \left[ -\frac{(x - x_0)^2}{4\frac{\theta}{\gamma}t} \right] + N \frac{1}{\sqrt{4\pi\frac{\theta}{\gamma}t}} \exp \left[ -\frac{(x + x_0)^2}{4\frac{\theta}{\gamma}t} \right]. \quad [k6-a4] \quad (III.6.16)$$

Она является четной и удовлетворяет поэтому граничному условию (III.6.13—к6-а2). Оба слагаемых в (III.6.16—к6-а4) удовлетворяют уравнению (III.6.12—к6-а1). Наконец, при  $t = 0$

$$n|_{t=0} = N\delta(x - x_0) + N\delta(x + x_0).$$

Поскольку функция рассматривается на полупрямой  $x > 0$ , имеем:  $\delta(x + x_0) = 0$ ; следовательно, начальное условие (III.6.14—к6-а3) также выполнено. Таким образом, искомая концентрация броуновских частиц имеет вид (III.6.16—к6-а4).

### 6.3.2 Постоянный поток броуновских частиц на прямой

• ЗАДАЧА III.69 НА ДОМ: *zk6-5!* По прямой в потенциале  $U(x)$  (который быстро убывает на бесконечности) течет постоянный поток броуновских частиц  $j$ . Известна концентрация броуновских частиц  $n_{-\infty}$  при  $x \rightarrow -\infty$ . Найти  $n(x)$ .

▲ ОТВЕТ :

$$n(x) = (n_{-\infty} - \frac{\gamma}{\theta} \int_{-\infty}^x dx' j e^{U(x')/\theta}) e^{-U(x)/\theta}.$$

□ УКАЗАНИЕ К РЕШЕНИЮ : Запишите

$$j = -\frac{\theta}{\gamma} \frac{\partial n}{\partial x} - \frac{n}{\gamma} \frac{\partial U}{\partial x}.$$

Воспользуйтесь заменой  $n(x) = \tilde{n}(x) e^{-U(x)/\theta}$ .

## 6.4 Эффекты переноса в модели Лоренца электронного газа

### 6.4.1 Гидродинамические уравнения

Рассмотрим кинетическое уравнение (III.6.2—k6-2) для модели Лоренца электронного газа. В ней предполагается, что электроны в металле являются свободными, друг с другом не взаимодействуют и лишь изредка сталкиваются с неподвижными бесконечно тяжелыми атомами примесей. Интеграл столкновений Больцмана в данном случае имеет вид:

$$I_c[F](\mathbf{p}) = \int d\mathbf{p}' F(\mathbf{p}') W(\mathbf{p}' \rightarrow \mathbf{p}) - \int d\mathbf{p}' F(\mathbf{p}) W(\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p}') \quad [k6-12] \quad (III.6.17)$$

При этом из закона сохранения энергии вытекает, что вероятность перехода пропорциональна дельта-функции от разности конечной и начальной энергии, а коэффициент пропорциональности зависит только от двух параметров — энергии и угла рассеяния  $\widehat{\mathbf{p}\mathbf{p}'}$  между векторами  $\mathbf{p}$  и  $\mathbf{p}'$ :

$$W(\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p}') = a \left( \frac{\mathbf{p}^2}{2m}, \widehat{\mathbf{p}\mathbf{p}'} \right) \delta \left( \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - \frac{\mathbf{p}'^2}{2m} \right). \quad [l3a] \quad (III.6.18)$$

Она выражается через сечение и концентрацию атомов примеси как

$$W(\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p}') = n_0 \frac{|\mathbf{p}|}{m} \frac{d\sigma(\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p}')}{d\mathbf{p}'} \quad [l3] \quad (III.6.19)$$

Вспомним, что интеграл столкновений (III.6.17—k6-12) удовлетворяет свойствам:

$$\int d\mathbf{p} I_c[F] = 0, \quad \int d\mathbf{p} \frac{\mathbf{p}^2}{2m} I_c[F] = 0. \quad [k6-13] \quad (III.6.20)$$

• ЗАДАЧА III.70: *zk6-6!* Получить из свойств (III.6.20—k6-13) уравнение непрерывности (III.6.4—k6-3), а также уравнение баланса энергии:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \int d\mathbf{p} F + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \int d\mathbf{p} \frac{\mathbf{p}}{m} F &= 0; \\ \frac{\partial}{\partial t} \int d\mathbf{p} \frac{\mathbf{p}^2}{2m} F + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \int d\mathbf{p} \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \frac{\mathbf{p}}{m} F + \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}} \int d\mathbf{p} \frac{\mathbf{p}}{m} F &= 0. \quad [k6-14] \end{aligned} \quad (III.6.21)$$

□ РЕШЕНИЕ : Уравнение непрерывности (III.6.4—k6-3) проверяется так же, как и в случае интеграла столкновений Фоккера-Планка, путем использования первого соотношения (III.6.20—k6-13). Воспользуемся вторым соотношением; из (III.6.2—k6-2) получим:

$$\int d\mathbf{p} \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \left[ \frac{\partial F}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \frac{\partial F}{\partial \mathbf{r}} - \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}} \frac{\partial F}{\partial \mathbf{p}} \right] = 0.$$

Данное соотношение совпадает с (III.6.21—k6-14), поскольку согласно правилу интегрирования по частям

$$\int d\mathbf{p} \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \frac{\partial F}{\partial \mathbf{p}} = - \int d\mathbf{p} F \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \frac{\mathbf{p}^2}{2m} = - \int d\mathbf{p} \frac{\mathbf{p}}{m} F.$$

▲ ЗАМЕЧАНИЕ : Уравнение энергетического баланса (III.6.21—k6-14) допускает следующую интерпретацию:  $\int d\mathbf{p} \frac{\mathbf{p}^2}{2m} F$  является плотностью энергии;  $\mathbf{J}^\varepsilon = \int d\mathbf{p} \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \frac{\mathbf{p}}{m} F$  — плотностью потока энергии; последнее слагаемое в левой части (III.6.21—k6-14) имеет смысл работы внешних сил.

△ Конец семинара 26

• Возможное задание на дом: задачи III.62—zk4-14, III.63—zk4-14b, III.64—zk4-15, III.69—zk6-5.

△ Начало семинара 27

### 6.4.2 Обращение интеграла столкновений

Для дальнейшего исследования уравнений гидродинамики (III.6.4—k6-3), (III.6.21—k6-14) следует выразить плотности потока частиц и энергии через градиенты температуры, концентрации и напряженность электрического поля.

В нулевом приближении, как и в предыдущем примере, предполагаем, что в каждой точке пространства мгновенно устанавливается равновесное распределение, обращающее в нуль интеграл столкновений (III.6.17—k6-12). Однако из уравнения Больцмана для данной модели можно лишь установить, что равновесное распределение не зависит от направления импульса:

$$F \simeq F_0 = \Phi\left(\frac{\mathbf{p}^2}{2m}, \mathbf{r}, t\right), \quad [k6-15] \quad (III.6.22)$$

тогда как явный вид  $\Phi$  остается неопределенным. Это связано с тем, что для исследования релаксации именно к максвелловскому распределению (в классическом случае) следует учитывать не только соударения электронов с неподвижными атомами, но и другие факторы.

Поскольку функция  $F_0$  (III.6.22—k6-15) является четной, интегралы для плотности потока частиц и энергии

$$\mathbf{J} = \int d\mathbf{p} \frac{\mathbf{p}}{m} F, \quad \mathbf{J}^\varepsilon = \int d\mathbf{p} \frac{\mathbf{p}}{m} \frac{\mathbf{p}^2}{2m} F \quad [k6-15a] \quad (III.6.23)$$

обращаются в нулевом приближении в нуль. Поэтому в нулевом приближении никакой эволюции не происходит.

Следовательно, ненулевой ответ для плотностей потока частиц и энергии получится только при учете следующего приближения. Будем искать решение уравнения (III.6.2—k6-2) в виде

$$F \simeq F_0 + F_1 + \dots$$

Тогда в первом приближении получим соотношение:

$$\frac{\partial F}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \frac{\partial F_0}{\partial \mathbf{r}} - \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}} \frac{\partial F_0}{\partial \mathbf{p}} = I_c[F_1].$$

Учтем, что в нулевом приближении  $\frac{\partial F_0}{\partial t} \simeq 0$ , кроме того,  $\frac{\partial F_0}{\partial \mathbf{p}} = \frac{\partial \Phi}{\partial \varepsilon}$ , где  $\varepsilon = \frac{\mathbf{p}^2}{2m}$ . Тогда приведем уравнение на  $F_1$  к виду

$$\frac{\mathbf{p}}{m} \left( \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{r}} - \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}} \frac{\partial \Phi}{\partial \varepsilon} \right) = I_c[F_1]. \quad [k6-16] \quad (III.6.24)$$

• ЗАДАЧА III.71: *zk6-7! Разрешить уравнение (III.6.24—k6-16) относительно  $F_1$ .*

□ РЕШЕНИЕ : Будем искать решение уравнения (III.6.24—k6-16) в виде

$$F_1 = \frac{\mathbf{p}}{m} \mathbf{G} \left( \frac{\mathbf{p}^2}{2m}, \mathbf{r}, t \right). \quad [l16] \quad (III.6.25)$$

Подставим (III.6.25—l16) в интеграл столкновений. Имеем:

$$I_c F^{(1)} = I_c^+ + I_c^-,$$

где

$$I_c^+ = \int d\mathbf{p}' F^{(1)}(\mathbf{p}') W(\mathbf{p}' \rightarrow \mathbf{p}), \\ I_c^- = - \int d\mathbf{p}' F^{(1)}(\mathbf{p}) W(\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p}') = -\frac{\mathbf{p}}{m} \mathbf{G} \int d\mathbf{p}' W(\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p}').$$

Чтобы упростить слагаемое  $I_c^+$ , воспользуемся формулой (III.6.18—l3a). Удобно перейти к сферическим координатам по  $\mathbf{p}'$ , Направим ось  $z$  вдоль вектора  $\mathbf{p}$ ; тогда

$$\begin{aligned} p'_x &= p' \sin \vartheta \cos \varphi; & p'_y &= p' \sin \vartheta \sin \varphi; \\ p'_z &= p' \cos \vartheta; & d\mathbf{p}' &= p'^2 dp' \sin \vartheta d\vartheta d\varphi. \end{aligned}$$

Тогда

$$I_c^+ = \int p'^2 dp' \sin \vartheta d\vartheta d\varphi \left[ G^x \frac{p'_x}{m} \sin \vartheta \cos \varphi + G^y \frac{p'_y}{m} \sin \vartheta \sin \varphi + G^z \frac{p'_z}{m} \cos \vartheta \right] a\left(\frac{p^2}{2m}, \vartheta\right) \delta\left(\frac{p^2}{2m} - \frac{p'^2}{2m}\right).$$

В силу свойств

$$\int d\varphi \cos \varphi = 0; \quad \int d\varphi \sin \varphi = 0$$

слагаемые, содержащие  $G^x$  и  $G^y$ , при интегрировании обращаются в нуль. Далее, ввиду дельта-функции  $p'$  можно заменить на  $p$ . Следовательно,

$$I_c^+ = \int p'^2 dp' \sin \vartheta d\vartheta d\varphi G^z \frac{p}{m} \cos \vartheta a\left(\frac{p^2}{2m}, \vartheta\right) \delta\left(\frac{p^2}{2m} - \frac{p'^2}{2m}\right).$$

Вновь перейдем к старым обозначениям. Учтем, что

$$G^z p = \mathbf{G} \mathbf{p}.$$

Отсюда получим:

$$I_c^+ = \int d\mathbf{p}' \mathbf{G} \frac{\mathbf{p}}{m} \cos \widehat{\mathbf{p}\mathbf{p}'} W(\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p}').$$

Окончательно с учетом двух слагаемых  $I_c^\pm$  приведем формулу для  $I_c F^{(1)}$  к виду

$$I_c F^{(1)}(\mathbf{p}) = -\frac{\mathbf{p}}{m} \mathbf{G} \int d\mathbf{p}' W(\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p}') [1 - \cos \widehat{\mathbf{p}\mathbf{p}'}]. \quad [l21] \quad (III.6.26)$$

Поскольку входящий в (III.6.26—l21) интеграл имеет размерность обратного времени, естественно обозначить его как  $\tau^{-1}(|\mathbf{p}|)$ :

$$\tau^{-1}(|\mathbf{p}|) = \int d\mathbf{p}' W(\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p}') [1 - \cos \widehat{\mathbf{p}\mathbf{p}'}]. \quad [l26] \quad (III.6.27)$$

Тогда в новых обозначениях

$$I_c F^{(1)}(\mathbf{p}) = -\tau^{-1}(|\mathbf{p}|) \frac{\mathbf{p}}{m} \mathbf{G}.$$

Подставляя данное выражение в (III.6.24—k6-16), получим, что

$$\mathbf{G} = -\tau(|\mathbf{p}|) \left( \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{r}} - \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}} \frac{\partial \Phi}{\partial \varepsilon} \right).$$

Следовательно,

$$F_1(\mathbf{p}) = -\tau(|\mathbf{p}|) \frac{\mathbf{p}}{m} \left( \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{r}} - \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}} \frac{\partial \Phi}{\partial \varepsilon} \right). \quad [l25] \quad (III.6.28)$$

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: Величина  $\tau(|\mathbf{p}|)$  играет роль эффективного времени релаксации. Его можно выразить через сечение рассеяния. Действительно, вспомним формулу (III.6.19—13). Тогда

$$\tau^{-1}(|\mathbf{p}|) = \int d\mathbf{p}' [1 - \cos \widehat{\mathbf{p}\mathbf{p}'}] \frac{d\sigma(\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p}')}{d\mathbf{p}'} n_0 \frac{|\mathbf{p}|}{m}.$$

Входящий в эту формулу интеграл от дифференциального сечения рассеяния с весом  $[1 - \cos \widehat{\mathbf{p}\mathbf{p}'}]$  обозначим через  $\sigma_T(|\mathbf{p}|)$  и назовем транспортным сечением рассеяния:

$$\sigma_T(|\mathbf{p}|) = \int d\mathbf{p}' [1 - \cos \widehat{\mathbf{p}\mathbf{p}'}] \frac{d\sigma(\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p}')}{d\mathbf{p}'}.$$

Оно отличается от полного сечения рассеяния, которое равно  $\sigma(|\mathbf{p}|) = \int d\mathbf{p}' \frac{d\sigma(\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p}')}{d\mathbf{p}'}$ . Таким образом,

$$\tau(\mathbf{p}) = \frac{1}{n_0 \sigma_T(|\mathbf{p}|) |\mathbf{p}|/m}. \quad [l26xx] \quad (III.6.29)$$

Формула (III.6.29—l26xx) напоминает аналогичную формулу для характерного времени свободного пробега в полукачественной теории эффектов переноса, рассмотренной в параграфе 1. Однако в (III.6.29—l26xx) учтено отличие транспортного сечения рассеяния от полного, и показано, что надо брать именно транспортное сечение; учтена и зависимость сечения рассеяния от энергии.

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: Решение уравнения (III.6.24—k6-16) не является единственным: к функции  $F_1$  можно прибавить любую функцию  $\delta F_1$ , не зависящую от направления импульса. Однако добавка этой функции не влияет на плотности потока (III.6.23—k6-15a) и коэффициенты переноса.

### 6.4.3 Коэффициенты переноса для классического электронного газа

Для классического газа предполагается, что функция  $\Phi$  в каждой точке является максвелловским распределением

$$\Phi = \frac{n}{(2\pi m\theta)^{3/2}} e^{-\varepsilon/\theta} = nw, \quad [l27] \quad (III.6.30)$$

где  $n = n(\mathbf{r}, t)$ ,  $\theta = \theta(\mathbf{r}, t)$ ,  $w$  — максвелловское распределение.

**● ЗАДАЧА III.72**: zk6-8! Пусть  $n$  и  $\theta$  не зависят от  $x$ ,  $y$ , но зависят от  $z$ , напряженность электрического поля направлена вдоль оси  $z$ . Выразить плотности потока частиц  $J_z^n$  и энергии  $J_z^\varepsilon$  через градиенты температуры и концентрации и напряженность электрического поля.

□ РЕШЕНИЕ : Имеем:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial z} = \frac{\partial n}{\partial z} w + n \frac{\partial w}{\partial \theta} \frac{\partial \theta}{\partial z}, \quad \frac{\partial \Phi}{\partial \varepsilon} = -\frac{n}{\theta} w.$$

Следовательно,

$$F_1 = -\tau \frac{p_z}{m} \left( \frac{\partial n}{\partial z} w + n \frac{\partial w}{\partial \theta} \frac{\partial \theta}{\partial z} + \frac{\partial U}{\partial z} \frac{n}{\theta} w \right),$$

и плотности потоков (III.6.23—k6-15a) равны

$$J_z^n = \int d\mathbf{p} \frac{\mathbf{p}_z}{m} F_1 = - \int d\mathbf{p} \tau \left( \frac{\mathbf{p}_z}{m} \right)^2 \left( \frac{\partial n}{\partial z} w + n \frac{\partial w}{\partial \theta} \frac{\partial \theta}{\partial z} + \frac{\partial U}{\partial z} \frac{n}{\theta} w \right),$$

$$J_z^\varepsilon = \int d\mathbf{p} \frac{\mathbf{p}_z}{m} \frac{\mathbf{p}_z^2}{2m} F_1 = - \int d\mathbf{p} \tau \left( \frac{\mathbf{p}_z}{m} \right)^2 \frac{\mathbf{p}_z^2}{2m} \left( \frac{\partial n}{\partial z} w + n \frac{\partial w}{\partial \theta} \frac{\partial \theta}{\partial z} + \frac{\partial U}{\partial z} \frac{n}{\theta} w \right),$$

Они линейно выражаются через градиенты концентрации, температуры и потенциала:

$$J_z^n = -D \left( \frac{\partial n}{\partial z} + \frac{n}{\theta} \frac{\partial U}{\partial z} \right) - D_\theta \frac{\partial \theta}{\partial z}; \quad [k6-16a] \quad (III.6.31)$$

$$J_z^\varepsilon = -\kappa_n \left( \frac{\partial n}{\partial z} + \frac{n}{\theta} \frac{\partial U}{\partial z} \right) - \kappa_\theta \frac{\partial \theta}{\partial z},$$

где коэффициенты переноса имеют вид

$$\begin{aligned} D &= \langle \tau \left( \frac{p_z}{m} \right)^2 \rangle, & D_\theta &= n \frac{\partial}{\partial \theta} \langle \tau \left( \frac{p_z}{m} \right)^2 \rangle, \\ \kappa_n &= \langle \tau \left( \frac{p_z}{m} \right)^2 \frac{p^2}{2m} \rangle, & \kappa &= n \frac{\partial}{\partial \theta} \langle \tau \left( \frac{p_z}{m} \right)^2 \frac{p^2}{2m} \rangle. \end{aligned} \quad [k6-17] \quad (III.6.32)$$

Через  $\langle \dots \rangle$  здесь обозначено усреднение по максвелловскому распределению.

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ:** Для расчета средних (III.6.32—k6-17) необходимо знать зависимость  $\tau(|\mathbf{p}|)$  (или транспортного сечения рассеяния электрона на атоме от энергии). По порядку величины коэффициенты переноса оцениваются так: можно подставить  $p \sim \sqrt{m\theta}$ , тогда

$$\begin{aligned} D &\sim \frac{\tau\theta}{m}, & D_\theta &\sim \frac{\tau n}{m} \\ \kappa_n &\sim \frac{\tau\theta^2}{m}, & \kappa &\sim \frac{\tau n\theta}{m}. \end{aligned}$$

**● ЗАДАЧА III.73:** k6-9! Рассчитать проводимость классического электронного газа и его коэффициент теплопроводности при условии отсутствия электрического тока.

□ РЕШЕНИЕ : Пусть  $n = \text{const}$ ,  $\theta = \text{const}$ ,  $U = eEz$ , тогда электрический ток

$$-eJ_z^n = D \frac{en}{\theta} eE,$$

и проводимость равна

$$\frac{e^2 n}{\theta} D.$$

Пусть теперь  $\theta = \theta(z)$ . По первой формуле (III.6.31—k6-16a), в этом случае начинает течь электрический ток; в результате заряд в металле перераспределяется и создает электрическое поле, необходимое для того, чтобы электрический ток обратился в нуль. Это поле определяется из соотношения

$$0 = -D \left( \frac{\partial n}{\partial z} + \frac{n}{\theta} \frac{\partial \theta}{\partial z} \right) - D_\theta \frac{\partial \theta}{\partial z}. \quad [I35] \quad (III.6.33)$$

Из второй формулы (III.6.31—k6-16a) с учетом (III.6.33—I35) получаем

$$J_z^\varepsilon = \kappa_n \frac{D_\theta}{D} \frac{\partial \theta}{\partial z} - \kappa \frac{\partial \theta}{\partial z}.$$

Таким образом, коэффициент теплопроводности при условии отсутствия электрического тока — коэффициент пропорциональности между  $J_z^\varepsilon$  и  $-\frac{\partial \theta}{\partial z}$  — равен

$$\kappa_0 = \kappa - \kappa_n \frac{D_\theta}{D}.$$

#### 6.4.4 Эффекты переноса для квантового электронного газа

*Этот пункт целиком состоит из домашних заданий и предназначен для самостоятельного изучения студентами*

Мы развивали кинетическую теорию для классического электронного газа. Однако (это достаточно удивительный факт!) при развитии квантовой кинетической теории выяснилось, что уравнение с интегралом столкновений (III.6.17—k6-12) можно записать и в квантовом случае, с той лишь разницей, что вместо распределения Максвелла следует записать распределение Ферми — это означает, что

$$\Phi = \frac{2}{(2\pi\hbar)^3} \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{\theta}} + 1} = \Phi\left(\frac{\varepsilon - \mu}{\theta}\right).$$

• ЗАДАЧА III.74 НА ДОМ: *zk6-10! 1. Выразить плотности потока числа частиц и энергии через градиенты  $\theta$ ,  $\mu$ ,  $U$ . Показать, что*

$$J_z^n = -\gamma_\mu \left( \frac{\partial \mu}{\partial z} + \frac{\partial U}{\partial z} \right) - \gamma_\theta \frac{\partial \theta}{\partial z};$$

$$J_z^\varepsilon = -\kappa_\mu \left( \frac{\partial \mu}{\partial z} + \frac{\partial U}{\partial z} \right) - \kappa_\theta \frac{\partial \theta}{\partial z}.$$

Представить коэффициенты переноса  $\gamma_\mu$ ,  $\gamma_\theta$ ,  $\kappa_\mu$ ,  $\kappa_\theta$  через интегралы.

2. Рассчитать проводимость  $\rho^{-1}$  и коэффициент теплопроводности  $\kappa_0$  при условии отсутствия электрического тока.

3. Вычислить интегралы для  $\rho^{-1}$  и  $\kappa_0$  в случае сильно вырожденного ферми-газа ( $\theta \ll \mu$ ,  $\mu < 0$ ) и  $\tau = \text{const}$ .

▲ ОТВЕТ :

$$\gamma_\mu = \int d\mathbf{p} \frac{p_z^2}{m^2 \theta} A(\mathbf{p}); \quad \gamma_\theta = \int d\mathbf{p} \frac{p_z^2}{m^2 \theta} \left( \frac{\mathbf{p}^2}{2m\theta} - \frac{\mu}{\theta} \right) A(\mathbf{p});$$

$$\gamma_\mu = \int d\mathbf{p} \frac{p_z^2}{m^2 \theta} \frac{\mathbf{p}^2}{2m} A(\mathbf{p}); \quad \gamma_\theta = \int d\mathbf{p} \frac{p_z^2}{m^2 \theta} \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \left( \frac{\mathbf{p}^2}{2m\theta} - \frac{\mu}{\theta} \right) A(\mathbf{p}),$$

где

$$A(\mathbf{p}) = \frac{2}{(2\pi\hbar)^3} \frac{e^x}{(e^x + 1)^2}, \quad x = \frac{\mathbf{p}^2}{2m\theta} - \frac{\mu}{\theta};$$

$$\rho^{-1} = e^2 \gamma_\mu, \quad \kappa_0 = \kappa_\theta - \kappa_\mu \frac{\gamma_\theta}{\gamma_\mu}.$$

При  $\tau = \text{const}$ ,  $\theta \ll \mu$ ,  $\mu > 0$ :

$$\gamma_\mu = \frac{2}{(2\pi\hbar)^3} \cdot 4\pi \cdot m\theta \cdot \sqrt{2m\mu} \frac{2\mu}{3m\theta} \tau = \frac{n\tau}{m};$$

$$\gamma_\theta \simeq \frac{3}{2} \frac{\theta}{\mu} a_0 \gamma_\mu; \quad \kappa_\mu = \mu \gamma_\mu; \quad \kappa_\theta \simeq \frac{5}{2} \theta a_0 \gamma_\mu,$$

где

$$a_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dx x^2 e^x}{(e^x + 1)^2} = \frac{\pi^2}{3}.$$

При этом

$$\rho^{-1} = \frac{e^2 n \tau}{m}, \quad \kappa_0 = \frac{\theta a_0}{e^2} \rho^{-1}.$$

□ УКАЗАНИЕ К РЕШЕНИЮ : Действуйте по аналогии с предыдущим пунктом. Интегралы рассчитываются при помощи формулы

$$\int d\mathbf{p} p_z^2 B(|\mathbf{p}|) = \frac{1}{3} \int d\mathbf{p} [p_x^2 + p_y^2 + p_z^2] B(|\mathbf{p}|) = \frac{1}{3} \int d\mathbf{p} \mathbf{p}^2 B(|\mathbf{p}|)$$

переходом в сферические координаты и заменой  $x = \frac{\mathbf{p}^2}{2m\theta} - \frac{\mu}{\theta}$ .

## 6.5 Приближение идеальной жидкости для газа Больцмана

Рассмотрим теперь кинетическое уравнение Больцмана (III.6.2—k6-2) для газа частиц, сталкивающихся друг с другом:

$$\frac{\partial F}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \frac{\partial F}{\partial \mathbf{r}} - \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}} \frac{\partial F}{\partial \mathbf{p}} = I_c[F] \quad [k6b-0] \quad (III.6.34)$$

с интегралом столкновений Больцмана

$$I_c[F](\mathbf{p}) = \int d\mathbf{p}' F(\mathbf{p}') W(\mathbf{p}' \rightarrow \mathbf{p}) - \int d\mathbf{p}' F(\mathbf{p}) W(\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p}'), \quad [k6b-0a] \quad (III.6.35)$$

$$W(\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p}') = \int d\mathbf{p}_2 d\mathbf{p}'_2 F(\mathbf{p}_2) W(\mathbf{p}, \mathbf{p}_2 \rightarrow \mathbf{p}', \mathbf{p}'_2).$$

Вспомним, что данный интеграл столкновений удовлетворяет свойствам

$$\int d\mathbf{p} I_c[F] = 0, \quad \int d\mathbf{p} \mathbf{p} I_c[F] = 0, \quad \int d\mathbf{p} \frac{\mathbf{p}^2}{2m} I_c[F] = 0. \quad [k6b-1] \quad (III.6.36)$$



• ЗАДАЧА III.75:  $zk6b-1!$  Получить в качестве следствий соотношений (III.6.36— $k6b-1$ ) уравнения непрерывности (III.6.4— $k6-3$ ), баланса энергии (III.6.21— $k6-14$ ), а также баланса импульса:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \int d\mathbf{p} F + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \int d\mathbf{p} \frac{\mathbf{p}}{m} F &= 0, \\ \frac{\partial}{\partial t} \int d\mathbf{p} p_i F + \frac{\partial}{\partial r_j} \int d\mathbf{p} \frac{p_i p_j}{n} F + \frac{\partial U}{\partial r_i} \int d\mathbf{p} F &= 0, \quad [k6b-2] \\ \frac{\partial}{\partial t} \int d\mathbf{p} \frac{\mathbf{p}^2}{2m} F + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \int d\mathbf{p} \frac{\mathbf{p}}{2m} F + \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}} \int d\mathbf{p} \frac{\mathbf{p}}{m} F &= 0. \end{aligned} \quad (III.6.37)$$

□ РЕШЕНИЕ : Первое и третье соотношения — уравнения непрерывности и баланса энергии — проверяются по аналогии с рассмотренными ранее примерами. Чтобы проверить второе уравнение (III.6.37— $k6b-2$ ), воспользуемся вторым свойством (III.6.36— $k6b-1$ ), из которого вытекает, что

$$\int d\mathbf{p} p_i \left[ \frac{\partial F}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \frac{\partial F}{\partial \mathbf{r}} - \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}} \frac{\partial F}{\partial \mathbf{p}} \right] = 0.$$

С учетом интегрирования по частям

$$\int d\mathbf{p} p_i \frac{\partial F}{\partial p_j} = - \int d\mathbf{p} F \frac{\partial p_i}{\partial p_j} = -\delta_{ij} \int d\mathbf{p} F$$

приходим к уравнению (III.6.37— $k6b-2$ ).

В соответствии с приближением "идеальной жидкости", предполагается, что в каждой точке пространства мгновенно устанавливается равновесное максвелловское распределение

$$F \simeq F_0 = \frac{n}{(2\pi m\theta)^{3/2}} \exp \left( -\frac{(\mathbf{p} - m\mathbf{V})^2}{2m\theta} \right) \quad [k6b-3] \quad (III.6.38)$$

с некоторыми параметрами  $n = n(\mathbf{r}, t)$ ,  $\theta = \theta(\mathbf{r}, t)$ ,  $\mathbf{V} = \mathbf{V}(\mathbf{r}, t)$  — концентрацией, температурой, гидродинамической скоростью, зависящими от  $\mathbf{r}, t$ .

Чтобы получить уравнения гидродинамики идеальной жидкости, следует подставить распределение (III.6.38— $k6b-3$ ) в уравнение (III.6.37— $k6b-2$ ) и вычислить все интегралы.

• ЗАДАЧА III.76:  $z6b-2!$  При  $F = F_0$  вычислить интегралы, входящие в систему уравнений (III.6.37— $k6b-2$ ).

□ РЕШЕНИЕ : Интегралы, входящие в (III.6.37— $k6b-2$ ), вычисляются с помощью замены

$$\mathbf{p} = \mathbf{p}' + m\mathbf{V}. \quad [k6b-3a] \quad (III.6.39)$$

Тогда

$$F_0 = nw(\mathbf{p}'),$$

где  $w(\mathbf{p}')$  — максвелловское распределение, и

$$\begin{aligned} \int d\mathbf{p} F &= \int d\mathbf{p}' nw(\mathbf{p}') = n, \\ \int d\mathbf{p} \frac{\mathbf{p}}{m} F &= \int d\mathbf{p}' \left[ \frac{\mathbf{p}'}{m} + \mathbf{V} \right] nw(\mathbf{p}') = n \langle \frac{\mathbf{p}'}{m} + \mathbf{V} \rangle; \\ \int d\mathbf{p} \frac{p_i p_j}{m} F &= \int d\mathbf{p}' \frac{1}{m} (p'_i + mV_i)(p'_j + mV_j) nw(\mathbf{p}') = \frac{n}{m} \langle (p'_i + mV_i)(p'_j + mV_j) \rangle; \\ \int d\mathbf{p} \frac{\mathbf{p}^2}{2m} F &= \int d\mathbf{p}' \frac{1}{2m} (\mathbf{p}' + m\mathbf{V})^2 nw(\mathbf{p}') = \frac{n}{2m} \langle (\mathbf{p}' + m\mathbf{V})^2 \rangle, \\ \int d\mathbf{p} \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \frac{p_i}{m} F &= \int d\mathbf{p}' \frac{1}{2m} (\mathbf{p}' + m\mathbf{V})^2 \left( \frac{p'_i}{m} + V_i \right) nw(\mathbf{p}') = \frac{n}{2m} \langle (\mathbf{p}' + m\mathbf{V})^2 \left( \frac{p'_i}{m} + V_i \right) \rangle, \end{aligned}$$

где через  $\langle \dots \rangle$  обозначено усреднение по максвелловскому распределению. Учтем теперь, что ввиду нечетности подынтегрального выражения следующие средние обращаются в нуль:

$$\langle p'_i \rangle = 0, \quad \langle \mathbf{p}'^2 p_i \rangle = 0.$$

Кроме того,

$$\langle p'_i p'_j \rangle = m\theta \delta_{ij}.$$

Отсюда получаем

$$\begin{aligned} \int d\mathbf{p} F &= n, \quad \int d\mathbf{p} \frac{\mathbf{p}}{m} F = n\mathbf{V}; \\ \int d\mathbf{p} \frac{p_i p_j}{m} F &= \frac{n}{m} (\langle p'_i p'_j \rangle + m^2 V_i V_j) = n\theta \delta_{ij} + nmV_i V_j; \\ \int d\mathbf{p} \frac{\mathbf{p}^2}{2m} F &= \frac{n}{2m} (\langle \mathbf{p}'^2 \rangle + m^2 \mathbf{V}^2) = \frac{3}{2}n\theta + \frac{mn\mathbf{V}^2}{2}; \\ \int d\mathbf{p} \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \frac{p_i}{m} F &= \frac{n}{2m} (m^2 \mathbf{V}^2 V_i + \langle 2p'_k mV_k \frac{p'_i}{m} \rangle + \langle p'_k p'_k \rangle V_i) \\ &= \frac{mn\mathbf{V}^2}{2} V_i + \frac{n}{2m} (2\delta_{jk} m\theta V_k + 3m\theta V_j) = \frac{mn\mathbf{V}^2}{2} V_i + \frac{5}{2}n\theta V_j. \end{aligned} \quad [k6b-4] \quad (III.6.40)$$

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: Подставляя результат (III.6.40—k6b-4) в систему (III.6.37—k6b-2), получаем уравнения гидродинамики идеальной жидкости: уравнение непрерывности, уравнение Эйлера и уравнение баланса энергии

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}n + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}(n\mathbf{V}) &= 0; \\ \frac{\partial}{\partial t}(nmV_i) + \frac{\partial}{\partial r_j}(n\theta\delta_{ij} + nmV_iV_j) + \frac{\partial U}{\partial r_i}n &= 0; \\ \frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{mn\mathbf{V}^2}{2} + \frac{3}{2}n\theta\right) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}\left(\left[\frac{5}{2}n\theta + n\frac{m\mathbf{V}^2}{2}\right]\mathbf{V}\right) + \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}}n\mathbf{V} &= 0. \end{aligned} \quad [k6b-5] \quad (III.6.41)$$

Тем самым получена замкнутая система из трех эволюционных уравнений (двух скалярных и одного векторного) на три неизвестные функции (две скалярные и одну векторную). Для данной системы можно ставить различные краевые задачи.

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: Поскольку характерный временной масштаб уравнений гидродинамики порядка отношения размера системы  $L$  к скорости звука  $\sqrt{\theta/m}$ , гидродинамическое приближение применимо,<sup>60</sup> если время установления максвелловского распределения (время свободного пробега  $\tau_{св.пр.} \sim \frac{\lambda_{св.пр.}}{\sqrt{\theta/m}}$ ) много меньше  $L/\sqrt{\theta/m}$ , или

$$\lambda_{св.пр.} \ll L.$$

Запись уравнений Эйлера и баланса энергии в виде (III.6.41—k6b-5) не является единственно возможной.

**• ЗАДАЧА III.77 НА ДОМ**: zh6! 1. Используя уравнение непрерывности и уравнение Эйлера, получите соотношение

$$\frac{\partial V_s}{\partial t} + V_j \frac{\partial}{\partial r_j} V_s + \frac{1}{nm} \frac{\partial}{\partial r_s} (n\theta) + \frac{1}{m} \frac{\partial U}{\partial r_s} = 0. \quad [h21] \quad (III.6.42)$$

2. Используя все три уравнения, получите соотношение

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + V_i \frac{\partial}{\partial r_i}\right) \left(\frac{3}{2} \ln \theta - \ln n\right) = 0. \quad [h22] \quad (III.6.43)$$

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: Соотношение (III.6.42—h21) можно использовать вместо уравнения Эйлера, соотношение (III.6.43—h22) — вместо уравнения баланса энергии. Формула (III.6.43—h22) означает, что удельная энтропия газа вдоль линий тока сохраняется.

## 6.6 Учет эффектов переноса для газа Больцмана. Приближение вязкой жидкости

Не все физически интересные явления описываются уравнениями гидродинамики идеальной жидкости.

Действительно, пусть внешнего поля нет ( $U = 0$ ), гидродинамическая скорость равна нулю ( $\mathbf{V} = 0$ ), а концентрация частиц и температура зависят только от одной координаты  $z$ :  $n = n(z)$ ,  $\theta = \theta(z)$ . Тогда в соответствии с уравнениями гидродинамики идеальной жидкости такие зависимости остаются неизменными в течение сколь угодно долгого промежутка времени, если

$$\frac{\partial}{\partial z}(n\theta) = 0, \quad [h23] \quad (III.6.44)$$

то есть при постоянном давлении газа. Равенство (III.6.44—h23) вытекает из уравнения Эйлера, остальные уравнения выполнены тождественно. В то же время, опыт показывает, что со временем температура в системе хоть и медленно, но выравнивается, — это явление называется теплопроводностью.

<sup>60</sup>Подробнее о применимости гидродинамического приближения см. [I2003](глава 4, параграф 4.7)

Приведем еще пример. Пусть внешнее поле опять отсутствует, концентрация и температура постоянны, а скорость  $\mathbf{V}$  в каждой точке направлена по оси  $x$  и зависит только от  $z$ :  $\mathbf{V} = (V_x(z), 0, 0)$ . Тогда все уравнения гидродинамики будут выполнены, а зависимость  $V_x(z)$  также будет сохраняться в течение сколь угодно долгого времени. Но опыт опять показывает, что проекции скоростей будут выравниваться с течением времени, — это явление называется вязкостью.

### 6.6.1 Уравнения гидродинамики для ”неидеальной жидкости”

Чтобы объяснить эффекты переноса, можно рассмотреть систему уравнений (III.6.37—k6b-2), подставив в нее функцию распределения  $F$  не в нулевом, а в первом приближении. Тогда как раз и получатся уравнения гидродинамики вязкой жидкости.

При расчете поправок полезно уточнить исходные переменные, для которых записываются уравнения. Действительно, предполагая, что в каждой точке распределение Максвелла справедливо точно, мы однозначно определяли концентрацию, скорость и температуру газа в каждой точке. Если же данное распределение справедливо лишь приближенно, то и определения концентрации, скорости и температуры газа становятся ”расплывчатыми”, определенными с некоторой погрешностью, которая того же порядка, что и поправки к уравнениям.

Чтобы избежать неоднозначности, примем другое, более четкое определение концентрации, гидродинамической скорости и температуры газа в точке  $\mathbf{r}$  в момент  $t$ , Именно, положим:

$$n \equiv \int d\mathbf{p}F; \quad n\mathbf{V} \equiv \int d\mathbf{p}\frac{\mathbf{p}}{m}F; \quad \frac{3}{2}n\theta \equiv \int d\mathbf{p}\frac{1}{2m}(\mathbf{p} - m\mathbf{V})^2F. \quad [k6b - 5a] \quad (III.6.45)$$

Как показано в предыдущем пункте, в частном случае, когда  $F$  — распределение Максвелла, соотношения (III.6.45—k6b-5a) выполнены точно; в общем же случае их можно рассматривать как определение  $n, \mathbf{V}, \theta$ .

Приведем систему уравнений (III.6.37—k6b-2), которая справедлива точно, к более удобному виду.

● **ЗАДАЧА III.78**: k6b-3! Для случая ”неидеальной жидкости” выразить интегралы, входящие в (III.6.37—k6b-2), через величины

$$\sigma'_{jk} = -\frac{1}{m} \int d\mathbf{p}[p'_j p'_k - \frac{1}{3}\delta_{jk}\mathbf{p}'^2]F, \quad J'_i = \int d\mathbf{p}\frac{\mathbf{p}'^2}{2m}\frac{p'_i}{m}F, \quad [k6b - 7] \quad (III.6.46)$$

где  $\mathbf{p}' = \mathbf{p} - m\mathbf{V}$ .

□ **РЕШЕНИЕ** : По определению (III.6.45—k6b-5a),

$$\int d\mathbf{p}F = 0, \quad \int d\mathbf{p}p'_i F = 0, \quad \int d\mathbf{p}\frac{\mathbf{p}'^2}{2m}F = \frac{3}{2}n\theta.$$

Далее, вычислим интеграл

$$\int d\mathbf{p}\frac{p'_i p'_j}{m}F = \int d\mathbf{p}[p'_i p'_j - \frac{1}{3}\delta_{ij}\mathbf{p}'^2]F + \frac{1}{3}\delta_{ij} \int d\mathbf{p}\mathbf{p}'^2 F = -\sigma'_{ij} + n\theta\delta_{ij}.$$

Следующие интегралы оказываются такими же, как в идеальном случае:

$$\int d\mathbf{p}F = n, \quad \int d\mathbf{p}\frac{\mathbf{p}}{m}F = n\mathbf{V}, \quad \int d\mathbf{p}\frac{\mathbf{p}^2}{2m}F = \frac{3}{2}n\theta + \frac{mn\mathbf{V}^2}{2}, \quad [k6b - 8] \quad (III.6.47)$$

в то время как

$$\begin{aligned} \int d\mathbf{p}\frac{p'_i p'_j}{m}F &= \int d\mathbf{p}\frac{1}{m}(p'_i + mV_i)(p'_j + mV_j)F = -\sigma'_{ij} + n\theta\delta_{ij} + mnV_i V_j; \\ \int d\mathbf{p}\frac{\mathbf{p}'^2}{2m}F &= \int d\mathbf{p}\frac{1}{2m}(\mathbf{p}' + m\mathbf{V})^2(\frac{p'_i}{m} + V_i)F = \\ \int d\mathbf{p}\frac{p'^2_i}{2m}\frac{p'_i}{m}F &+ \int d\mathbf{p}\frac{p'^2_i}{2m}V_i F + \int d\mathbf{p}p'_k V_k \frac{p'_i}{m}F + \frac{nm\mathbf{V}^2}{2}V_i = \frac{mn\mathbf{V}^2}{2}V_i + \frac{5}{2}n\theta V_i - \sigma'_{jk}V_k + J'_i. \end{aligned} \quad [k6b - 9] \quad (III.6.48)$$

▲ **ЗАМЕЧАНИЕ** : Величина  $\sigma'_{jk}$  играет роль тензора напряжений,  $J'_i$  — плотности потока энергии в системе отсчета, связанной с газом.

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: Подставляя результат (III.6.47—k6b-8), (III.6.48—k6b-9) в систему (III.6.37—k6b-2), получаем систему уравнений гидродинамики неидеальной жидкости:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}n + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}(n\mathbf{V}) &= 0; \\ \frac{\partial}{\partial t}(nmV_s) + \frac{\partial}{\partial r_j}(n\theta\delta_{sj} + nmV_sV_j - \sigma'_{sj}) + \frac{\partial U}{\partial r_s}n &= 0; \\ \frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{mn\mathbf{V}^2}{2} + \frac{3}{2}n\theta\right) + \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}}n\mathbf{V} + \frac{\partial}{\partial r_k}\left(\left[\frac{5}{2}n\theta + n\frac{m\mathbf{V}^2}{2}\right]V_k - V_i\sigma'_{ik} + J_k^\varepsilon\right) &= 0. \end{aligned} \quad [k6b-10] \quad (III.6.49)$$

### 6.6.2 Уравнения гидродинамики в первом порядке теории возмущений

Чтобы замкнуть систему (III.6.49—k6b-10), требуется выразить  $\sigma'_{jk}$  и  $J_i'$  через функции  $n$ ,  $\mathbf{V}$ ,  $\theta$  (их градиенты). В нулевом порядке теории возмущений интегралы (III.6.46—k6b-7) обращаются в нуль; следовательно, нужно использовать первый порядок теории возмущений.

Будем искать решение уравнения Больцмана (III.6.34—k6b-0) с интегралом столкновений (III.6.35—k6b-0a) в виде

$$F \simeq F_0 + F_1 + \dots$$

Учтем, что интеграл столкновений Больцмана (III.6.35—k6b-0a) нелинеен, и при малых  $F_1$

$$I_c[F_1] \simeq \mathcal{L}_c F_1,$$

где  $\mathcal{L}_c$  — линеаризованный интеграл столкновений. Тогда в первом порядке теории возмущений из (III.6.34—k6b-0) получим соотношение:

$$\frac{\partial F_0}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \frac{\partial F_0}{\partial \mathbf{r}} - \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}} \frac{\partial F_0}{\partial \mathbf{p}} = \mathcal{L}_c F_1. \quad [k6b-11] \quad (III.6.50)$$

Обозначим левую часть соотношения (III.6.50—k6b-11) через  $G_1$ .

**• ЗАДАЧА III.79 НА ДОМ**: zk6b-4! Привести левую часть соотношения (III.6.50—k6b-11) к виду

$$G_1 = \left[ \frac{p'_k}{m\theta} \left( \frac{\mathbf{p}'^2}{2m\theta} - \frac{5}{2} \right) \frac{\partial \theta}{\partial r_k} + \frac{1}{m\theta} \left( p'_i p'_s - \frac{1}{3} \mathbf{p}'^2 \delta_{is} \right) \frac{\partial V_s}{\partial r_i} \right] F_0. \quad [k6b-12] \quad (III.6.51)$$

□ **УКАЗАНИЕ К РЕШЕНИЮ**: Воспользуйтесь правилом дифференцирования сложной функции для  $F_0 = F_0\{\mathbf{p} - m\mathbf{V}(\mathbf{r}, t), n(\mathbf{r}, t), \theta(\mathbf{r}, t)\}$  и получите, что

$$G_1 = \frac{\partial F_0}{\partial n} \left( \frac{\partial n}{\partial t} + \mathbf{V} \frac{\partial n}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\mathbf{p}'}{m} \frac{\partial n}{\partial \mathbf{r}} \right) + \frac{\partial F_0}{\partial \theta} \left( \frac{\partial \theta}{\partial t} + \mathbf{V} \frac{\partial \theta}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\mathbf{p}'}{m} \frac{\partial \theta}{\partial \mathbf{r}} \right) - m \frac{\partial F_0}{\partial p'_k} \left( \frac{\partial V_k}{\partial t} + V_s \frac{\partial V_k}{\partial r_s} + \frac{1}{m} \frac{\partial U}{\partial r_k} + \frac{p'_s}{m} \frac{\partial V_k}{\partial r_s} \right). \quad [h31] \quad (III.6.52)$$

Воспользуйтесь полученными ранее уравнениями нулевого приближения (для "идеальной жидкости") и приведите формулу (III.6.52—h31) к виду

$$G_1 = \frac{\partial F_0}{\partial n} \left( -n \frac{\partial V_i}{\partial r_i} + \frac{p'_i}{m} \frac{\partial n}{\partial r_i} \right) + \frac{\partial F_0}{\partial \theta} \left( -\frac{2}{3} \theta \frac{\partial V_i}{\partial r_i} + \frac{p'_i}{m} \frac{\partial \theta}{\partial r_i} \right) - m \frac{\partial F_0}{\partial p'_k} \left( \frac{p'_i}{m} \frac{\partial V_k}{\partial r_i} - \frac{1}{nm} \frac{\partial}{\partial r_k} (n\theta) \right).$$

Вычисляя производные, получите ответ.

Формально можно записать:

$$F_1 = \mathcal{L}_c^{-1} G_1, \quad [k6b-12a] \quad (III.6.53)$$

где  $\mathcal{L}_c^{-1}$  — оператор, обратный к линеаризованному интегралу столкновений Больцмана. Обратный оператор можно построить следующим образом. Разложим известную функцию  $G_1$  в ряд по собственным функциям оператора  $\mathcal{L}_c$  удовлетворяющим задаче

$$\mathcal{L}_c \delta F^{(k)} = -\nu_k \delta F^{(k)}.$$

При этом

$$G_1 = \sum_k \gamma_k \delta F^{(k)}, \quad \gamma_k = \langle \delta F^{(k)}, G_1 \rangle, \quad [k6b-14] \quad (III.6.54)$$

скалярное произведение введено в предыдущем параграфе. Будем искать  $F_1$  также в виде разложения по собственным функциям:

$$F_1 = \sum_k c_k \delta F^{(k)}.$$

Тогда уравнение

$$\mathcal{L}_c F_1 = G_1$$

приводится к виду

$$\mathcal{L}_c \sum_k c_k \delta F^{(k)} = \sum_k \gamma_k \delta F^{(k)},$$

или

$$-\nu_k c_k = \gamma_k.$$

Таким образом, коэффициенты разложения  $c_k = -\frac{\gamma_k}{\nu_k}$ , и

$$F_1 = - \sum_k \frac{\gamma_k}{\nu_k} \delta F^{(k)}. \quad [k6b-15] \quad (III.6.55)$$

Отметим, что некоторые из собственных значений  $\nu_k$  обращаются в нуль и им соответствуют собственные функции

$$(\gamma + \mathbf{a}\mathbf{p} + \frac{\alpha}{2}\mathbf{p}^2)F_0. \quad [k6b-15a] \quad (III.6.56)$$

Поэтому приведенные рассуждения справедливы, если суммирование в (III.6.54—k6b-14) и (III.6.55—k6b-15) производится только по собственным функциям, отвечающим *ненулевым* собственным значениям. Следовательно, решение уравнения (III.6.50—k6b-11) существует тогда и только тогда, когда  $G_1$  ортогональна всем "нулевым" собственным функциям (III.6.56—k6b-15a):

$$< (\gamma + \mathbf{a}\mathbf{p} + \frac{\alpha}{2}\mathbf{p}^2)F_0, G_1 > = 0,$$

или

$$\int d\mathbf{p} G_1 = 0, \quad \int d\mathbf{p} \mathbf{p} G_1, \quad \int d\mathbf{p} \mathbf{p}^2 G_1 = 0. \quad [k6b-16] \quad (III.6.57)$$

Но условия (III.6.57—k6b-16) выполнены, так как именно из них и выводились уравнения гидродинамики идеальной жидкости в нулевом порядке теории возмущений.

Отметим также, что решение уравнения (III.6.50—k6b-11) неоднозначно: к функции  $F_1$  можно прибавить любую нулевую собственную функцию (III.6.56—k6b-15a) линеаризованного интеграла столкновений. Однако, поскольку концентрация, локальная температура и гидродинамическая скорость удовлетворяют соотношениям (III.6.45—k6b-5a), следует наложить на  $F_1$  условия

$$\int d\mathbf{p} F_1 = 0, \quad \int d\mathbf{p} \mathbf{p}' F_1 = 0, \quad \int d\mathbf{p} \frac{\mathbf{p}'^2}{2m} F_1 = 0,$$

или

$$< (\gamma + \mathbf{a}\mathbf{p} + \frac{\alpha}{2}\mathbf{p}^2)F_0, F_1 > = 0$$

Следовательно, функция  $F_1$  должна быть ортогональна всем "нулевым" собственным функциям, и сумма в (III.6.55—k6b-15) действительно берется только по "ненулевым" собственным функциям.

Подставим теперь выражение (III.6.53—k6b-12a) в интегралы (III.6.46—k6b-7). Учтем, что оператор  $\mathcal{L}_c^{-1}$ , так же как и  $\mathcal{L}_c$ , переводит четные относительно замены  $\mathbf{p}' \leftrightarrow -\mathbf{p}'$  функции в четные, а нечетные — в нечетные. Следовательно, некоторые из слагаемых при интегрировании обратятся в нуль в силу нечетности подынтегрального выражения. В результате получим:

$$\begin{aligned} \sigma'_{jk} &= -\frac{1}{m} \int d\mathbf{p} [p'_j p'_k - \frac{1}{3} \delta_{jk} \mathbf{p}'^2] \mathcal{L}_c^{-1} \frac{1}{m\theta} [p'_l p'_s - \frac{1}{3} \delta_{ls} \mathbf{p}'^2] \frac{\partial V_s}{\partial r_l}; \\ J'_i &= \int d\mathbf{p} \frac{\mathbf{p}'^2}{2m} \frac{p'_i}{m} \mathcal{L}_c^{-1} \frac{p'_k}{m\theta} \left( \frac{\mathbf{p}'^2}{2m\theta} - \frac{5}{2} \right) \frac{\partial \theta}{\partial r_k} \end{aligned}$$

Видно, что  $\sigma'_{jk}$  линейно выражается через производные от проекций скорости, а  $J'_i$  — через градиент температуры:

$$\sigma'_{jk} = \eta_{jk;ls} \frac{\partial V_s}{\partial r_l}, \quad J'_i = -\kappa_{ik} \frac{\partial \theta}{\partial r_k}, \quad [k6b-17a] \quad (III.6.58)$$

где коэффициенты переноса

$$\begin{aligned} \eta_{jk;ls} &= -\frac{1}{m} \int d\mathbf{p} [p'_j p'_k - \frac{1}{3} \delta_{jk} \mathbf{p}'^2] \mathcal{L}_c^{-1} \frac{1}{m\theta} [p'_l p'_s - \frac{1}{3} \delta_{ls} \mathbf{p}'^2] \\ \kappa_{ik} &= \int d\mathbf{p} \frac{\mathbf{p}'^2}{2m} \frac{p'_i}{m} \mathcal{L}_c^{-1} \frac{p'_k}{m\theta} \left( \frac{\mathbf{p}'^2}{2m\theta} - \frac{5}{2} \right). \end{aligned} \quad [k6b-17] \quad (III.6.59)$$

Исследуем их свойства. Из соображений симметрии замечаем, что данные тензоры компонуются из дельта-символов:

$$\kappa_{ik} = \kappa \delta_{ik}, \quad \eta_{jk;ls} = a_1 \delta_{jl} \delta_{ks} + a_2 \delta_{js} \delta_{kl} + a_3 \delta_{jk} \delta_{is}.$$

Поскольку тензор  $\eta_{jk;ls}$  симметричен относительно перестановки  $j \leftrightarrow k$ ,  $a_1 = a_2$ . Как вытекает из (III.6.59—k6b-17), свертка этого тензора по первой паре индексов обращается в нуль  $\eta_{kk;ls} = 0$ , следовательно,

$$a_1 \delta_{kl} \delta_{ks} + a_2 \delta_{ks} \delta_{kl} + a_3 \delta_{kk} \delta_{is} = 0,$$

и  $a_1 + a_2 + 3a_3 = 0$ . Обозначим  $a_1 = a_2 = \eta$ ; тогда  $a_3 = -\frac{2}{3}\eta$ . Таким образом,

$$\eta_{jk;ls} = \eta (\delta_{jl} \delta_{ks} + \delta_{js} \delta_{kl} - \frac{2}{3} \delta_{jk} \delta_{is}).$$

Соотношения (III.6.58—k6b-17a) приводятся к виду

$$\sigma'_{jk} = \eta \left( \frac{\partial V_k}{\partial r_j} + \frac{\partial V_j}{\partial r_k} - \frac{2}{3} \frac{\partial V_s}{\partial r_s} \delta_{jk} \right); \quad J'_i = -\kappa \frac{\partial \theta}{\partial r_i}. \quad [k6b-18] \quad (III.6.60)$$

Система уравнений (III.6.59—k6b-17) с дополнительными условиями (III.6.60—k6b-18) называется системой Навье-Стокса. Коэффициенты  $\kappa$  и  $\eta$  называются коэффициентами теплопроводности и вязкости.

Для расчета коэффициентов переноса требуется построить оператор, обратный к линеаризованному интегралу столкновений Больцмана. Сделать это удастся с помощью численных методов. Без их использования можно только оценить коэффициенты переноса по порядку величины.

Считая, что  $\mathcal{L}_c^{-1} \sim \tau$ , где  $\tau$  — характерное время релаксации,  $p_i \sim \sqrt{m\theta}$ ,  $\int d\mathbf{p} F_0 \sim n$ , получаем:

$$\kappa \sim \kappa_{xx} \sim \frac{\theta}{m} \tau m, \quad \eta \sim \eta_{xx,xx} \sim \frac{1}{m^2 \theta} (m\theta)^2 \tau n \sim \tau n \theta.$$

Используя эти соотношения, можно оценить характерные времена для эффектов переноса.<sup>61</sup> Рассмотрим для примера процесс теплопроводности при постоянном давлении газа. Тогда характерные скорости газа  $V$  будут определяться из уравнения энергетического баланса

$$n\theta V \sim J' = -\kappa \frac{\partial \theta}{\partial z};$$

отсюда

$$|V| \sim \frac{1}{n\theta} \kappa \frac{\partial \theta}{\partial z} \sim \frac{\kappa}{nL} \sim \frac{\theta}{m} \frac{\tau}{L} \sim \sqrt{\frac{\theta}{m}} \frac{\lambda_{св.нр.}}{L}.$$

Следовательно, скорость процесса теплопроводности относится к скорости теплового движения как  $\lambda_{св.нр.}/L$ , где  $L$  — характерный размер системы. Характерное время эффектов переноса порядка

$$\frac{L}{\sqrt{\theta/m} \frac{\lambda_{св.нр.}}{L}} \sim \frac{L}{\sqrt{\theta/m}} \cdot \frac{L}{\lambda_{св.нр.}};$$

оно в  $L/\lambda_{св.нр.}$  раз больше гидродинамического времени  $L/\sqrt{\theta/m}$ .

Это связано с тем, что малый параметр разложения по теории возмущений — это отношение  $\lambda_{св.нр.}/L$ . Действительно, из (III.6.51—k6b-12) вытекает, что  $G_1 \sim \frac{1}{L} \sqrt{\frac{\theta}{m}} F_0$ , поскольку  $p_i \sim \sqrt{m\theta}$ , а  $F_1 \sim \tau G_1 \sim \frac{\tau}{L} \sqrt{\frac{\theta}{m}} F_0$ , так что

$$\frac{F_1}{F_0} \sim \frac{\lambda_{св.нр.}}{L}.$$

<sup>61</sup>Подробнее об оценках характерных времен см. [I2003] (глава 4, параграф 4.7)

## 6.7 Примеры решения задач гидродинамики

Рассмотрим примеры решения гидродинамических задач. В первом примере используются уравнения гидродинамики идеальной жидкости, в двух других — вязкой жидкости в случае, когда все процессы уже установились, и  $\sigma'_{jk} = 0$ ,  $J'_i = 0$ .

### 6.7.1 Адиабатическая модель атмосферы

В этой модели предполагается, что газ находится в поле тяжести  $U(z) = mgz$ , слой воздуха медленно поднимается вверх ( $\mathbf{V} = (0, 0, V_z)$ ), концентрация частиц и температура зависят только от высоты  $z$ , а поток частиц является стационарным.

● ЗАДАЧА III.80 НА ДОМ: *z6c-1! Найдите  $n(z)$  и  $\theta(z)$  в адиабатической модели атмосферы.*

▲ ОТВЕТ:

$$\theta(z) = \theta_0 - \frac{2}{5}mgz, \quad n(z) = A\theta^{3/2}, \quad A = \text{const.}$$

□ УКАЗАНИЕ К РЕШЕНИЮ : Запишите систему уравнений идеальной жидкости:

$$\frac{\partial}{\partial z}(nV_z) = 0; \quad V_z \frac{\partial V_z}{\partial z} + \frac{1}{nm} \frac{\partial}{\partial z}(n\theta) + g = 0; \quad \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{3}{2}\ln\theta - \ln n\right) = 0.$$

Из третьего соотношения получите, что  $n = A\theta^{3/2}$ , где  $A = \text{const.}$  Преобразуйте второе уравнение к виду

$$V_z \frac{\partial V_z}{\partial z} + \frac{5}{2} \frac{1}{m} \frac{\partial \theta}{\partial z} + g = 0.$$

Пренебрегая слагаемым с  $V_z$ , получите ответ для  $\theta(z)$ .

### 6.7.2 Изотермическая модель атмосферы

● ЗАДАЧА III.81 НА ДОМ: *z6c-2! Пусть скорость газа в поле тяжести равна нулю ( $V_i = 0$ ), а температура выровнялась (изотермическая модель атмосферы). Найдите зависимость  $n(z)$ .*

▲ ОТВЕТ:

$$n(z) = n_0 e^{-mgz/\theta}.$$

□ УКАЗАНИЕ К РЕШЕНИЮ : В данном случае  $\sigma'_{jk} = 0$ ,  $J'_i = 0$ , и единственное нетривиальное уравнение — уравнение Эйлера — имеет вид

$$\frac{1}{nm} \frac{\partial}{\partial z}(n\theta) + g = 0.$$

### 6.7.3 Газ во вращающемся цилиндре

● ЗАДАЧА III.82 НА ДОМ: *z6c-3! Во вращающемся с угловой скоростью  $\omega$  цилиндре находится газ. Считая, что все процессы установились, найдите зависимости  $n(\mathbf{r})$ ,  $\theta(\mathbf{r})$ ,  $V_i(\mathbf{r})$ .*

▲ ОТВЕТ:

$$\theta = \text{const}, \quad V_i = \varepsilon_{ij}\omega r_j, \quad n = n_0 e^{m\omega^2 r^2/\theta},$$

где  $r_1 = x$ ,  $r_2 = y$ ,  $r$  — расстояние до оси цилиндра,  $\varepsilon_{ij}$  — антисимметричный тензор,  $\varepsilon_{12} = 1$ ,  $\varepsilon_{21} = -1$ .

□ **УКАЗАНИЕ К РЕШЕНИЮ** : Если все процессы установились, то газ движется в цилиндре как единое целое, а температура выровнялась:

$$\theta = \text{const}, \quad V_i = \varepsilon_{ij} \omega r_j.$$

Покажите, что в этом случае  $\sigma'_{jk} = 0$ ,  $J'_i = 0$ , запишите уравнение Эйлера

$$nV_j \frac{\partial V_s}{\partial r_j} + \frac{1}{m} \frac{\partial}{\partial r_s} (n\theta) = 0.$$

Получите отсюда, что

$$\frac{\partial n}{\partial r_s} = \frac{m\omega^2 r_s}{\theta} n.$$

△ **Конец семинара 27**

• *Возможное задание на дом:* задачи III.74—zk6-10, III.77—zh6, III.79—zk6b-4.

△ **Начало семинара 28**

## §7 Концепция самосогласованного поля Власова

Помимо рассмотренных в предыдущих параграфах систем с короткодействием, в статистической физике рассматриваются системы с дальнодействием: каждая из частиц такой системы взаимодействует одновременно с большим числом частиц. При исследовании систем с дальнодействием можно использовать концепцию самосогласованного поля Власова, согласно которой частицы газа:

★ создают самосогласованное поле;

★ в этом поле движутся.

В данной концепции столкновения частиц друг с другом не учитываются.

Положенные в основу концепции предположения неочевидны и нуждаются в обосновании. Одним из способов получить уравнением Власова является подход, основанный на цепочке Боголюбова. Он рассматривается в следующей главе.

### 7.1 Уравнение Власова для системы одинаковых частиц

Рассмотрим систему  $N$  одинаковых частиц, находящихся во внешнем поле  $U(\mathbf{r})$  и взаимодействующих друг с другом с потенциальной энергией взаимодействия  $\Phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ . Обозначим через  $F(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t)$  концентрацию частиц с импульсом  $\mathbf{p}$  в точке  $\mathbf{r}$  в момент времени  $t$ . Если бы частицы двигались в заданном поле  $\tilde{U}(\mathbf{r}, t)$ , функция  $F$  эволюционировала бы согласно уравнению Лиувилля:

$$\frac{\partial F(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t)}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \frac{\partial F(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t)}{\partial \mathbf{r}} - \frac{\partial \tilde{U}(\mathbf{r}, t)}{\partial \mathbf{r}} \frac{\partial F(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t)}{\partial \mathbf{p}} = 0. \quad [c1] \quad (III.7.1)$$

Тем самым уравнение (III.7.1—c1) является математическим выражением пункта (б) концепции самосогласованного поля, согласно которому частицы движутся в этом поле.

Учтем теперь, что поле  $\tilde{U}(\mathbf{r}, t)$  не задано, а создается самими частицами. Вклад  $i$ -й частицы в самосогласованное поле в точке  $\mathbf{r}$ , очевидно, равен  $\Phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$ ; с учетом внешнего поля можно записать

$$\tilde{U}(\mathbf{r}, t) = U(\mathbf{r}) + \sum_i \Phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i). \quad [c2] \quad (III.7.2)$$



Если же каждая частица одновременно взаимодействует с большим количеством частиц, сумму в формуле (III.7.2—с2) можно заменить на интеграл

$$\sum_i \Phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \rightarrow \int d\mathbf{r}' \Phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}') n(\mathbf{r}', t),$$

содержащий  $n(\mathbf{r}', t)$  — концентрацию частиц в точке  $\mathbf{r}'$ , которая, в свою очередь, равна

$$n(\mathbf{r}', t) = \int d\mathbf{p}' F(\mathbf{p}', \mathbf{r}', t). \quad [c2a] \quad (III.7.3)$$

Следовательно, формула (III.7.2—с2) преобразуется к виду

$$\tilde{U}(\mathbf{r}, t) = U(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{p}' d\mathbf{r}' \Phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}') F(\mathbf{p}', \mathbf{r}', t). \quad [c3] \quad (III.7.4)$$

Соотношение (III.7.4—с3) является математическим выражением пункта (а) концепции самосогласованного поля, согласно которому самосогласованное поле создается самими частицами.

Система уравнений (III.7.1—с1), (III.7.4—с3) называется системой Власова. Ее можно преобразовать к одному уравнению, подставив соотношение (III.7.4—с3) для самосогласованного потенциала в уравнение (III.7.1—с1). Получаемое при этом уравнение, эквивалентное системе (III.7.1—с1), (III.7.4—с3), называется уравнением Власова.

## 7.2 Уравнение Власова для плазмы в электростатическом поле

Применим теперь концепцию самосогласованного поля к плазме — системе, состоящей из свободных электронов и ионов. Тогда электроны будут двигаться в самосогласованном поле  $-e\tilde{\varphi}(\mathbf{r})$ , а ионы — в самосогласованном поле  $e\tilde{\varphi}(\mathbf{r})$ , где  $\tilde{\varphi}$  — самосогласованный потенциал электростатического поля.

Обозначим через  $F_+(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t)$  концентрацию ионов с импульсом  $\mathbf{p}$  в точке  $\mathbf{r}$  в момент  $t$ , через  $F_-(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t)$  — концентрацию электронов. Для каждой из функций  $F_{\pm}$  можно записать уравнение, аналогичное (III.7.1—с1):

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_+}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m_+} \frac{\partial F_+}{\partial \mathbf{r}} - e \frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \mathbf{r}} \frac{\partial F_+}{\partial \mathbf{p}} &= 0; \\ \frac{\partial F_-}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m_-} \frac{\partial F_-}{\partial \mathbf{r}} - e \frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \mathbf{r}} \frac{\partial F_-}{\partial \mathbf{p}} &= 0. \end{aligned} \quad [c4] \quad (III.7.5)$$

Здесь  $m_+$  и  $m_-$  — массы электронов и ионов соответственно.

Соотношения (III.7.5—с4) дают математическое выражение пункта (б) концепции самосогласованного поля.

Самосогласованный потенциал  $\tilde{\varphi}$  представляется в виде суммы

$$\tilde{\varphi} = \varphi + \varphi_+ + \varphi_-$$

потенциала внешнего электростатического поля  $\varphi$ , потенциалов поля, создаваемого электронами

$$\varphi_-(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \frac{-e}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} n_-(\mathbf{r}'),$$

ионами

$$\varphi_+(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \frac{e}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} n_+(\mathbf{r}').$$

Концентрации как электронов, так и ионов рассчитываются по формулам типа (III.7.3—с2а):

$$n_{\pm}(\mathbf{r}', t) = \int d\mathbf{p}' F_{\pm}(\mathbf{p}', \mathbf{r}', t). \quad [c2a1] \quad (III.7.6)$$

Следовательно,

$$\varphi_{\pm}(\mathbf{r}, t) = \int d\mathbf{r}' d\mathbf{p}' \frac{\pm e}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} F_{\pm}(\mathbf{p}', \mathbf{r}', t).$$

Таким образом, самосогласованный потенциал равен

$$\tilde{\varphi}(\mathbf{r}, t) = \varphi(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{p}' d\mathbf{r}' \frac{e}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} (F_+(\mathbf{p}', \mathbf{r}', t) - F_-(\mathbf{p}', \mathbf{r}', t)). \quad [c5] \quad (III.7.7)$$

Система (III.7.5—с4), (III.7.7—с5) называется системой Власова для плазмы.

### 7.3 Плазма в поле точечного заряда $+Q$

Рассмотрим теперь плазму, помещенную в поле точечного заряда  $+Q$ , и находящуюся в состоянии равновесия: предположим, что распределение как электронов, так и ионов по импульсам является максвелловским:

$$F_{\pm}(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t) = \frac{n_{\pm}(\mathbf{r})}{(2\pi m_{\pm}\theta)^{3/2}} e^{-\frac{\mathbf{p}^2}{2m_{\pm}\theta}}. \quad [c6] \quad (III.7.8)$$

**■ ЗАДАЧА III.83:** *zk7-1! Показать, что распределение по координатам является бoльцмановским:*

$$n_{\pm}(\mathbf{r}) = n_{\pm}^0 \exp\left\{\mp \frac{e\tilde{\varphi}(\mathbf{r})}{\theta}\right\}. \quad [c8] \quad (III.7.9)$$

**□ РЕШЕНИЕ :** Сначала заметим, что концентрация электронов и ионов, вычисленная по формуле (III.7.6—с2a1), действительно равна  $n_{\pm}(\mathbf{r})$ . Поскольку потенциал внешнего поля точечного заряда  $+Q$  равен  $Q/|\mathbf{r}|$ , суммарный самосогласованный потенциал (III.7.7—с5) равен

$$\tilde{\varphi}(\mathbf{r}) = \frac{Q}{|\mathbf{r}|} + \int d\mathbf{r}' \frac{e}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} (n_+(\mathbf{r}') - n_-(\mathbf{r}')). \quad [c5a] \quad (III.7.10)$$

Преобразуем теперь уравнения (III.7.5—с4). В частности, для электронов имеем:

$$\frac{\partial F_-}{\partial t} = 0; \quad \frac{\partial F_-}{\partial \mathbf{r}} = \frac{1}{(2\pi m_{\pm}\theta)^{3/2}} e^{-\frac{\mathbf{p}^2}{2m_{\pm}\theta}} \frac{\partial n_-}{\partial \mathbf{r}}; \quad \frac{\partial F_-}{\partial \mathbf{p}} = \frac{1}{(2\pi m_{\pm}\theta)^{3/2}} e^{-\frac{\mathbf{p}^2}{2m_{\pm}\theta}} \left(-\frac{\mathbf{p}}{m_{\pm}\theta}\right) n_-.$$

Таким образом, второе уравнение (III.7.5—с4) выполнено, если только

$$\frac{\partial n_-}{\partial \mathbf{r}} - \frac{e\tilde{\varphi}}{\theta} n_- = 0. \quad [c7] \quad (III.7.11)$$

Аналогичным образом для концентрации ионов получаем, что

$$\frac{\partial n_+}{\partial \mathbf{r}} + \frac{e\tilde{\varphi}}{\theta} n_+ = 0. \quad [c7a] \quad (III.7.12)$$

Уравнения (III.7.11—с7) и (III.7.12—с7a) преобразуются к виду

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \left\{ n_{\pm} e^{\pm \frac{e\tilde{\varphi}}{\theta}} \right\} = 0.$$

Отсюда получаем формулу (III.7.9—с8).

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ :** Константы  $n_{\pm}^0$  имеют смысл плотностей электронов и ионов на пространственной бесконечности, когда влиянием внешнего заряда можно пренебречь. Если плазма электрически нейтральна,  $n_+^0$  и  $n_-^0$  должны совпадать:

$$n_+^0 = n_-^0 = n_0, \quad [c8a] \quad (III.7.13)$$

Подставляя (III.7.9—с8) в (III.7.10—с5a), учитывая (III.7.13—с8a), получаем, что самосогласованный потенциал  $\tilde{\varphi}(\mathbf{r})$  должен удовлетворять следующему уравнению:

$$\tilde{\varphi}(\mathbf{r}) = \frac{Q}{|\mathbf{r}|} + \int d\mathbf{r}' \frac{en_0}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \left[ \exp\left[-\frac{e\tilde{\varphi}(\mathbf{r}')}{\theta}\right] - \exp\left[\frac{e\tilde{\varphi}(\mathbf{r}')}{\theta}\right] \right], \quad [c9] \quad (III.7.14)$$

которое нелинейно и точно не решается.

Чтобы все-таки решить уравнение (III.7.14—с9), пусть и в некотором приближении, предположим, что показатель экспоненты много меньше единицы:

$$\frac{e|\tilde{\varphi}(\mathbf{r})|}{\theta} \ll 1. \quad [c9a] \quad (III.7.15)$$

Тогда можно считать

$$\exp\left[-\frac{e\tilde{\varphi}(\mathbf{r}')}{\theta}\right] - \exp\left[\frac{e\tilde{\varphi}(\mathbf{r}')}{\theta}\right] \simeq -\frac{2e\tilde{\varphi}(\mathbf{r}')}{\theta},$$

Уравнение (III.7.16—с10), упрощаясь, приводится к точно решаемому линейному виду

$$\tilde{\varphi}(\mathbf{r}) = \frac{Q}{|\mathbf{r}|} - \frac{2e^2 n_0}{\theta} \int d\mathbf{r}' \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \tilde{\varphi}(\mathbf{r}'). \quad [c10] \quad (III.7.16)$$

• ЗАДАЧА III.84: *zk7-2! Показать, что решение уравнения (III.7.16—с10) имеет вид*

$$\tilde{\varphi}(\mathbf{r}) = \frac{Q}{|\mathbf{r}|} \exp[-\kappa|\mathbf{r}|], \quad \kappa = \left(4\pi \frac{2e^2 n_0}{\theta}\right)^{1/2}. \quad [c15] \quad (III.7.17)$$

□ РЕШЕНИЕ : Воспользуемся формулой <sup>62</sup>

$$\Delta \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = -4\pi\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad [c11] \quad (III.7.18)$$

известной из курса общей физики. Ее физический смысл заключается в следующем. Функция  $\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$  является потенциалом электростатического поля единичного заряда, находящегося в точке  $\mathbf{r}'$ ; величина  $-\nabla \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$  является напряженностью электрического поля, создаваемого зарядом, а  $-\Delta \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$  — величиной  $-\nabla \mathbf{E}$ , совпадающей по уравнениям Максвелла с  $4\pi\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ .

Применим оператор Лапласа к левой и правой частям уравнения (III.7.16—с10). Учитывая (III.7.18—с11), получим

$$\Delta \frac{Q}{|\mathbf{r}|} = -4\pi Q\delta(\mathbf{r}); \quad \Delta \int d\mathbf{r}' \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \tilde{\varphi}(\mathbf{r}') = -4\pi \int d\mathbf{r}' \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \tilde{\varphi}(\mathbf{r}') = -4\pi \tilde{\varphi}(\mathbf{r}).$$

Следовательно,

$$\Delta \tilde{\varphi} = -4\pi Q\delta(\mathbf{r}) + 4\pi \frac{2e^2 n_0}{\theta} \tilde{\varphi}. \quad [c12] \quad (III.7.19)$$

Для дальнейшего удобно ввести обозначение

$$\kappa = r_D^{-1} \equiv \left(4\pi \frac{2e^2 n_0}{\theta}\right)^{1/2} \quad [c13] \quad (III.7.20)$$

и привести уравнение (III.7.19—с12) к виду

$$\Delta \tilde{\varphi} - \kappa^2 \tilde{\varphi} = -4\pi Q\delta(\mathbf{r}). \quad [c14] \quad (III.7.21)$$

Покажем, что функция (III.7.17—с15) действительно удовлетворяет уравнению (III.7.21—с14). При  $r \rightarrow 0$  функция  $\tilde{\varphi}$  имеет вид  $Q/r$ ; следовательно, коэффициент при дельта-функции правильный. Рассмотрим теперь уравнение (III.7.21—с14) при  $r \neq 0$ . Получим формулу для  $\Delta f$  при  $f = f(r)$ . Имеем:

$$\frac{\partial f}{\partial r_i} = f'(r) \frac{\partial r}{\partial r_i}.$$

Заметим, что

$$\frac{\partial r}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} = \frac{x}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} = \frac{x}{r};$$

аналогично

$$\frac{\partial r}{\partial r_i} = \frac{r_i}{r}.$$

Следовательно,

$$\frac{\partial f(r)}{\partial r_i} = \frac{f'(r)}{r} r_i.$$

<sup>62</sup>О выводе этой формулы — см. [I2003](приложение А, параграф А.4)

Далее,

$$\frac{\partial^2 f}{\partial r_i \partial r_j} = \frac{\partial}{\partial r_j} \left( \frac{f'(r)}{r} \right) + \frac{f'(r)}{r} \frac{\partial r_i}{\partial r_j} = \left( \frac{f'(r)}{r} \right)' \frac{r_i r_j}{r} + \frac{f'(r)}{r} \delta_{ij}$$

и

$$\Delta f = \frac{\partial^2 f}{\partial r_i \partial r_i} = \left( \frac{f'(r)}{r} \right)' \frac{r^2}{r} + \frac{f'(r)}{r} \delta_{ii} = \left( \frac{f''}{r} - \frac{f'}{r} \right) r + 3 \frac{f'(r)}{r} = f'' + 2 \frac{f'}{r}.$$

При

$$f = \frac{Q}{r} e^{-\kappa r}$$

имеем

$$f' = -\frac{Q}{r^2} e^{-\kappa r} - \frac{\kappa Q}{r} e^{-\kappa r},$$

$$f'' = \frac{2Q}{r^3} e^{-\kappa r} + \frac{Q\kappa}{r^2} e^{-\kappa r} + \frac{Q\kappa}{r^2} e^{-\kappa r} + \frac{Q\kappa^2}{r} e^{-\kappa r}.$$

Следовательно,

$$\Delta f = \frac{Q\kappa^2}{r} e^{-\kappa r} = \kappa^2 f.$$

Соотношение (III.7.21—с14) проверено.

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: Таким образом, потенциал электростатического поля заряда, внесенного в плазму, убывает на бесконечности не степенным образом, а экспоненциально. Это связано с тем, что вокруг положительного заряда  $+Q$  скапливаются преимущественно отрицательные заряды, которые к нему притягиваются, в то время как положительные заряды отталкиваются. Поэтому заряд  $+Q$  "экранируется", причем характерный радиус экранировки порядка  $r_D$ . Он называется дебаевским радиусом, а само физическое явление — дебаевской экранировкой.

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: Используя формулу (III.7.17—с15), можно оценить условия применимости линейного приближения (III.7.15—с9а). Если формула (III.7.17—с15) действительно имеет смысл при характерных значениях  $|\mathbf{r}| \sim r_D$ , вместо  $|\tilde{\varphi}(\mathbf{r})|$  в условие (III.7.15—с9а) следует подставить  $Q/r_D$ . Тем самым условие (III.7.15—с9а) преобразуется к виду

$$\frac{eQ}{\theta r_D} \ll 1,$$

или

$$\frac{e^2 Q n_0^{1/2}}{\theta^{3/2}} \ll 1, \quad [\text{с16}] \quad (\text{III.7.22})$$

Тем самым линейное приближение применимо или если заряд  $Q$  не очень большой, или при достаточно высоких температурах, или при малых концентрациях, или при малых  $e$ .

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: Рассмотренная задача о плазме в поле точечного заряда позволяет исследовать и вопрос об условиях применимости концепции самосогласованного поля. Действительно, как установлено, характерный радиус взаимодействия частиц плазмы из-за дебаевской экранировки оказывается порядка  $r_D$ . Следовательно, каждая частица одновременно взаимодействует с  $n_0 r_D^3$  частицами плазмы, и это число должно быть много больше единицы:

$$n_0 r_D^3 \gg 1,$$

или

$$\frac{\theta^{3/2}}{n_0^{1/2} e^3} \gg 1. \quad [\text{с17}] \quad (\text{III.7.23})$$

Тем самым получено условие применимости самого уравнения Власова — условие (III.7.23—с17).

## 7.4 Плазменные колебания и волны

Обсудим теперь применение концепции самосогласованного поля к исследованию плазменных колебаний и волн.

Будем предполагать, что внешнее поле отсутствует, а в плазменных колебаниях участвуют только электроны — ионы ввиду их большой массы не колеблются. Тогда концентрация ионов точно совпадает с равновесной

$$F_+ = F_+^0,$$

концентрация же электронов отличается от равновесной на малую величину

$$F_- = F_-^0 + f.$$

Здесь

$$F_{\pm}^0 = \frac{n}{(2\pi m_{\pm}\theta)^{3/2}} e^{-\frac{\mathbf{p}^2}{2m_{\pm}\theta}}.$$

Все рассуждения будут проводиться в первом порядке по  $f$ . Запишем уравнение Власова для  $F \equiv F_-$ :

$$\frac{\partial F}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \frac{\partial F}{\partial \mathbf{r}} - \frac{\partial \tilde{U}}{\partial \mathbf{r}} \frac{\partial F}{\partial \mathbf{p}} = 0,$$

$$\tilde{U}(\mathbf{r}, t) = \int d\mathbf{r}' \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} (n_-(\mathbf{r}', t) - n_+(\mathbf{r}', t)),$$

где  $n_{\pm}(\mathbf{r}', t)$  — концентрация электронов и ионов. Поскольку в равновесном состоянии они совпадают, их разность определяется малой добавкой  $f$ :

$$n_-(\mathbf{r}', t) - n_+(\mathbf{r}', t) = \int d\mathbf{p}' f(\mathbf{p}', \mathbf{r}', t),$$

и

$$\tilde{U}(\mathbf{r}, t) = \int d\mathbf{p}' d\mathbf{r}' \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} f(\mathbf{p}', \mathbf{r}', t). \quad [c20] \quad (III.7.24)$$

Самосогласованный потенциал оказывается первого порядка малости по  $f$ . Используя формулу (III.7.18—с11) и применяя к соотношению (III.7.24—с20) оператор Лапласа, приведем его к виду

$$\Delta \tilde{U}(\mathbf{r}, t) = -4\pi e^2 \int d\mathbf{p} f(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t). \quad [c22] \quad (III.7.25)$$

Преобразуем теперь уравнение на  $F$ . Имеем:

$$\frac{\partial F}{\partial t} = \frac{\partial f}{\partial t}; \quad \frac{\mathbf{p}}{m} \frac{\partial F}{\partial \mathbf{r}} = \frac{\mathbf{p}}{m} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}}; \quad \frac{\partial \tilde{U}}{\partial \mathbf{r}} \frac{\partial F}{\partial \mathbf{p}} = \frac{\partial \tilde{U}}{\partial \mathbf{r}} \frac{\partial F_0}{\partial \mathbf{p}} + \frac{\partial \tilde{U}}{\partial \mathbf{r}} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}},$$

где  $F_0 \equiv F_-^0$  — равновесное распределение. Из всех записанных слагаемых только  $\frac{\partial \tilde{U}}{\partial \mathbf{r}} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}}$  второго порядка малости — им можно пренебречь. Собирая слагаемые первого порядка малости, получим:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} - \frac{\partial \tilde{U}}{\partial \mathbf{r}} \frac{\partial F_-^0}{\partial \mathbf{p}} = 0. \quad [c21] \quad (III.7.26)$$

Линейная система уравнений (III.7.25—с22), (III.7.26—с21) называется линеаризованной системой уравнений Власова.

■ **ЗАДАЧА III.85**: *Зк7-3! Будем искать решение системы уравнений (III.7.25—с22), (III.7.26—с21) в виде плоской волны с волновым вектором  $\mathbf{k}$  и частотой  $\omega$ :*

$$f(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t) = g(\mathbf{p}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r} - i\omega t}; \quad \tilde{U}(\mathbf{r}, t) = u e^{i\mathbf{k}\mathbf{r} - i\omega t}.$$

Получить соотношение, связывающее частоту  $\omega$  и волновой вектор  $\mathbf{k}$ .

□ РЕШЕНИЕ : Поскольку

$$\frac{\partial \tilde{U}}{\partial \mathbf{r}} = i\mathbf{k}u e^{i\mathbf{k}\mathbf{r} - i\omega t}, \quad \frac{\partial^2 \tilde{U}}{\partial \mathbf{r} \partial \mathbf{r}} = (i\mathbf{k})^2 u e^{i\mathbf{k}\mathbf{r} - i\omega t},$$

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -i\omega g(\mathbf{p}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r} - i\omega t}, \quad \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} = i\mathbf{k}g(\mathbf{p}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r} - i\omega t},$$

из (III.7.25—с22), (III.7.26—с21) получаем:

$$-i\omega g(\mathbf{p}) + \frac{\mathbf{p}}{m_-} i\mathbf{k}g(\mathbf{p}) - i\mathbf{k}u \frac{\partial F_0}{\partial \mathbf{p}} = 0; \quad -\mathbf{k}^2 u = -4\pi e \int d\mathbf{p} g(\mathbf{p}). \quad [c23] \quad (III.7.27)$$

Из первого уравнения получаем, что

$$g(\mathbf{p}) = \frac{1}{-i\omega + i\frac{\mathbf{p}\mathbf{k}}{m}} i\mathbf{k}u \frac{\partial F_0}{\partial \mathbf{p}}.$$

Подставим это соотношение во второе уравнение; получим

$$\mathbf{k}^2 = 4\pi e^2 \int d\mathbf{p} \frac{1}{-i\omega + i\frac{\mathbf{p}\mathbf{k}}{m}} i\mathbf{k} \frac{\partial F_0}{\partial \mathbf{p}}. \quad [c24] \quad (III.7.28)$$

Соотношение (III.7.28—с24) является основным уравнением для определения зависимости частоты  $\omega$  плазменной волны от ее волнового вектора  $\mathbf{k}$ . Поскольку точно интеграл в правой части (III.7.28—с24) не считается, воспользуемся приближенными методами.

• ЗАДАЧА III.86: *зк7-4! Рассчитать частоту  $\omega$  при  $\mathbf{k} \rightarrow 0$ .*

□ РЕШЕНИЕ : Пусть величина волнового вектора  $\mathbf{k}$  достаточно мала, и можно считать, что

$$\frac{\mathbf{p}\mathbf{k}}{m} \ll \omega. \quad [c24a] \quad (III.7.29)$$

Тогда справедливо разложение

$$\frac{1}{\omega - \frac{\mathbf{p}\mathbf{k}}{m}} = \frac{1}{\omega} \left( 1 - \frac{\mathbf{p}\mathbf{k}}{m\omega} \right)^{-1} \simeq \frac{1}{\omega} \left( 1 + \frac{\mathbf{p}\mathbf{k}}{m\omega} + \dots \right) \quad [c24z] \quad (III.7.30)$$

Следовательно, уравнение (III.7.28—с24) принимает вид

$$\mathbf{k}^2 = -\frac{4\pi e^2}{\omega} \int d\mathbf{p} k_s \frac{\partial F_0}{\partial p_s} \left( 1 + \frac{\mathbf{p}\mathbf{k}}{m\omega} + \dots \right)$$

Интегрируя правую часть данного соотношения по частям, получим

$$\mathbf{k}^2 = \frac{4\pi e^2}{\omega} \int d\mathbf{p} k_s F_0 \frac{\partial}{\partial p_s} \left( 1 + \frac{\mathbf{p}\mathbf{k}}{m\omega} + \dots \right)$$

Вычисляя производную, преобразуем полученную формулу к виду

$$1 = \frac{4\pi e^2}{m\omega^2} \int d\mathbf{p} F_0 = \frac{4\pi e^2 n_0}{m\omega^2}.$$

Отсюда

$$\omega = \sqrt{\frac{4\pi e^2 n_0}{m}}. \quad [c25] \quad (III.7.31)$$

▲ ЗАМЕЧАНИЕ : Формула (III.7.31—с25), полученная для частоты плазменных колебаний при  $\mathbf{k} \rightarrow 0$ , называется формулой Ленгмюра. Исследуем ее область применимости. Поскольку характерные значения импульса электрона, по которым производится интегрирование, порядка  $\sqrt{m\theta}$ , условие (III.7.29—с24а) можно записать как

$$\frac{\sqrt{m\theta}}{m} |\mathbf{k}| \ll \sqrt{\frac{4\pi e^2 n_0}{m}} \sim \sqrt{\frac{e^2 n_0}{m}},$$

или

$$|\mathbf{k}| \ll \sqrt{\frac{e^2 n_0}{\theta}} \sim \frac{1}{r_D}. \quad [c26] \quad (III.7.32)$$

Можно также рассчитать и поправки к формуле Ленгмюра (III.7.31—с25).

● ЗАДАЧА III.87 НА ДОМ: *zk7-5! Рассчитать первую поправку к формуле Ленгмюра.*

▲ ОТВЕТ:

$$\omega \simeq \omega_0 \left( 1 + \frac{3m\theta}{(m\omega_0)^2} \mathbf{k}^2 + \dots \right),$$

где  $\omega_0 = \sqrt{\frac{4\pi e^2 n_0}{m}}$  — частота Ленгмюра.

□ УКАЗАНИЕ К РЕШЕНИЮ: Используйте большее количество слагаемых в разложении (III.7.30—с24z); получите соотношение

$$1 = \frac{4\pi e^2 n_0}{m_- \omega^2} \left( 1 + \frac{3m\theta}{(m\omega)^2} \mathbf{k}^2 + \dots \right) \quad [c27a] \quad (III.7.33)$$

Преобразуйте его к виду

$$\omega = \sqrt{\frac{4\pi e^2 n_0}{m_-}} \left( 1 + \frac{3m\theta}{(m\omega)^2} \mathbf{k}^2 + \dots \right) \quad [c27b] \quad (III.7.34)$$

и решите его по методу итераций.

При более внимательном рассмотрении формула (III.7.28—с24) оказывается плохо определенной: подынтегральное выражение обращается в нуль при  $\mathbf{p}\mathbf{k} = m\omega$ .

Власов считал, что интеграл в формуле (III.7.28—с24) следует понимать в смысле главного значения.

Однако Ландау показал, что с учетом даже бесконечно малых эффектов столкновений полюс в интеграле (III.7.28—с24) следует обходить с вполне определенной стороны. Действительно, при наличии столкновений к правой части уравнения (III.7.26—с21) добавляется линеаризованный интеграл столкновений  $l_c f$ ; это приводит к добавлению слагаемого  $l_c g$  к правой части первого уравнения (III.7.27—с23). Тем самым уравнение (III.7.28—с24) примет вид

$$-\mathbf{k}^2 = 4\pi e^2 \int d\mathbf{p} (\omega - i l_c - \frac{\mathbf{p}\mathbf{k}}{m_-})^{-1} \mathbf{k} \frac{\partial F^0}{\partial \mathbf{p}}.$$

Поскольку собственные значения оператора  $l_c$  отрицательны, указанное соотношение эквивалентно следующему:

$$-\mathbf{k}^2 = 4\pi e^2 \int d\mathbf{p} \frac{\mathbf{k} \frac{\partial F^0}{\partial \mathbf{p}}}{\omega - \frac{\mathbf{p}\mathbf{k}}{m} - i\varepsilon}, \quad \varepsilon \rightarrow 0. \quad [c28] \quad (III.7.35)$$

Тем самым задается направление обхода полюса.

Указанное наблюдение было проинтерпретировано Ландау следующим образом: при вещественных  $\omega$  левая часть равенства (III.7.35—с28) вещественна, правая — содержит ненулевую мнимую часть, и поэтому равенство (III.7.35—с28) может выполняться только при  $Im\omega \neq 0$ , что является проявлением конечного затухания даже при бесконечно малом эффекте столкновений. Это затухание носит название затухания Ландау.

△ Конец семинара 28

● Возможное задание на дом: задачи III.80—z6c-1, III.81—z6c-2, III.82—z6c-3, III.87—zk7-5.

## IV Метод Боголюбова в равновесной и неравновесной статистической физике

△ Начало семинара 29

### §1 Корреляционные функции Боголюбова и характеристики систем

В классической статистической физике состояние системы  $N$  частиц в фиксированный момент времени задается функцией  $\rho_N(\mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{p}_N, \mathbf{r}_N)$  плотности вероятности того, что частицы имеют координаты  $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$  и импульсы  $\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N$ . Если число частиц  $N$  очень велико, порядка  $10^{23}$ , возникает необходимость работать с функциями  $10^{23}$  аргументов. Это не всегда бывает удобно.

Боголюбов предложил рассматривать вместо  $N$ -частичной функции плотности вероятности  $\rho_N$ , зависящей от очень большого числа аргументов, корреляционные функции  $F_s(\mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{p}_s, \mathbf{r}_s)$ , зависящие от конечного числа аргументов, выражающиеся через  $\rho_N$  по формуле

$$F_s(\mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{p}_s, \mathbf{r}_s) = V^s \int d\mathbf{p}_{s+1} d\mathbf{r}_{s+1} \dots d\mathbf{p}_N d\mathbf{r}_N \rho_N(\mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{p}_N, \mathbf{r}_N), \quad [b1z] \quad (IV.1.1)$$

где  $V$  — объем системы.

• **ЗАДАЧА IV.1**: *Рассчитать корреляционные функции Боголюбова для идеального газа с термостате с температурой  $\theta$ , когда функция  $\rho_N$  имеет вид:*

$$\rho_N(\mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{p}_N, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{V^N} w(\mathbf{p}_1) \dots w(\mathbf{p}_N),$$

где

$$w(\mathbf{p}) = \frac{1}{(2\pi m\theta)^{3/2}} e^{-\frac{\mathbf{p}^2}{2m\theta}} - \quad [b000] \quad (IV.1.2)$$

распределение Максвелла.

□ **РЕШЕНИЕ** : По определению корреляционной функции имеем:

$$F_s(\mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{p}_s, \mathbf{r}_s) = V^s \int d\mathbf{p}_{s+1} d\mathbf{r}_{s+1} \dots d\mathbf{p}_N d\mathbf{r}_N \frac{1}{V^N} w(\mathbf{p}_1) \dots w(\mathbf{p}_N) = w(\mathbf{p}_1) \dots w(\mathbf{p}_s), \quad [b00] \quad (IV.1.3)$$

поскольку

$$\int d\mathbf{p} w(\mathbf{p}) = 1, \quad \int d\mathbf{r} = V.$$

Оказалось, что физически интересные характеристики системы  $N$  частиц, как правило, выражаются через корреляционные функции  $F_k$  небольших порядков (обычно  $k = 1$  или  $k = 2$ ). Рассмотрим соответствующие примеры.

#### 1.1 Величины, выражающиеся через корреляционную функцию Боголюбова $F_1$

Оказывается, что через корреляционную функцию Боголюбова  $F_1$  можно выразить такие величины, как среднюю кинетическую энергию частиц, среднюю потенциальную энергию взаимодействия частиц с внешним полем, среднее число частиц, попавших в объем  $V_1$ , выделенный воображаемыми стенками, средние значения кинетической энергии и импульса этого объема.



### 1.1.1 Средняя кинетическая энергия частиц

• ЗАДАЧА IV.2: *zb1! Выразить среднее значение кинетической энергии системы  $N$  частиц*

$$T = \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m} + \dots + \frac{\mathbf{p}_N^2}{2m}$$

через корреляционную функцию  $F_1$ .

□ РЕШЕНИЕ : Имеем:

$$\begin{aligned} \langle T \rangle &= \int d\mathbf{p}_1 d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{p}_N d\mathbf{r}_N \left[ \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m} + \dots + \frac{\mathbf{p}_N^2}{2m} \right] \rho_N(\mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{p}_N, \mathbf{r}_N) \\ &= \sum_{i=1}^N \int d\mathbf{p}_1 d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{p}_N d\mathbf{r}_N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \rho_N(\mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{p}_N, \mathbf{r}_N). \end{aligned} \quad [b3] \quad (IV.1.4)$$

Для системы одинаковых частиц функция  $\rho_N$  симметрична относительно перестановок пар аргументов  $(\mathbf{p}_i, \mathbf{r}_i)$  и  $(\mathbf{p}_j, \mathbf{r}_j)$ . Переименовая в (IV.1.4—b3)  $\mathbf{p}_i$  в  $\mathbf{p}_1$ ,  $\mathbf{r}_i$  в  $\mathbf{r}_1$  и наоборот, получаем, что все слагаемые в (IV.1.4—b3) являются одинаковыми. Следовательно, для вычисления суммы в (IV.1.4—b3) можно взять одно из слагаемых (например, первое) и умножить его на  $N$ :

$$\langle T \rangle = N \int d\mathbf{p}_1 d\mathbf{r}_1 \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m} \times \int d\mathbf{p}_2 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{p}_N d\mathbf{r}_N \rho_N(\mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1, \mathbf{p}_2, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{p}_N, \mathbf{r}_N).$$

Используя формулу (IV.1.1—b1z) при  $s = 1$ , выразим интеграл по  $\mathbf{p}_2, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{p}_N, d\mathbf{r}_N$  через корреляционную функцию  $F_1$ :

$$\langle T \rangle = \frac{N}{V} \int d\mathbf{p}_1 d\mathbf{r}_1 \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m} F_1(\mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1). \quad [b4] \quad (IV.1.5)$$

### 1.1.2 Средняя потенциальная энергия взаимодействия газа с внешним полем

Пусть газ находится во внешнем поле, причем потенциальная энергия взаимодействия частицы с полем  $U(\mathbf{r})$ . Тогда суммарная потенциальная энергия взаимодействия частиц газа с полем будет выражаться через координаты частиц как

$$U = U(\mathbf{r}_1) + \dots + U(\mathbf{r}_N).$$

• ЗАДАЧА IV.3: *zb2! Выразить  $\langle U \rangle$  через корреляционную функцию  $F_1$ .*

□ РЕШЕНИЕ : Имеем:

$$\begin{aligned} \langle U \rangle &= \int d\mathbf{p}_1 d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{p}_N d\mathbf{r}_N [U(\mathbf{r}_1) + \dots + U(\mathbf{r}_N)] \rho_N(\mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{p}_N, \mathbf{r}_N) = \\ &= \sum_{i=1}^N \int d\mathbf{p}_1 d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{p}_N d\mathbf{r}_N U(\mathbf{r}_i) \rho_N(\mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{p}_N, \mathbf{r}_N). \end{aligned} \quad [b5] \quad (IV.1.6)$$

Аналогично предыдущей задаче замечаем, что все слагаемые в (IV.1.6—b5) одинаковы. Приводим (IV.1.6—b5) к виду

$$\langle U \rangle = \frac{N}{V} \int d\mathbf{p}_1 d\mathbf{r}_1 U(\mathbf{r}_1) F_1(\mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1).$$

### 1.1.3 Среднее число частиц в объеме $V_1$ координатного пространства

Выделим в объеме  $V$  с газом воображаемыми стенками объем  $V_1$ .

• ЗАДАЧА IV.4: *zb3! Выразить среднее число частиц  $\langle N_1 \rangle$  в объеме  $V_1$  через корреляционную функцию  $F_1$ .*

□ РЕШЕНИЕ : Заметим, что число частиц  $N_1$  в объеме  $V_1$  выражается через координаты частиц  $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$  как

$$N_1 = I_{V_1}(\mathbf{r}_1) + \dots + I_{V_1}(\mathbf{r}_N), \quad [b6] \quad (IV.1.7)$$

где

$$I_{V_1}(\mathbf{r}) = \begin{cases} 1, & \mathbf{r} \in V_1; \\ 0, & \mathbf{r} \notin V_1. \end{cases}$$

Действительно, если  $i$ -я частица попала в объем  $V_1$ , к сумме (IV.1.7—b6) добавляется единица, в противном случае — нуль.

Среднее значение  $N_1$  выражается как

$$\begin{aligned} \langle N_1 \rangle &= \int d\mathbf{p}_1 d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{p}_N d\mathbf{r}_N [I_{V_1}(\mathbf{r}_1) + \dots + I_{V_1}(\mathbf{r}_N)] \rho_N(\mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{p}_N, \mathbf{r}_N) = \\ &= \sum_{i=1}^N \int d\mathbf{p}_1 d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{p}_N d\mathbf{r}_N I_{V_1}(\mathbf{r}_i) \rho_N(\mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{p}_N, \mathbf{r}_N) = \\ &= N \int d\mathbf{p}_1 d\mathbf{r}_1 I_{V_1}(\mathbf{r}_1) \int d\mathbf{p}_2 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{p}_N d\mathbf{r}_N \rho_N(\mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{p}_N, \mathbf{r}_N) = \\ &= \frac{N}{V} \int d\mathbf{p}_1 d\mathbf{r}_1 I_{V_1}(\mathbf{r}_1) F_1(\mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1). \end{aligned} \quad [b7] \quad (IV.1.8)$$

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: Пусть объем  $V_1$  мал, а его "центр" находится в точке  $\mathbf{r}$ . Тогда интеграл (IV.1.8—b7) по  $\mathbf{r} \in V_1$  можно заменить на

$$\langle N_1 \rangle \simeq \frac{N}{V} \int d\mathbf{p}_1 F_1(\mathbf{p}_1, \mathbf{r}) V_1.$$

Таким образом, концентрация частиц в точке  $\mathbf{r}$ , равная  $\frac{\langle N_1 \rangle}{V_1}$ , может быть выражена через  $F_1$ :

$$n(\mathbf{r}) = \frac{N}{V} \int d\mathbf{p} F(\mathbf{p}, \mathbf{r}). \quad [b8] \quad (IV.1.9)$$

#### 1.1.4 Среднее число частиц в объеме $\Omega$ фазового пространства

Выберем теперь в фазовом пространстве некоторый объем  $\Omega_1$ .

**● ЗАДАЧА IV.5 НА ДОМ**: *zb4! Выразить среднее число частиц  $\langle N_1 \rangle$  в объеме  $V_1$  через корреляционную функцию  $F_1$ .*

**▲ ОТВЕТ**:

$$\langle N_1 \rangle = \frac{N}{V} \int d\mathbf{p}_1 d\mathbf{r}_1 I_{\Omega_1}(\mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1) F_1(\mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1).$$

**□ УКАЗАНИЕ К РЕШЕНИЮ**: Число частиц в объеме  $\Omega_1$  рассчитывается по формуле

$$N_1 = I_{\Omega_1}(\mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1) + \dots + I_{\Omega_1}(\mathbf{p}_N, \mathbf{r}_N),$$

где

$$I_{\Omega_1}(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = \begin{cases} 1, & (\mathbf{p}, \mathbf{r}) \in \Omega_1; \\ 0, & (\mathbf{p}, \mathbf{r}) \notin \Omega_1. \end{cases}$$

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: Рассматривая малый объем  $\Omega_1$ , получаем, что концентрация частиц в точке  $\mathbf{p}, \mathbf{r}$  фазового пространства равна

$$F(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = \frac{N}{V} F_1(\mathbf{p}, \mathbf{r}).$$

#### 1.1.5 Средний импульс газа, находящегося в объеме $V_1$

**● ЗАДАЧА IV.6 НА ДОМ**: *zb5! Выразить средний импульс газа в объеме  $V_1$  через корреляционную функцию  $F_1$ .*

**▲ ОТВЕТ**:

$$\langle P_1 \rangle = \frac{N}{V} \int d\mathbf{p}_1 d\mathbf{r}_1 \mathbf{p}_1 I_{V_1}(\mathbf{r}_1) F_1(\mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1).$$

□ УКАЗАНИЕ К РЕШЕНИЮ : Суммарный импульс частиц в объеме  $V_1$  можно рассчитать по формуле

$$P_1 = \mathbf{p}_1 I_{V_1}(\mathbf{r}_1) + \dots + \mathbf{p}_N I_{V_1}(\mathbf{r}_N) :$$

если частица попадает в объем  $V_1$ , к суммарному импульсу объема добавляем  $\mathbf{p}_i$ , если нет — ничего не добавляем.

▲ ЗАМЕЧАНИЕ : Пусть  $V_1$  — малый объем с центром в точке  $\mathbf{r}$ . Тогда

$$\langle P_1 \rangle \simeq \frac{N}{V} V_1 \int d\mathbf{p}_1 \mathbf{p}_1 F_1(\mathbf{p}_1, \mathbf{r}).$$

Следовательно, плотность импульса газа

$$\frac{\langle P_1 \rangle}{V_1} = \int d\mathbf{p} \mathbf{p} F(\mathbf{p}, \mathbf{r}). \quad [b9] \quad (IV.1.10)$$

### 1.1.6 Средняя кинетическая энергия молекул газа в заданном объеме

● ЗАДАЧА IV.7 НА ДОМ : *zb6! Выразить среднюю кинетическую энергию молекул газа в объеме  $V_1$  через корреляционную функцию  $F_1$ .*

▲ ОТВЕТ :

$$\langle T_1 \rangle = \frac{N}{V} \int d\mathbf{p}_1 d\mathbf{r}_1 \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m} I_{V_1}(\mathbf{r}_1) F_1(\mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1).$$

□ УКАЗАНИЕ К РЕШЕНИЮ : Кинетическая энергия молекул газа в объеме  $V_1$  рассчитывается по формуле

$$P_1 = \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m} I_{V_1}(\mathbf{r}_1) + \dots + \frac{\mathbf{p}_N^2}{2m} I_{V_1}(\mathbf{r}_N).$$

## 1.2 Величины, выражающиеся через корреляционную функцию Боголюбова $F_2$

Не все физические величины могут быть выражены только через корреляционную функцию  $F_1$ . Важными примерами таких величин являются средняя потенциальная энергия взаимодействия частиц друг с другом, а также флуктуации и корреляции величин, средние значения которых рассчитаны в предыдущем пункте. Все эти величины можно, однако, выразить через корреляционную функцию Боголюбова  $F_2$ .

### 1.2.1 Средняя потенциальная энергия взаимодействия частиц друг с другом

● ЗАДАЧА IV.8 : *zb7! Выразить среднее значение потенциальной энергии взаимодействия частиц друг с другом*

$$\Phi = \sum_{i < j} \Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|). \quad [b14] \quad (IV.1.11)$$

через корреляционную функцию  $F_2$ .

□ РЕШЕНИЕ : Имеем:

$$\langle \Phi \rangle = \sum_{i < j} \int d\mathbf{p}_1 d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{p}_N d\mathbf{r}_N \Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \rho_N(\mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{p}_N, \mathbf{r}_N). \quad [b15] \quad (IV.1.12)$$

Заметим, что все слагаемые в формуле (IV.1.12—b15) равны между собой, а их количество  $\frac{N(N-1)}{2}$ ; следовательно,

$$\langle \Phi \rangle = \frac{N(N-1)}{2} \int d\mathbf{p}_1 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{p}_2 d\mathbf{r}_2 \Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) \int d\mathbf{p}_3 d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{p}_N d\mathbf{r}_N \rho_N(\mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{p}_N, \mathbf{r}_N). \quad [b16] \quad (IV.1.13)$$

Используя формулу (IV.1.1—b1z), представим результат через корреляционную функцию  $F_2$ :

$$\langle \Phi \rangle = \frac{N(N-1)}{2V^2} \int d\mathbf{p}_1 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{p}_2 d\mathbf{r}_2 \Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) F_2(\mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1, \mathbf{p}_2, \mathbf{r}_2). \quad [b17] \quad (IV.1.14)$$

### 1.2.2 Флуктуации числа частиц в объеме $V_1$

Другим важным примером величины, не выражающейся через  $F_1$ , является дисперсия  $\langle (\Delta N_1)^2 \rangle$  числа частиц в объеме  $V_1$ . Поскольку

$$\langle (\Delta N_1)^2 \rangle = \langle N_1^2 \rangle - \langle N_1 \rangle^2, \quad [b18] \quad (IV.1.15)$$

а среднее  $\langle N_1 \rangle$  уже рассчитано по формуле (IV.1.8—b7), остается рассчитать  $\langle N_1^2 \rangle$ .

**▲ ЗАДАЧА IV.9:** *zb8! Выразить  $\langle N_1^2 \rangle$  через корреляционную функцию Боголюбова  $F_2$ .*

□ РЕШЕНИЕ : Из (IV.1.7—b6) получаем:

$$N_1^2 = \sum_{i=1}^N I_{V_1}^2(\mathbf{r}_i) + 2 \sum_{i < j} I_{V_1}(\mathbf{r}_i) I_{V_1}(\mathbf{r}_j). \quad [b19] \quad (IV.1.16)$$

Рассчитаем среднее значение величины (IV.1.16—b19):

$$\langle N_1^2 \rangle = \sum_{i=1}^N \int d\mathbf{p}_1 d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{p}_N d\mathbf{r}_N I_{V_1}^2(\mathbf{r}_i) \rho_N(\mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{p}_N, \mathbf{r}_N) + \\ + 2 \sum_{i < j} \int d\mathbf{p}_1 d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{p}_N d\mathbf{r}_N I_{V_1}(\mathbf{r}_i) I_{V_1}(\mathbf{r}_j) \rho_N(\mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{p}_N, \mathbf{r}_N). \quad [b20] \quad (IV.1.17)$$

Заметим, что все слагаемые в каждой из двух сумм (IV.1.17—b20) являются одинаковыми; их количества равны  $N$  и  $N(N-1)/2$  соответственно; следовательно,

$$\langle N_1^2 \rangle = N \int d\mathbf{p}_1 d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{p}_N d\mathbf{r}_N I_{V_1}^2(\mathbf{r}_1) \rho_N(\mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{p}_N, \mathbf{r}_N) + \\ + N(N-1) \int d\mathbf{p}_1 d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{p}_N d\mathbf{r}_N I_{V_1}(\mathbf{r}_1) I_{V_1}(\mathbf{r}_2) \rho_N(\mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{p}_N, \mathbf{r}_N).$$

Используя определение корреляционной функции Боголюбова, приведем данную формулу к виду

$$\langle N_1^2 \rangle = \frac{N}{V} \int d\mathbf{p}_1 d\mathbf{r}_1 I_{V_1}^2(\mathbf{r}_1) F_1(\mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1) + \frac{N(N-1)}{V^2} \int d\mathbf{p}_1 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{p}_2 d\mathbf{r}_2 I_{V_1}(\mathbf{r}_1) I_{V_1}(\mathbf{r}_2) F_2(\mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1, \mathbf{p}_2, \mathbf{r}_2). \quad [b22] \quad (IV.1.18)$$

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ :** В частном случае идеального газа, когда корреляционные функции имеют вид (IV.1.3—b00), имеем:

$$\langle N_1 \rangle = \frac{N}{V} V_1, \quad \langle N_1^2 \rangle = \frac{N}{V} V_1 + \frac{N(N-1)}{V^2} V_1^2,$$

так что

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = N \frac{V}{V_1} \left(1 - \frac{V}{V_1}\right),$$

что согласуется с полученными ранее результатами.

### 1.2.3 Корреляция числе частиц в разных объемах

Аналогичным образом рассчитывается и корреляция числе частиц  $N_1$  и  $N_2$  в объемах  $V_1$  и  $V_2$ , которые выражаются через координаты частиц как

$$N_1 = I_{V_1}(\mathbf{r}_1) + \dots + I_{V_1}(\mathbf{r}_N); \\ N_2 = I_{V_2}(\mathbf{r}_1) + \dots + I_{V_2}(\mathbf{r}_N).$$

Тогда

$$\langle \Delta N_1 \Delta N_2 \rangle = \langle N_1 N_2 \rangle - \langle N_1 \rangle \langle N_2 \rangle.$$

Среднее значение  $\langle N_1 N_2 \rangle$  легко рассчитывается.

**▲ ЗАДАЧА IV.10 НА ДОМ:** *zb9! Выразить  $\langle N_1 N_2 \rangle$  через корреляционную функцию  $F_2$ .*

**▲ ОТВЕТ :**

$$\langle N_1 N_2 \rangle = \frac{N}{V} \int d\mathbf{p}_1 d\mathbf{r}_1 I_{V_1}(\mathbf{r}_1) I_{V_1}(\mathbf{r}_2) F_1(\mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1) + \frac{N(N-1)}{V^2} \int d\mathbf{p}_1 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{p}_2 d\mathbf{r}_2 I_{V_1}(\mathbf{r}_1) I_{V_2}(\mathbf{r}_2) F_2(\mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1, \mathbf{p}_2, \mathbf{r}_2).$$

## §2 Цепочка уравнений Боголюбова для корреляционных функций и ее следствия

### 2.1 Неравновесная цепочка Боголюбова

Как показано в предыдущем параграфе, корреляционные функции Боголюбова играют важную роль в классической статистической механике: именно через них выражаются средние значения важнейших физических величин.

Возникает вопрос, как исследовать эволюцию корреляционных функций во времени, предсказывая по начальным корреляционным функциям корреляционные функции в другие моменты времени.

Обозначим через  $\rho_N(t, \mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{p}_N, \mathbf{r}_N)$  плотность вероятности того, что в момент времени  $t$  частицы имеют координаты  $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$  и импульсы  $\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N$ . Обозначим через

$$H_N(\mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{p}_N, \mathbf{r}_N)$$

гамильтониан системы. Для случая, когда масса частиц равна  $m$ , внешнее поле, в котором движутся частицы, равно  $U(\mathbf{r})$ , и частицы взаимодействуют друг с другом с потенциальной энергией  $\Phi(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$ , гамильтониан системы можно записать как

$$H_N = \sum_{i=1}^N \left( \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + U(\mathbf{r}_i) \right) + \sum_{i < j} \Phi(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j).$$

Вспомним, что функция  $\rho_N$  удовлетворяет  $N$ -частичному уравнению Лиувилля

$$\frac{\partial \rho_N}{\partial t} = \{H_N, \rho_N\} = \sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial H_N}{\partial \mathbf{r}_i} \frac{\partial \rho_N}{\partial \mathbf{p}_i} - \frac{\partial H_N}{\partial \mathbf{p}_i} \frac{\partial \rho_N}{\partial \mathbf{r}_i} \right) \quad [i1] \quad (IV.2.1)$$

Поскольку

$$\frac{\partial H_N}{\partial \mathbf{p}_i} = \frac{\mathbf{p}_i}{m}, \quad \frac{\partial H_N}{\partial \mathbf{r}_i} = \frac{\partial U(\mathbf{r}_i)}{\partial \mathbf{r}_i} + \sum_{j \neq i} \frac{\partial \Phi(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)}{\partial \mathbf{r}_i},$$

уравнение (IV.2.1—i1) приводится к виду

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_N(t, \mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{p}_N, \mathbf{r}_N)}{\partial t} = \sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial U(\mathbf{r}_i)}{\partial \mathbf{r}_i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} - \frac{\mathbf{p}_i}{m} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \right) \rho_N(t, \mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{p}_N, \mathbf{r}_N) \\ + \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{\partial \Phi(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)}{\partial \mathbf{r}_i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \rho_N(t, \mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{p}_N, \mathbf{r}_N) \end{aligned} \quad [b23] \quad (IV.2.2)$$

**• ЗАДАЧА IV.11:** *zb10! Исходя из уравнения Лиувилля (IV.2.2—b23), получить уравнения эволюции для корреляционных функций Боголюбова*

$$F_s(t, \mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{p}_s, \mathbf{r}_s) = V^s \int d\mathbf{p}_{s+1} d\mathbf{r}_{s+1} \dots d\mathbf{p}_N d\mathbf{r}_N \rho_N(t, \mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{p}_N, \mathbf{r}_N). \quad [b24] \quad (IV.2.3)$$

□ РЕШЕНИЕ : Проинтегрируем уравнение (IV.2.2—b23) по  $\mathbf{p}_{s+1}, \mathbf{r}_{s+1}, \dots, \mathbf{p}_N, \mathbf{r}_N$  и домножим его на  $V^s$ .

$$\begin{aligned} V^s \int d\mathbf{p}_{s+1} d\mathbf{r}_{s+1} \dots d\mathbf{p}_N d\mathbf{r}_N \frac{\partial \rho_N(t, \mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{p}_N, \mathbf{r}_N)}{\partial t} = \\ V^s \int d\mathbf{p}_{s+1} d\mathbf{r}_{s+1} \dots d\mathbf{p}_N d\mathbf{r}_N \sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial U(\mathbf{r}_i)}{\partial \mathbf{r}_i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} - \frac{\mathbf{p}_i}{m} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \right) \rho_N(t, \mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{p}_N, \mathbf{r}_N) \quad [b23a] \\ + V^s \int d\mathbf{p}_{s+1} d\mathbf{r}_{s+1} \dots d\mathbf{p}_N d\mathbf{r}_N \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{\partial \Phi(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)}{\partial \mathbf{r}_i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \rho_N(t, \mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{p}_N, \mathbf{r}_N) \end{aligned} \quad (IV.2.4)$$

Проводя указанную операцию с каждым из слагаемых в левой и правой частях уравнения (IV.2.2—b23), получаем следующие соотношения.

■ Меняя местами дифференцирование по  $t$  и интегрирование, найдем, что

$$V^s \int d\mathbf{p}_{s+1} d\mathbf{r}_{s+1} \dots d\mathbf{p}_N d\mathbf{r}_N \frac{\partial \rho_N(t, \mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{p}_N, \mathbf{r}_N)}{\partial t} = \frac{\partial F_s}{\partial t}(t, \mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{p}_s, \mathbf{r}_s).$$

■ При  $1 \leq i \leq s$ , меняя местами дифференцирования по  $\mathbf{p}_i$ ,  $\mathbf{r}_i$  и интегрирование, получим, что

$$V^s \int d\mathbf{p}_{s+1} d\mathbf{r}_{s+1} \dots d\mathbf{p}_N d\mathbf{r}_N \left( \frac{\partial U(\mathbf{r}_i)}{\partial \mathbf{r}_i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} - \frac{\mathbf{p}_i}{m} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \right) \rho_N(t, \mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{p}_N, \mathbf{r}_N) = \left( \frac{\partial U(\mathbf{r}_i)}{\partial \mathbf{r}_i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} - \frac{\mathbf{p}_i}{m} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \right) F_s(t, \mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{p}_s, \mathbf{r}_s).$$

■ В силу правила интегрирования по частям

$$\int d\mathbf{p}_i \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \left( \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_i} \rho_N \right) = 0; \quad \int d\mathbf{r}_i \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \left( \frac{\mathbf{p}_i}{m} \rho_N \right) = 0;$$

следовательно, при  $i \geq s+1$

$$V^s \int d\mathbf{p}_{s+1} d\mathbf{r}_{s+1} \dots d\mathbf{p}_N d\mathbf{r}_N \left( \frac{\partial U(\mathbf{r}_i)}{\partial \mathbf{r}_i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} - \frac{\mathbf{p}_i}{m} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \right) \rho_N(t, \mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{p}_N, \mathbf{r}_N) = 0.$$

■ При  $i \geq s+1$  по аналогичным причинам

$$V^s \int d\mathbf{p}_{s+1} d\mathbf{r}_{s+1} \dots d\mathbf{p}_N d\mathbf{r}_N \frac{\partial \Phi(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)}{\partial \mathbf{r}_i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \rho_N(t, \mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{p}_N, \mathbf{r}_N) = 0.$$

■ При  $i \leq s$ ,  $j \leq s$ , меняя местами суммирование и интегрирование, получим

$$V^s \int d\mathbf{p}_{s+1} d\mathbf{r}_{s+1} \dots d\mathbf{p}_N d\mathbf{r}_N \frac{\partial \Phi(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)}{\partial \mathbf{r}_i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \rho_N(t, \mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{p}_N, \mathbf{r}_N) = \frac{\partial \Phi(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)}{\partial \mathbf{r}_i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} F_s(t, \mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{p}_s, \mathbf{r}_s).$$

■ Пусть  $i \leq s$ ,  $j \geq s+1$ . Преобразуем сумму по  $j$ :

$$\sum_{j=s+1}^N V^s \int d\mathbf{p}_{s+1} d\mathbf{r}_{s+1} \dots d\mathbf{p}_N d\mathbf{r}_N \frac{\partial \Phi(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)}{\partial \mathbf{r}_i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \rho_N(t, \mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{p}_N, \mathbf{r}_N). \quad [b25] \quad (IV.2.5)$$

В силу симметрии все слагаемые в формуле (IV.2.5—b25) одинаковы. Их количество равно  $N-s$ . Следовательно, сумма (IV.2.5—b25) преобразуется к виду

$$(N-s) V^s \int d\mathbf{p}_{s+1} d\mathbf{r}_{s+1} \dots d\mathbf{p}_N d\mathbf{r}_N \frac{\partial \Phi(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{s+1})}{\partial \mathbf{r}_i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \rho_N(t, \mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{p}_N, \mathbf{r}_N). \quad [b26] \quad (IV.2.6)$$

Воспользуемся формулой

$$F_{s+1}(t, \mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{p}_s, \mathbf{r}_s, \mathbf{p}_{s+1}, \mathbf{r}_{s+1}) = V^{s+1} \int d\mathbf{p}_{s+2} d\mathbf{r}_{s+2} \dots d\mathbf{p}_N d\mathbf{r}_N \rho_N(t, \mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{p}_N, \mathbf{r}_N).$$

Преобразуем (IV.2.6—b26) к виду

$$\frac{N-s}{V} \int d\mathbf{p}_{s+1} d\mathbf{r}_{s+1} \frac{\partial \Phi(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{s+1})}{\partial \mathbf{r}_i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} F_{s+1}(t, \mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{p}_s, \mathbf{r}_s, \mathbf{p}_{s+1}, \mathbf{r}_{s+1}).$$

Объединяя полученные результаты, приводим соотношение (IV.2.4—b23a) к виду

$$\begin{aligned} & \frac{\partial F_s}{\partial t}(t, \mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{p}_s, \mathbf{r}_s) = \\ & \sum_{i=1}^s \left( \frac{\partial U(\mathbf{r}_i)}{\partial \mathbf{r}_i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} - \frac{\mathbf{p}_i}{m} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \right) F_s(t, \mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{p}_s, \mathbf{r}_s) + \sum_{1 \leq i \neq j \leq s} \frac{\partial \Phi(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)}{\partial \mathbf{r}_i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} F_s(t, \mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{p}_s, \mathbf{r}_s) + \\ & \sum_{i=1}^s \frac{N-s}{V} \int d\mathbf{p}_{s+1} d\mathbf{r}_{s+1} \frac{\partial \Phi(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{s+1})}{\partial \mathbf{r}_i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} F_{s+1}(t, \mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{p}_s, \mathbf{r}_s, \mathbf{p}_{s+1}, \mathbf{r}_{s+1}). \end{aligned} \quad [b27] \quad (IV.2.7)$$

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: Цепочка уравнений (IV.2.7—b27) называется *цепочкой Боголюбова*. Видно, что уравнение на  $F_s$  содержит неизвестную функцию  $F_{s+1}$ . Поэтому совокупность уравнений (IV.2.7—b27) является зацепляющейся цепочкой из бесконечного числа уравнений. Точный анализ этой цепочки Боголюбова был бы равносильен точному решению уравнений механики для системы  $N$  частиц — он проведен быть не может, за исключением простейших случаев. Следовательно, необходимо развивать приближенные методы исследования цепочки Боголюбова (IV.2.7—b27). Такие методы разработаны как для систем с короткодействием, так и для систем с дальнодействием; как в равновесном, так и в неравновесном случаях.

## 2.2 Вывод уравнения Власова для систем с дальним взаимодействием

### 2.2.1 Приближение самосогласованного поля

Цепочку Боголюбова (IV.2.7—b27) можно проинтерпретировать следующим образом. Слагаемое вида

$$\sum_{i=1}^s \left( \frac{\partial U(\mathbf{r}_i)}{\partial \mathbf{r}_i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} - \frac{\mathbf{p}_i}{m} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \right) F_s(t, \mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{p}_s, \mathbf{r}_s)$$

соответствует изменению корреляционной функции  $s$  частиц за счет их движения и взаимодействия с внешним полем. Слагаемое вида

$$\sum_{1 \leq i \neq j \leq s} \frac{\partial \Phi(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)}{\partial \mathbf{r}_i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} F_s(t, \mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{p}_s, \mathbf{r}_s)$$

отвечает за изменение корреляционной функции  $s$  частиц за счет взаимодействия этих  $s$  частиц друг с другом. Последнее, интегральное слагаемое соответствует изменению корреляционной функции за счет взаимодействия с остальными частицами.

Для систем с короткодействием, когда каждая из частиц взаимодействует с небольшим количеством соседей, вклад второго слагаемого в уравнение много больше вклада третьего (это утверждение фактически использовалось при расчете термодинамических характеристик систем с короткодействием с помощью разложения по степеням плотности); тогда как для систем с дальним взаимодействием, наоборот, каждая частица взаимодействует с большим числом частиц, с "самосогласованным полем", и доминировать должно третье слагаемое.

Пренебрегая в (IV.2.7—b27) вторым слагаемым и заменяя  $\frac{N-s}{V} \rightarrow \frac{N}{V}$ , получаем упрощенную цепочку Боголюбова, которую иногда называют цепочкой Власова:

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_s}{\partial t}(t, \mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{p}_s, \mathbf{r}_s) = \sum_{i=1}^s \left( \frac{\partial U(\mathbf{r}_i)}{\partial \mathbf{r}_i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} - \frac{\mathbf{p}_i}{m} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \right) F_s(t, \mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{p}_s, \mathbf{r}_s) + \\ \sum_{i=1}^s \frac{N}{V} \int d\mathbf{p}_{s+1} d\mathbf{r}_{s+1} \frac{\partial \Phi(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{s+1})}{\partial \mathbf{r}_i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} F_{s+1}(t, \mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{p}_s, \mathbf{r}_s, \mathbf{p}_{s+1}, \mathbf{r}_{s+1}). \end{aligned} \quad [o2] \quad (IV.2.8)$$

Будем искать решение цепочки Власова в виде

$$F_s(t, \mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{p}_s, \mathbf{r}_s) = \frac{V^s}{N^s} F(t, \mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1) \dots F(t, \mathbf{p}_s, \mathbf{r}_s). \quad [o3] \quad (IV.2.9)$$

Физический смысл условия (IV.2.9—o3) таков: каждые  $s$  частиц системы приближенно можно считать распределенными по координатам и импульсам независимо друг от друга.

Тогда первое уравнение данной цепочки преобразуется к виду

$$\frac{\partial F(t, \mathbf{p}, \mathbf{r})}{\partial t} = \left( \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} - \frac{\mathbf{p}}{m} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \right) F(t, \mathbf{p}, \mathbf{r}) + \int d\mathbf{p}' d\mathbf{r}' \frac{\partial \Phi(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{\partial \mathbf{r}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} F(t, \mathbf{p}, \mathbf{r}) F(t, \mathbf{p}', \mathbf{r}'). \quad [o4] \quad (IV.2.10)$$

Уравнение (IV.2.10—o4) совпадает с уравнением Власова.

**• ЗАДАЧА IV.12 НА ДОМ:** *zo1! Показать, что остальные уравнения цепочки (IV.2.8—o2) также не противоречат уравнению Власова (IV.2.10—o4).*

### 2.2.2 Об условиях применимости приближения самосогласованного поля

*При нехватке времени этот пункт можно пропустить.*

Вопрос об условиях применимости рассмотренного приближения (основанного на отбрасывании второго слагаемого) нуждается в дополнительном обосновании. Обсудим его на примере электронного газа, находящегося во внешнем поле, создаваемом ионами и другими внешними зарядами. Оценим порядки различных слагаемых в формуле (IV.2.7—b27). Для этого перейдем в другую систему единиц, где все величины безразмерны. Именно, в качестве единицы измерения времени выберем величину, обратную плазменной частоте

$$T = \sqrt{\frac{m}{e^2 n_0}},$$

где  $n_0$  — характерное значение концентрации частиц. Рассмотрим замену

$$t = T\tau = \sqrt{\frac{m}{e^2 n_0}} \tau.$$

В качестве единицы измерения длины выберем дебаевский радиус; проведем перемасштабирование

$$\mathbf{r}_i = \sqrt{\frac{\theta_0}{e^2 n_0}} \vec{\xi}_i,$$

где  $\theta_0$  — характерное значение температуры. Поскольку корреляционная функция  $F_s$  пропорциональна  $(m\theta_0)^{-3s/2}$ , проведем перемасштабирование

$$F_s = \frac{1}{(m\theta_0)^{3s/2}} f_s.$$

Наконец, обозначим через  $\varphi_0$  характерное значение потенциала внешнего электростатического поля; проведем перемасштабирование

$$U = e\varphi_0 u.$$

Поскольку характерные импульсы порядка  $\sqrt{m\theta_0}$ , перейдем в новую систему единиц по формуле

$$\mathbf{p}_i = \sqrt{m\theta_0} \mathbf{k}_i.$$

Уравнение (IV.2.7—b27) приводится к виду

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_s}{\partial \tau}(\tau, \mathbf{k}_1, \vec{\xi}_1, \dots, \mathbf{k}_s, \vec{\xi}_s) = \sum_{i=1}^s \left( \frac{e\varphi_0}{\theta_0} \frac{\partial u}{\partial \vec{\xi}_i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}_i} - \mathbf{k}_i \frac{\partial}{\partial \vec{\xi}_i} \right) f_s(\tau, \mathbf{k}_1, \vec{\xi}_1, \dots, \mathbf{k}_s, \vec{\xi}_s) + \\ \frac{e^3 n_0^{1/2}}{\theta_0^{3/2}} \sum_{1 \leq i \neq j \leq s} \frac{\partial}{\partial \vec{\xi}_i} \frac{1}{|\vec{\xi}_i - \vec{\xi}_j|} \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}_i} f_s(\tau, \mathbf{k}_1, \vec{\xi}_1, \dots, \mathbf{k}_s, \vec{\xi}_s) + \\ \sum_{i=1}^s \int d\mathbf{k}_{s+1} d\vec{\xi}_{s+1} \frac{\partial}{\partial \vec{\xi}_i} \frac{1}{|\vec{\xi}_i - \vec{\xi}_{s+1}|} \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}_i} f_s(\tau, \mathbf{k}_1, \vec{\xi}_1, \dots, \mathbf{k}_{s+1}, \vec{\xi}_{s+1}). \end{aligned} \quad [o5] \quad (IV.2.11)$$

Таким образом, вторым слагаемым можно пренебречь при условии

$$\frac{e^3 n_0^{1/2}}{\theta_0^{3/2}} \ll 1. \quad [o6] \quad (IV.2.12)$$

Именно параметр (IV.2.12—o6) и является малым параметром теории возмущений для плазмы, которая оказывается применимой, если рассматриваются процессы на временах порядка обратной плазменной частоты и на расстояниях порядка дебаевского радиуса, при энергиях частиц порядка  $\theta_0$  и концентрациях порядка  $n_0$ . Еще одно условие имеет вид

$$\frac{e\varphi_0}{\theta_0} \leq 1. \quad [o7] \quad (IV.2.13)$$

Это означает, что энергия взаимодействия частиц с полем не должна быть много больше  $\theta_0$ .

△ Конец семинара 29

• Возможное задание на дом: задачи IV.5—zb4, IV.6—zb5, IV.7—zb6, IV.10—zb9, IV.12—zo1.

△ Начало семинара 30



## 2.3 Вывод равновесной цепочки Боголюбова

При изучении равновесного случая предполагается, что корреляционные функции от времени не зависят, а распределение по импульсам является максвелловским:

$$F_s(t, \mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{p}_s, \mathbf{r}_s) = F_s\{\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s\} w(\mathbf{p}_1) \dots w(\mathbf{p}_s) = F_s\{\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s\} \frac{1}{(2\pi m\theta)^{3s/2}} e^{-\frac{1}{2m\theta}[\mathbf{p}_1^2 + \dots + \mathbf{p}_s^2]}, \quad [b28] \quad (IV.2.14)$$

где  $w(\mathbf{p})$  — максвелловское распределение (IV.1.2—b000). Входящая в формулу (IV.2.14—b28) функция  $F_s\{\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s\}$  называется равновесной корреляционной функцией.

Предположение (IV.2.14—b28) очевидно, если изначально считать, что система находится в равновесном состоянии, описываемом каноническим распределением Гиббса:

$$\rho_N = \text{const} \exp[-H_N/\theta]. \quad [b29] \quad (IV.2.15)$$

Однако максвелловское распределение по импульсам для подсистемы небольшого числа  $s$  частиц справедливо и при других предположениях на  $\rho_N$  (например, для микроканонического распределения). Поэтому даже в равновесном случае подход Боголюбова является выходом за рамки гиббсовской концепции равновесной статистической физики.

Равновесную цепочку Боголюбова на корреляционные функции  $F_s$  можно получить двумя способами: из неравновесной цепочки Боголюбова и из канонического распределения Гиббса.

### 2.3.1 Вывод из неравновесной цепочки Боголюбова

■ **ЗАДАЧА IV.13**: *zb13! Пусть  $U = 0$ . Подставляя корреляционные функции (IV.2.14—b28) в неравновесную цепочку Боголюбова (IV.2.7—b27), получить систему уравнений на равновесные корреляционные функции  $F_s$  — равновесную цепочку Боголюбова.*

□ **РЕШЕНИЕ** : Имеем:

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_s}{\partial t} &= 0; \\ \frac{\mathbf{p}_i}{m} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} F_s &= \frac{\partial F_s}{\partial \mathbf{r}_i} \{\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s\} w(\mathbf{p}_1) \dots w(\mathbf{p}_s); \\ \frac{\partial F_s}{\partial \mathbf{p}_i} &= -\frac{\mathbf{p}_i}{m\theta} F_s \{\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s\} w(\mathbf{p}_1) \dots w(\mathbf{p}_s); \\ \int \frac{\partial F_{s+1}}{\partial \mathbf{p}_i} d\mathbf{p}_{s+1} &= -\frac{\mathbf{p}_i}{m\theta} F_{s+1} \{\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{s+1}\} \int d\mathbf{p}_{s+1} w(\mathbf{p}_1) \dots w(\mathbf{p}_s) w(\mathbf{p}_{s+1}) = -\frac{\mathbf{p}_i}{m\theta} F_{s+1} \{\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{s+1}\} w(\mathbf{p}_1) \dots w(\mathbf{p}_s). \end{aligned}$$

Подставляя приведенные формулы в неравновесную цепочку Боголюбова (IV.2.7—b27), приравнявая коэффициенты при

$$\frac{\mathbf{p}_i}{m} w(\mathbf{p}_1) \dots w(\mathbf{p}_s),$$

получаем, что

$$0 = -\frac{\partial F_s}{\partial \mathbf{r}_i} \{\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s\} + \frac{1}{\theta} \sum_{1 \leq i \neq j \leq s} \frac{\partial \Phi(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)}{\partial \mathbf{r}_i} F_s \{\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s\} + \frac{1}{\theta} \frac{N-s}{V} \int d\mathbf{r}_{s+1} \frac{\partial \Phi(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{s+1})}{\partial \mathbf{r}_i} F_s \{\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s, \mathbf{r}_{s+1}\}. \quad [b31] \quad (IV.2.16)$$

В дополнение к цепочке (IV.2.16—b31) обычно накладывается условие ослабления корреляций. Его смысл заключается в том, что частицы на далеких расстояниях друг от друга независимы. Именно, пусть объемы  $V$  и  $V'$  находятся на большом расстоянии друг от друга (много большем характерного радиуса взаимодействия частиц). Пусть  $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_m \in V$ ,  $\mathbf{r}'_1, \dots, \mathbf{r}'_n \in V'$ . Тогда условие ослабления корреляций запишется в виде

$$F_{m+n}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_m; \mathbf{r}'_1, \dots, \mathbf{r}'_n) \simeq F_m(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_m) F_n(\mathbf{r}'_1, \dots, \mathbf{r}'_n).$$

### 2.3.2 Использование распределения Гиббса

*При нехватке времени этот пункт можно пропустить.*

Еще один вывод равновесной цепочки Боголюбова основывается на предположении о том, что состояние системы  $N$  частиц описывается каноническим распределением Гиббса

$$\rho_N(\mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{p}_N, \mathbf{r}_N) = \rho_N\{\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N\} w(\mathbf{p}_1) \dots w(\mathbf{p}_N), \quad [b32] \quad (IV.2.17)$$

где

$$\rho_N\{\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N\} = \text{const} \exp\left\{-\frac{1}{\theta} \sum_{i < j} \Phi(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)\right\}. \quad [b33] \quad (IV.2.18)$$

Для распределения (IV.2.17—b32) функция  $F_s$  имеет вид (IV.2.14—b28), где

$$F_s\{\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s\} = V^s \int d\mathbf{r}_{s+1} \dots d\mathbf{r}_N \rho_N\{\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N\}. \quad [b34] \quad (IV.2.19)$$

Продифференцируем формулу (IV.2.18—b33) по координате  $\mathbf{r}_i$ . Получим:

$$\frac{\partial \rho_N}{\partial \mathbf{r}_i} = -\frac{1}{\theta} \sum_{j \neq i} \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{r}_i}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \rho_N\{\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N\}. \quad [b35] \quad (IV.2.20)$$

■ **ЗАДАЧА IV.14**: *Получить из уравнения (IV.2.20—b35) равновесную цепочку Боголюбова.*

□ **РЕШЕНИЕ** : Проинтегрируем уравнение (IV.2.20—b35) по  $\mathbf{r}_{s+1}, \dots, \mathbf{r}_N$  и домножим результат на  $V^s$ :

$$V^s \int d\mathbf{r}_{s+1} \dots d\mathbf{r}_N \frac{\partial \rho_N}{\partial \mathbf{r}_i} = -\frac{1}{\theta} V^s \int d\mathbf{r}_{s+1} \dots d\mathbf{r}_N \sum_{j \neq i} \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{r}_i}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \rho_N\{\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N\}. \quad [b35a] \quad (IV.2.21)$$

Используя (IV.2.19—b34), получим следующие соотношения.

■ Меняя местами интегрирование и дифференцирование по параметру, получим:

$$V^s \int d\mathbf{r}_{s+1} \dots d\mathbf{r}_N \frac{\partial \rho_N}{\partial \mathbf{r}_i} = \frac{\partial F_s}{\partial \mathbf{r}_i}\{\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s\}.$$

■ При  $j \leq s$  получим:

$$V^s \int d\mathbf{r}_{s+1} \dots d\mathbf{r}_N \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{r}_i}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \rho_N\{\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N\} = \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{r}_i}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) F_s\{\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s\}.$$

■ Рассмотрим слагаемые с  $j \geq s+1$ :

$$\sum_{j=s+1} V^s \int d\mathbf{r}_{s+1} \dots d\mathbf{r}_N \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{r}_i}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \rho_N\{\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N\}. \quad [b36] \quad (IV.2.22)$$

В силу симметрии все они оказываются одинаковыми; их количество равно  $N-s$ . Рассматривая одно из слагаемых (с  $j = s+1$ ) и умножая его на  $N-s$ , приводим формулу (IV.2.22—b36) к виду

$$\frac{N-s}{V} \int d\mathbf{r}_{s+1} \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{r}_i}(|\mathbf{r}_{s+1} - \mathbf{r}_i|) F_{s+1}\{\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{s+1}\}.$$

Собирая все слагаемые, из (IV.2.21—b35a) получим

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_s}{\partial \mathbf{r}_i}\{\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s\} &= -\frac{1}{\theta} \sum_{j \neq i} \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{r}_i}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) F_s\{\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s\} \\ &\quad - \frac{1}{\theta} \frac{N-s}{V} \int d\mathbf{r}_{s+1} \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{r}_i}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{s+1}|) F_{s+1}\{\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{s+1}\}. \end{aligned} \quad [b37] \quad (IV.2.23)$$

## 2.4 Решение цепочки Боголюбова для систем с короткодействием методом разложения по степеням плотности

Рассмотрим систему с короткодействием — достаточно разреженный газ, малой концентрации  $N/V$ . Пусть также  $N \rightarrow \infty$ ,  $\theta = \text{const}$ ,  $N/V = \text{const}$ . Для такой системы вторым слагаемым в правой части (IV.2.16—b31) можно пренебречь.

Действительно, обозначим через  $r_0$  характерный радиус взаимодействия частиц; будем также предполагать, что характерные значения  $\Phi$  порядка  $\theta$ . Тогда отношение третьего слагаемого в (IV.2.16—b31)

ко второму порядку  $r_0^3 N/V$ . В нулевом порядке теории возмущений, пренебрегая последним слагаемым в (IV.2.16—b31), получим

$$\frac{\partial F_s}{\partial \mathbf{r}_i} \{\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s\} = -\frac{1}{\theta} \sum_{j \neq i} \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{r}_i} (|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) F_s \{\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s\}. \quad [b40] \quad (IV.2.24)$$

■ **ЗАДАЧА IV.15**: *zb15! Найдти решение цепочки уравнений (IV.2.24—b40).*

□ **РЕШЕНИЕ** : Рассмотрим функцию

$$\tilde{F}_s \{\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s\} = F_s \{\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s\} \exp \left\{ \frac{1}{\theta} \sum_{i < j} \Phi(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \right\}.$$

Подставляя ее в (IV.2.24—b40), получим:

$$\frac{\partial \tilde{F}_s}{\partial \mathbf{r}_i} = 0. \quad [b41] \quad (IV.2.25)$$

Следовательно,

$$\tilde{F}_s = C_s = \text{const};$$

и

$$F_s \{\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s\} = C_s \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \sum_{i < j} \Phi(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \right\}. \quad [b43] \quad (IV.2.26)$$

Чтобы определить константу  $C_s$ , входящую в формулу (IV.2.26—b43), рассмотрим нормировочное условие на функцию  $F_s$ :

$$\frac{1}{V^s} \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_s F_s \{\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s\} = 1. \quad [b44] \quad (IV.2.27)$$

Поскольку при всех наборах  $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s$ , кроме тех, для которых  $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| \sim r_0 \ll v^{1/3}$ , функция  $F_s$  равна константе  $C_s$ , левая часть формулы (IV.2.27—b44) также приближенно равна  $C_s$ . Отсюда  $C_s = 1$ , и

$$F_s \{\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_s\} = \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \sum_{i < j} \Phi(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \right\}. \quad [b45] \quad (IV.2.28)$$

▲ **ЗАМЕЧАНИЕ** : Формулу (IV.2.28—b45) можно рассматривать как нулевое приближение теории возмущений по параметру  $r_0^3/v$ . Для получения следующих порядков теории возмущений рассматривается подстановка вида

$$F_s = F_s^{(0)} + \frac{r_0^3}{v} F_s^{(1)} + \left( \frac{r_0^3}{v} \right)^2 F_s^{(2)} + \dots \quad [b46] \quad (IV.2.29)$$

в уравнение (IV.2.22—b36). При этом  $F_s^{(0)}$  имеет вид (IV.2.28—b45); для функции  $F_s^{(1)}$  получаются уравнения, содержащие  $F_{s+1}^{(0)}$  и т.д. Эти уравнения можно решить явно. Разложение (IV.2.29—b46) называется вириальным разложением для корреляционных функций.

## 2.5 Расчет внутренней энергии газа с короткодействием

Используя полученный результат для корреляционных функций (IV.2.28—b45) для газа с короткодействием, можно рассчитать внутреннюю энергию такого газа. Для этого следует воспользоваться формулами, представляющими среднюю кинетическую энергию частиц и потенциальную энергию их взаимодействия друг с другом, через корреляционные функции, и явным видом корреляционных функций для систем с короткодействием.

● **ЗАДАЧА IV.16**: *zb16! Рассчитать среднюю внутреннюю энергию газа с короткодействием при температуре  $\theta$ .*

□ РЕШЕНИЕ : Ранее были получены формулы:

$$\begin{aligned} \langle T \rangle &= \frac{N}{V} \int d\mathbf{p}_1 d\mathbf{r}_1 \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m} F_1(\mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1); \\ \langle \Phi \rangle &= \frac{N(N-1)}{2V^2} \int d\mathbf{p}_1 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{p}_2 d\mathbf{r}_2 \Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) F_2(\mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1, \mathbf{p}_2, \mathbf{r}_2). \end{aligned}$$

Используя явный вид корреляционных функций (формулы (IV.2.14—b28) и (IV.2.28—b45))

$$F_s(\mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{p}_s, \mathbf{r}_s) \simeq w(\mathbf{p}_1) \dots w(\mathbf{p}_s) \exp\left\{-\frac{1}{\theta} \sum_{i < j} \Phi(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)\right\},$$

запишем

$$\begin{aligned} \langle T \rangle &= \frac{N}{V} \int d\mathbf{p} d\mathbf{r} \frac{\mathbf{p}^2}{2m} w(\mathbf{p}) = \frac{3}{2} N \theta; \\ \langle \Phi \rangle &= \frac{N(N-1)}{2V^2} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) e^{-\frac{1}{\theta} \Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)}. \end{aligned}$$

Перейдем в формуле для  $\langle \Phi \rangle$  от интегрирования по переменным  $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$  к интегрированию по переменным  $\mathbf{r}_1$  и  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ . Якобиан такой замены равен единице; следовательно,

$$d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r};$$

отсюда получим

$$\langle \Phi \rangle = \frac{N(N-1)}{2V} \int d\mathbf{r} \Phi(r) e^{-\Phi(r)/\theta}.$$

Следовательно, при  $N \gg 1$  для удельной внутренней энергии газа получим

$$\varepsilon = \frac{\langle T \rangle + \langle \Phi \rangle}{N} \simeq \frac{3}{2} \theta + \frac{1}{2v} \int d\mathbf{r} \Phi(r) e^{-\Phi(r)/\theta}. \quad [b50] \quad (IV.2.30)$$

Как показано в первой главе, знание зависимости внутренней энергии от температуры, объема и числа частиц позволяет однозначно восстановить и все остальные термодинамические характеристики системы, если при высоких температурах свободная энергия неидеального газа приближенно совпадает со свободной энергией идеального газа:

$$\frac{F - F_{u\partial}}{\theta} \rightarrow_{\theta \rightarrow \infty} 0. \quad [gr1] \quad (IV.2.31)$$

Граничное условие (IV.2.31—gr1) можно обосновать следующим образом. Рассмотрим статистический интеграл для неидеального газа из  $N$  частиц массы  $m$ , взаимодействующих между собой с потенциалом  $\Phi(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$ :

$$\begin{aligned} Z_c &= \int dP dQ e^{-H(P,Q)/\theta} = \\ &= \int d\mathbf{p}_1 \dots d\mathbf{p}_N d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N e^{-\frac{\mathbf{p}_1^2 + \dots + \mathbf{p}_N^2}{2m\theta}} e^{-\frac{1}{\theta} \sum_{i < j} \Phi(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)}. \end{aligned} \quad [gr2] \quad (IV.2.32)$$

Он может быть представлен в виде произведения статистического интеграла для идеального газа и конфигурационного интеграла:

$$Z_c = Z_c^{u\partial} Q;$$

при этом

$$\begin{aligned} Z_c^{u\partial} &= \int d\mathbf{p}_1 \dots d\mathbf{p}_N d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N e^{-\frac{\mathbf{p}_1^2 + \dots + \mathbf{p}_N^2}{2m\theta}}; \\ Q &= \frac{1}{V^N} \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N e^{-\frac{1}{\theta} \sum_{i < j} \Phi(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)}. \end{aligned}$$

Видно, что при  $\theta \rightarrow \infty$  конфигурационный интеграл  $Q$  стремится к единице. Следовательно,

$$Z/Z_{u\partial} \rightarrow 1;$$

с другой стороны, при больших  $N$

$$\frac{F - F_{u\partial}}{\theta} \simeq -\ln \frac{Z}{Z_{u\partial}}.$$

Отсюда получаем граничное условие (IV.2.31—gr1).

### §3 Термодинамические характеристики равновесной плазмы

#### 3.1 Корреляционные функции Боголюбова для плазмы и равновесная цепочка Боголюбова

Чтобы рассчитать поправки к термодинамическим величинам, связанные с неидеальностью плазмы, запишем равновесную цепочку Боголюбова. Для простоты сразу рассмотрим равновесные корреляционные функции, зависящие только от координат частиц. Поскольку плазма рассматривается как двухкомпонентная система, состоящая из электронов и ионов, рассматриваемые корреляционные функции будут двухиндексными:

$$F_{Mm}\{\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M; \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_m\} = V^{M+m} \int d\mathbf{R}_{M+1} \dots d\mathbf{R}_N d\mathbf{r}_{m+1} \dots d\mathbf{r}_N \rho_N\{\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N; \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N\}. \quad [o8] \quad (IV.3.1)$$

Здесь  $\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N$  — координаты ионов,  $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$  — координаты электронов,  $\rho_N\{\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N; \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N\}$  — плотность вероятности того, что ионы и электроны имеют заданные координаты; при этом в соответствии с распределением Гиббса

$$\rho_N\{\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N; \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N\} = \text{const} \exp \left\{ -\frac{1}{\theta} \left[ \sum_{I < J} \frac{e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{I, j} \frac{e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_j|} \right] \right\} \quad [o9] \quad (IV.3.2)$$

Запишем цепочку уравнений Боголюбова. Аналогично однокомпонентному случаю, продифференцируем равенство (IV.3.2—o9) по параметру  $\mathbf{R}_I$ . Получим:

$$\frac{\partial \rho_N}{\partial \mathbf{R}_I} = -\frac{1}{\theta} \sum_{J \neq I} \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} \frac{e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \rho_N + \frac{1}{\theta} \sum_{j=1}^N \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} \frac{e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_j|} \rho_N. \quad [o10] \quad (IV.3.3)$$

■ **ЗАДАЧА IV.17:** *zb20! Получить из (IV.3.3—o10) равновесную цепочку уравнений Боголюбова на корреляционные функции (IV.3.1—o8).*

□ **РЕШЕНИЕ :** Проинтегрируем уравнение (IV.3.3—o10) по  $\mathbf{R}_{M+1}, \dots, \mathbf{R}_N; \mathbf{r}_{m+1}, \dots, \mathbf{r}_N$ . Преобразуем получающееся выражение по аналогии с однокомпонентным случаем.

■ Меняя местами интегрирование и дифференцирование по параметру, получим:

$$V^{M+m} \int d\mathbf{R}_{M+1} \dots d\mathbf{R}_N d\mathbf{r}_{m+1} \dots d\mathbf{r}_N \frac{\partial \rho_N}{\partial \mathbf{R}_I} = \frac{\partial F_{Mm}}{\partial \mathbf{R}_I}.$$

■ При  $1 \leq J \leq M$ ,  $J \neq I$ ,  $1 \leq j \leq m$  получим:

$$V^{M+m} \int d\mathbf{R}_{M+1} \dots d\mathbf{R}_N d\mathbf{r}_{m+1} \dots d\mathbf{r}_N \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} \left( \frac{e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \right) \rho_N = \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} \left( \frac{e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \right) F_{Mm};$$

$$V^{M+m} \int d\mathbf{R}_{M+1} \dots d\mathbf{R}_N d\mathbf{r}_{m+1} \dots d\mathbf{r}_N \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} \left( \frac{e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_j|} \right) \rho_N = \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} \left( \frac{e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_j|} \right) F_{Mm};$$

■ Как все слагаемые с  $J > M$  (их  $N - M$ ), так и все слагаемые с  $j > m$  (их  $N - m$ ) дают одинаковые вклады в интеграл, поэтому рассмотрим по одному слагаемому, с  $J = M + 1$ ,  $j = m + 1$ :

$$V^{M+m} \int d\mathbf{R}_{M+1} \dots d\mathbf{R}_N d\mathbf{r}_{m+1} \dots d\mathbf{r}_N \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} \left( \frac{e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_{M+1}|} \right) \rho_N = \frac{1}{V} \int d\mathbf{R}_{M+1} \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} \left( \frac{e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_{M+1}|} \right) F_{M+1, m};$$

$$V^{M+m} \int d\mathbf{R}_{M+1} \dots d\mathbf{R}_N d\mathbf{r}_{m+1} \dots d\mathbf{r}_N \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} \left( \frac{e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_{m+1}|} \right) \rho_N = \frac{1}{V} \int d\mathbf{r}_{m+1} \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} \left( \frac{e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_{m+1}|} \right) F_{M, m+1}.$$

Объединяя все слагаемые, получим:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} F_{Mm} \{\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M; \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_m\} = & -\frac{1}{\theta} \sum_{J \neq I} \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} \frac{e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} F_{Mm} \{\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M; \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_m\} \\ & - \frac{N-M}{V\theta} \int d\mathbf{R}_{M+1} \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} \frac{e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_{M+1}|} F_{M+1,m} \{\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{M+1}; \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_m\} \\ & + \frac{1}{\theta} \sum_{j=1}^m \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} \frac{e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_j|} F_{Mm} \{\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M; \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_m\} \\ & + \frac{N-m}{V\theta} \int d\mathbf{R}_{m+1} \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} \frac{e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_{m+1}|} F_{M,m+1} \{\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M; \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{m+1}\} \end{aligned} \quad [o11] \quad (IV.3.4)$$

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: Для дальнейшего упрощения системы (IV.3.4—o11) воспользуемся приближениями  $N - M \simeq N$ ,  $N - m \simeq N$ . Тогда соотношение (IV.3.4—o11) преобразуется к виду

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} F_{Mm} \{\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M; \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_m\} = & -\frac{1}{\theta} \sum_{J \neq I} \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} \frac{e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} F_{Mm} \{\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M; \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_m\} + \frac{1}{\theta} \sum_{j=1}^m \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} \frac{e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_j|} F_{Mm} \{\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M; \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_m\} \\ & - \frac{N}{V\theta} \int d\mathbf{q} \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} \frac{e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{q}|} [F_{M+1,m} \{\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M, \mathbf{q}; \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_m\} - F_{M,m+1} \{\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M; \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_m, \mathbf{q}\}] \end{aligned} \quad [o11a] \quad (IV.3.5)$$

### 3.2 Решение равновесной цепочки Боголюбова по теории возмущений

Заметим, что для системы с дальнодействием доминирующим в правой части (IV.3.5—o11a) является последнее слагаемое. Если отбросить остальные слагаемые правой части, то получим, что функции  $F$ , равные единице, удовлетворяют системе (IV.3.5—o11a) в нулевом приближении.

В первом приближении будем искать  $F$  в виде

$$F_{Mm} \{\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M; \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_m\} \simeq 1 + \sum_{I < J} f(|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|) + \sum_{i < j} f(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) - \sum_{I,j} f(|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_j|). \quad [o12a] \quad (IV.3.6)$$

Здесь  $f$  — неизвестная функция.

**● ЗАДАЧА IV.18**: *zb21! Получить уравнение на  $f$ .*

**□ РЕШЕНИЕ**: Подставим разложение (IV.3.6—o12a) в (IV.3.5—o11a). В первых двух слагаемых правой части (IV.3.5—o11a) заменим  $F$  на единицу (нулевое приближение), в третьем слагаемом получим, что

$$F_{M+1,m} \{\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M, \mathbf{q}; \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_m\} - F_{M,m+1} \{\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M; \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_m, \mathbf{q}\} \simeq 2 \sum_J f(|\mathbf{R}_J - \mathbf{q}|) - 2 \sum_i f(|\mathbf{r}_i - \mathbf{q}|).$$

Учтем также, что слагаемое с  $J = I$  при интегрировании обращается в нуль из-за нечетности:

$$\int d\mathbf{q} \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} \frac{e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{q}|} \times f(|\mathbf{R}_I - \mathbf{q}|) = 0.$$

Таким образом, правая часть равна

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{\theta} \sum_{J \neq I} \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} \frac{e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} + \frac{1}{\theta} \sum_{j=1}^m \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} \frac{e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_j|} \\ & - \frac{N}{V\theta} \int d\mathbf{q} \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} \frac{e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{q}|} \times 2 \sum_{J \neq I} f(|\mathbf{R}_J - \mathbf{q}|) - 2 \sum_{j=1}^m f(|\mathbf{r}_j - \mathbf{q}|). \end{aligned}$$

Левая часть равна

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} F_{Mm} \{\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M; \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_m\} = \sum_{J \neq I} \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} f(\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J) - \sum_{j=1}^M \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} f(\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_j).$$

Следовательно, равенство (IV.3.5—o11a) в первом порядке теории возмущений выполнено, если

$$\begin{aligned} f(\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J) = & -\frac{e^2}{\theta|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} - \frac{N}{V\theta} \int d\mathbf{q} \frac{e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{q}|} 2f(|\mathbf{R}_J - \mathbf{q}|); \\ -f(\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_j) = & \frac{e^2}{\theta|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_j|} + \frac{N}{V\theta} \int d\mathbf{q} \frac{e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{q}|} 2f(\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_j). \end{aligned}$$

Эти уравнения равносильны и приводятся к виду

$$f(\mathbf{r}) = -\frac{e^2}{\theta|\mathbf{r}|} - 2\frac{N}{V\theta} \int d\mathbf{r}' \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} f(\mathbf{r}'). \quad [o14a] \quad (IV.3.7)$$

Уравнение (IV.3.7—o14a) уже встречалось при исследовании плазмы в поле точечного заряда.

● **ЗАДАЧА IV.19**: *Решить уравнение (IV.3.7—o14a).*

□ **РЕШЕНИЕ** : Воспользуемся формулой

$$\Delta \frac{1}{r} = -4\pi\delta(\mathbf{r}). \quad [o14a1] \quad (IV.3.8)$$

Применяя оператор Лапласа к равенству (IV.3.7—o14a), получим:

$$\Delta f = -4\pi\frac{e^2}{\theta}\delta(\mathbf{r}) + 4\pi\frac{2Ne^2}{V\theta}f. \quad [o14b] \quad (IV.3.9)$$

Решение уравнения (IV.3.9—o14b) было получено в параграфе 7 главы III:

$$f(\mathbf{r}) = \frac{e^2}{\theta|\mathbf{r}|} e^{-|\mathbf{r}|/r_D},$$

где

$$r_D = \left(4\pi\frac{2Ne^2}{V\theta}\right)^{-1/2} \quad [o14c] \quad (IV.3.10)$$

дебаевский радиус.

▲ **ЗАМЕЧАНИЕ** : Таким образом, показано, что подстановка (IV.3.6—o12a) действительно в первом приближении удовлетворяет цепочке Боголюбова (IV.3.5—o11a). В частности, оказалось, что

$$\begin{aligned} F_{20}\{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2\} &\simeq 1 - \frac{e^2}{\theta} \frac{1}{|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|} e^{-|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|/r_D}; \\ F_{11}\{\mathbf{R}_1, \mathbf{r}_1\} &\simeq 1 - \frac{e^2}{\theta} \frac{1}{|\mathbf{R}_1 - \mathbf{r}_1|} e^{-|\mathbf{R}_1 - \mathbf{r}_1|/r_D}; \\ F_{02}\{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2\} &\simeq 1 - \frac{e^2}{\theta} \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} e^{-|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|/r_D}; \end{aligned} \quad [o21] \quad (IV.3.11)$$

▲ **ЗАМЕЧАНИЕ** : Для исследования вопроса об условиях применимости рассмотренного приближения можно перейти в систему единиц, где все переменные безразмерны. Как и в предыдущем параграфе, перемасштабируем все координаты в  $r_D$  раз:

$$\mathbf{R}_I = \sqrt{\frac{\theta_0}{e^2 n_0}} \mathbf{X}_I; \quad \mathbf{r}_I = \sqrt{\frac{\theta_0}{e^2 n_0}} \mathbf{x}_I.$$

Тогда система (IV.3.4—o11) преобразуется к виду

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \mathbf{X}_1} F_{Mm} &= -\frac{e^3 n^{1/2}}{\theta^{3/2}} \sum_{J=2}^M \frac{\partial}{\partial \mathbf{X}_1} \frac{1}{|\mathbf{X}_1 - \mathbf{X}_J|} F_{Mm} - \int d\mathbf{X}_{M+1} \frac{\partial}{\partial \mathbf{X}_1} \frac{1}{|\mathbf{X}_1 - \mathbf{X}_{M+1}|} F_{M+1,m} \\ &+ \frac{e^3 n^{1/2}}{\theta^{3/2}} \sum_{j=1}^m \frac{\partial}{\partial \mathbf{X}_1} \frac{1}{|\mathbf{X}_1 - \mathbf{x}_j|} F_{Mm} + \int d\mathbf{X}_{m+1} \frac{\partial}{\partial \mathbf{X}_1} \frac{1}{|\mathbf{X}_1 - \mathbf{X}_{m+1}|} F_{M,m+1}. \end{aligned}$$

Видно, что в данной системе возникает малый параметр

$$\frac{e^3 n^{1/2}}{\theta^{3/2}},$$

по которому можно производить разложение. При этом уравнение первого порядка теории возмущений в точности совпадает с уже выписанными соотношениями.

### 3.3 Расчет средней потенциальной энергии взаимодействия частиц друг с другом

Рассчитаем теперь среднюю энергию взаимодействия частиц плазмы друг с другом. Прежде всего, запишем потенциальную энергию взаимодействия частиц друг с другом

$$\Phi = \sum_{I < J} \frac{e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{I, j} \frac{e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_j|}. \quad [o18y] \quad (IV.3.12)$$

Следовательно,

$$\langle \Phi \rangle = \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N d\mathbf{R}_1 \dots d\mathbf{R}_N \rho_N \Phi. \quad [o18] \quad (IV.3.13)$$

• ЗАДАЧА IV.20: *zb23! Выразить среднее значение (IV.3.13—o18) через корреляционные функции Боголюбова.*

□ РЕШЕНИЕ : Имеем:

$$\langle \frac{e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \rangle = \langle \frac{e^2}{|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|} \rangle = \int d\mathbf{R}_1 d\mathbf{R}_2 \frac{e^2}{|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|} \times \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N d\mathbf{R}_3 \dots d\mathbf{R}_N \rho_N.$$

Внутренний интеграл равен  $\frac{1}{V^2} F_{20}\{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2\}$ , так что

$$\langle \frac{e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \rangle = \frac{1}{V^2} \int d\mathbf{R}_1 d\mathbf{R}_2 \frac{e^2}{|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|} F_{20}\{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2\}.$$

Аналогично получим:

$$\langle \frac{e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_j|} \rangle = \frac{1}{V^2} \int d\mathbf{R}_1 d\mathbf{r}_1 \frac{e^2}{|\mathbf{R}_1 - \mathbf{r}_1|} F_{11}\{\mathbf{R}_1, \mathbf{r}_1\}, \quad \langle \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \rangle = \frac{1}{V^2} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} F_{02}\{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2\}.$$

Учитывая, что в первых двух слагаемых в (IV.3.13—o18)  $\frac{N(N-1)}{2}$  слагаемых, в третьей сумме  $N^2$  слагаемых, получаем ответ:

$$\begin{aligned} \langle \Phi \rangle = & \frac{N(N-1)}{2V^2} \int d\mathbf{R}_1 d\mathbf{R}_2 \frac{e^2}{|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|} F_{20}\{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2\} \\ & + \frac{N(N-1)}{2V^2} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} F_{02}\{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2\} - \frac{N^2}{2V^2} \int d\mathbf{R}_1 d\mathbf{r}_1 \frac{e^2}{|\mathbf{R}_1 - \mathbf{r}_1|} F_{11}\{\mathbf{R}_1, \mathbf{r}_1\}. \end{aligned} \quad [o18c] \quad (IV.3.14)$$

• ЗАДАЧА IV.21: *zb24! Рассчитать  $\langle \Phi \rangle$ .*

□ РЕШЕНИЕ : Подставляя корреляционные функции (IV.3.11—o21) в (IV.3.14—o18c), получим, что при  $N \rightarrow \infty$  с точностью до добавления константы

$$\langle \Phi \rangle \simeq \frac{2N^2}{V^2} \int d\mathbf{R}_1 d\mathbf{R}_2 \frac{e^2}{|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|} \frac{e^2}{\theta} \frac{1}{|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|} e^{-\frac{|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|}{r_D}}. \quad [o22] \quad (IV.3.15)$$

Перейдем к новым переменным  $\mathbf{R}_1$  и  $\mathbf{r} = \mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2$ . Тогда якобиан равен единице, и интеграл (IV.3.15—o22) приводится к виду

$$\langle \Phi \rangle = -\frac{2N^2}{V^2} \int d\mathbf{R}_1 d\mathbf{r} \frac{e^2}{|\mathbf{r}|} \frac{e^2}{\theta} \frac{1}{|\mathbf{r}|} e^{-|\mathbf{r}|/r_D}.$$

При  $r_D^3 \ll V$  можно считать, что интегрирование по  $\mathbf{r}$  ведется по всему пространству, и пренебречь краевыми эффектами. Интегрируя по  $\mathbf{R}_1$ , получим объем  $V$ , и

$$\langle \Phi \rangle = -\frac{2N^2}{V^2} V \int d\mathbf{r} \frac{e^4}{\theta |\mathbf{r}|^2} e^{-|\mathbf{r}|/r_D}.$$

Интеграл по  $\mathbf{r}$  вычисляется в сферических координатах.

$$\int d\mathbf{r} \frac{1}{|\mathbf{r}|^2} e^{-|\mathbf{r}|/r_D} = \int_0^\infty \frac{4\pi r^2 dr}{r^2} e^{-r/r_D} = 4\pi r_D.$$



Следовательно,

$$\langle \Phi \rangle = -\frac{2N^2}{V} \frac{e^4}{\theta} 4\pi r_D. \quad [o22b] \quad (IV.3.16)$$

**▲ ЗАМЕЧАНИЕ**: Внутренняя энергия неидеальной плазмы складывается из кинетической энергии  $2N \times \frac{3}{2}\theta$  и потенциальной энергии взаимодействия частиц друг с другом (IV.3.16—o22b):

$$\mathcal{E} = 3N\theta - (2 \cdot 4\pi)^{1/2} \frac{N^{3/2}e^3}{V^{1/2}\theta^{1/2}}.$$

Отсюда можно получить и все остальные термодинамические характеристики плазмы, что и было сделано в главе 1.

△ Конец семинара 30

● Возможное задание на дом:

---