Л. Д. ЛАНДАУ и Е. М. ЛИФШИЦ

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

В десяти томах

МОСКВА
ФИЗМАТЛИТ

Л. Д. ЛАНДАУ и Е. М. ЛИФШИЦ

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

ЧАСТЬ 1

МОСКВА

УДК 530.1
Л22
ББК 22.31

Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. **Теоретическая физика**: Учеб. пособ.: Для вузов. В 10 т. Т. V. **Статистическая физика**. Ч. I. — 5-е изд., стереот. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. — 616 с. — ISBN 5-9221-0054-8 (Т. V).

Том посвящен изложению квантовой и классической статистической физики, основанному на методе Гиббса. Излагаются основы термодинамики, статистическая физика идеального газа, теория неидеальных газов, распределение Ферми и Бозе и их применение к термодинамике черного излучения и теории твердого тела, теория растворов, теория химического равновесия и поверхностных явлений. Исследуются магнитные свойства газов. Рассмотрены теория симметрии кристаллов, флуктуации, фазовые переходы I и II рода и свойства вещества в окрестности критической точки, роль флуктуаций в этих явлениях. «Статистическая физика, часть 2», в которой излагается квантовая теория конденсированного состояния вещества, составляет том IX курса.
4-е изд. — 1995 г.

Для студентов старших курсов физических специальностей вузов, а также аспирантов и научных работников, специализирующихся в области теоретической физики.

Табл. 3. Ил. 80.

Ответственный редактор курса «Теоретическая физика» академик РАН, доктор физико-математических наук *Л. П. Питаевский*

Учебное издание

ЛАНДАУ Лев Давидович, ЛИФШИЦ Евгений Михайлович
СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА. Ч. I
(Серия: «Теоретическая физика», том V)

Редакторы: *Е. С. Артоболевская*, *Д. А. Миртова*
Оригинал-макет: *А. А. Распопова*, *Е. В. Третьяков*

ЛР №071930 от 06.07.99. Подписано в печать 14.06.01.
Формат $60\times90^{1}/_{16}$. Бумага офсетная №1. Печать офсетная
Усл. печ. л. 38,5 Уч.-изд. л. 41,8. Тираж 3000 экз. Заказ №

Издательская фирма
«Физико-математическая литература»
МАИК «Наука/Интерпериодика»
117864 Москва, Профсоюзная ул., 90

Отпечатано с готовых диапозитивов
в ПФ «Полиграфист»
160001, г. Вологда, ул. Челюскинцев, 3.
Тел.: (8172) 72-55-31, 72-61-75, факс (8172) 72-60-72.
E-mail: pfpv@vologda.ru http://www.vologda/~pfpv

ISBN 5-9221-0054-8

9 785922 100540

ISBN 5-9221-0054-8 (Т. V)
ISBN 5-9221-0053-X

© ФИЗМАТЛИТ, 1995, 2001, 2002.

Оглавление

Предисловие 9

Глава I. **Основные принципы статистики**

1. Статистическое распределение 13
2. Статистическая независимость 19
3. Теорема Лиувилля 23
4. Роль энергии 25
5. Статистическая матрица 28
6. Статистическое распределение в квантовой статистике 37
7. Энтропия 40
8. Закон возрастания энтропии 47

Глава II. **Термодинамические величины**

9. Температура 53
10. Макроскопическое движение 55
11. Адиабатический процесс 57
12. Давление 61
13. Работа и количество тепла 64
14. Тепловая функция 67
15. Свободная энергия и термодинамический потенциал . 68
16. Соотношения между производными термодинамических величин 72
17. Термодинамическая шкала температуры 76
18. Процесс Джоуля–Томсона 77
19. Максимальная работа 78
20. Максимальная работа, производимая телом, находящимся во внешней среде 80
21. Термодинамические неравенства 84
22. Принцип Ле-Шателье 87
23. Теорема Нернста 90
24. Зависимость термодинамических величин от числа частиц 92
25. Равновесие тела во внешнем поле 96
26. Вращающиеся тела 97
27. Термодинамические соотношения в релятивистской области 99

Глава III. **Распределение Гиббса**

28. Распределение Гиббса 103
29. Распределение Максвелла 106
30. Распределение вероятностей для осциллятора 111
31. Свободная энергия в распределении Гиббса 115
32. Термодинамическая теория возмущений 120
33. Разложение по степеням $\hbar$ 123
34. Распределение Гиббса для вращающихся тел 130
35. Распределение Гиббса с переменным числом частиц . . 132
36. Вывод термодинамических соотношений из распределения Гиббса 135

Глава IV. **Идеальный газ**

37. Распределение Больцмана 138
38. Распределение Больцмана в классической статистике . 140
39. Столкновения молекул 143
40. Неравновесный идеальный газ 145
41. Свободная энергия больцмановского идеального газа . 148
42. Уравнение состояния идеального газа 150
43. Идеальный газ с постоянной теплоемкостью 153
44. Закон равнораспределения 158
45. Одноатомный идеальный газ 161
46. Одноатомный газ. Влияние электронного момента . . . 164
47. Двухатомный газ с молекулами из различных атомов. Вращение молекул 167
48. Двухатомный газ с молекулами из одинаковых атомов. Вращение молекул 171
49. Двухатомный газ. Колебания атомов 174
50. Двухатомный газ. Влияние электронного момента . . . 178
51. Многоатомный газ 179
52. Магнетизм газов 183

Глава V. **Распределения Ферми и Бозе**

53. Распределения Ферми 189
54. Распределение Бозе 190
55. Неравновесные ферми- и бозе-газы 191
56. Ферми- и бозе-газы элементарных частиц 193
57. Вырожденный электронный газ 197
58. Теплоемкость вырожденного электронного газа 200
59. Магнетизм электронного газа. Слабые поля 204
60. Магнетизм электронного газа. Сильные поля 207
61. Релятивистский вырожденный электронный газ 210
62. Вырожденный бозе-газ 213
63. Черное излучение 216

Глава VI. **Твердые тела**

64. Твердые тела при низких температурах 225
65. Твердые тела при высоких температурах 230
66. Интерполяционная формула Дебая 233
67. Тепловое расширение твердых тел 237
68. Сильно анизотропные кристаллы 239
69. Колебания кристаллической решетки 243
70. Плотность числа колебаний 248
71. Фононы 251
72. Операторы рождения и уничтожения фононов 255
73. Отрицательные температуры 259

Глава VII. **Неидеальные газы**

74. Отклонение газов от идеальности 263
75. Разложение по степеням плотности 268
76. Формула Ван-дер-Ваальса 271
77. Связь вириального коэффициента с амплитудой рассеяния 275
78. Термодинамические величины классической плазмы . 279
79. Метод корреляционных функций 283
80. Термодинамические величины вырожденной плазмы . 285

Глава VIII. **Равновесие фаз**

81. Условия равновесия фаз 292
82. Формула Клапейрона–Клаузиуса 296
83. Критическая точка 298
84. Закон соответственных состояний 301

Глава IX. **Растворы**

85. Системы с различными частицами 304
86. Правило фаз 305
87. Слабые растворы 307
88. Осмотическое давление 309
89. Соприкосновение фаз растворителя 310
90. Равновесие по отношению к растворенному веществу . 313
91. Выделение тепла и изменение объема при растворении 316
92. Растворы сильных электролитов 319
93. Смесь идеальных газов 321
94. Смесь изотопов 324
95. Давление пара над концентрированным раствором . . 326
96. Термодинамические неравенства в растворах 329
97. Кривые равновесия 332
98. Примеры диаграмм состояния 338
99. Пересечение особых кривых поверхности равновесия . 344
100. Газ и жидкость 345

Глава X. **Химические реакции**

101. Условие химического равновесия 349
102. Закон действующих масс 350
103. Теплота реакции 354
104. Ионизационное равновесие 357
105. Равновесие по отношению к образованию пар 359

Глава XI. **Свойства вещества при очень больших плотностях**

106. Уравнение состояния вещества при больших плотностях 362
107. Равновесие тел с большой массой 365
108. Энергия гравитирующего тела 373
109. Равновесие нейтронной сферы 375

Глава XII. **Флуктуации**

110. Распределение Гаусса 380
111. Распределение Гаусса для нескольких величин 383
112. Флуктуации основных термодинамических величин . . 386
113. Флуктуации в идеальном газе 393
114. Формула Пуассона 395
115. Флуктуации в растворах 398
116. Пространственная корреляция флуктуаций плотности 399
117. Корреляция флуктуаций плотности в вырожденном газе 403
118. Корреляция флуктуаций во времени 409
119. Временная корреляция флуктуаций нескольких величин 413
120. Симметрия кинетических коэффициентов 416
121. Диссипативная функция 419
122. Спектральное разложение флуктуаций 423

123. Обобщенная восприимчивость 429
124. Флуктуационно-диссипационная теорема 437
125. Флуктуационно-диссипационная теорема для нескольких величин 443
126. Операторное выражение обобщенной восприимчивости 448
127. Флуктуации изгиба длинных молекул 451

Глава XIII. **Симметрия кристаллов**

128. Элементы симметрии кристаллической решетки 456
129. Решетка Бравэ 458
130. Кристаллические системы 460
131. Кристаллические классы 465
132. Пространственные группы 468
133. Обратная решетка 470
134. Неприводимые представления пространственных групп 474
135. Симметрия относительно обращения времени 481
136. Свойства симметрии нормальных колебаний кристаллической решетки 486
137. Структуры с одно- и двумерной периодичностью . . . 492
138. Корреляционная функция в двумерных системах . . . 496
139. Симметрия по ориентации молекул 499
140. Нематические и холестерические жидкие кристаллы . 501
141. Флуктуации в жидких кристаллах 504

Глава XIV. **Фазовые переходы второго рода и критические явления**

142. Фазовые переходы второго рода 508
143. Скачок теплоемкости 513
144. Влияние внешнего поля на фазовый переход 518
145. Изменение симметрии при фазовом переходе второго рода 522
146. Флуктуации параметра порядка 537
147. Эффективный гамильтониан 545
148. Критические индексы 550
149. Масштабная инвариантность 556
150. Изолированные и критические точки непрерывного перехода 561
151. Фазовый переход второго рода в двумерной решетке . 567
152. Ван-дер-ваальсова теория критической точки 577
153. Флуктуационная теория критической точки 582

Глава XV. **Поверхности**

154. Поверхностное натяжение 589
155. Поверхностное натяжение кристаллов 593
156. Поверхностное давление 596
157. Поверхностное натяжение растворов 598
158. Поверхностное натяжение растворов сильных электролитов 600
159. Адсорбция 602
160. Смачивание 604
161. Краевой угол 607
162. Образование зародышей при фазовых переходах 609
163. Невозможность существования фаз в одномерных системах 613
Предметный указатель 615

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА К ЧЕТВЕРТОМУ ИЗДАНИЮ

При подготовке к печати предлагаемого издания «Статистической физики» были исправлены замеченные опечатки и внесены некоторые уточнения. Значительная часть этих исправлений уже учтена в последнем английском издании книги. Я также счел необходимым добавить в конце §133 и §145 краткие замечания о несоизмеримых фазах. Открытие таких фаз существенно прояснило смысл установленного Е. М. Лифшицем критерия возможности фазового перехода второго рода. В связи с этим добавлена также задача к §150 на исследование фазового перехода в несоизмеримую фазу. Наконец, несколько расширено обсуждение вопроса о поверхностном натяжении кристаллов. Я искренне благодарен А. Ф. Андрееву, И. Е. Дзялошинскому, Г. Я. Любарскому, Л. А. Максимову, С. В. Мешкову и В. Л. Покровскому за обсуждение ряда вопросов, связанных с работой над книгой.

Ноябрь 1989 Л. П. Питаевский

ПРЕДИСЛОВИЕ К ТРЕТЬЕМУ ИЗДАНИЮ

Для настоящего издания книга была заметно дополнена и переработана; вся эта работа произведена мной совместно с Л. П. Питаевским.

Заново добавлены параграфы о магнитных свойствах газов, о термодинамике вырожденной плазмы, о жидких кристаллах, о флуктуационной теории фазовых переходов второго рода и критических явлений. Существенно дополнены главы о твердых телах и о симметрии кристаллов, в частности — более подробным изложением теории неприводимых представлений пространственных групп в применении к физике кристаллического состояния. Переработаны и дополнены параграфы, посвященные флуктуационно-диссипационной теореме.

В то же время из этой книги исключено несколько параграфов, посвященных теории квантовых жидкостей и связанной с ней теории слабо неидеальных вырожденных газов. Фи-

зика квантовых жидкостей, основанная и в значительной степени развитая в пионерских экспериментальных иследованиях П. Л. Капицы и теоретических — самого Л. Д. Ландау, в настоящее время превратилась в обширную область, значение которой выходит далеко за пределы ее первоначального объекта — жидких изотопов гелия. Изложение теории квантовых жидкостей должно занять теперь подобающее место и в общем курсе теоретической физики, а посвященные ей в предыдущих изданиях этой книги несколько параграфов становятся недостаточными.

В значительно расширенном виде они войдут в другой том этого курса, работа над которым в настоящее время ведется Л. П. Питаевским и мной. В том же томе будет дано детальное изложение метода гриновских функций и диаграммной техники, в значительной степени определивших развитие статистической физики за последние два десятилетия. Выделение этих (а также ряда других) вопросов в отдельный том диктуется не только тем, что включение их в данную книгу привело бы к слишком большому увеличению ее объема и к значительному изменению всего ее характера. Дело еще и в том, что по роду этих вопросов они существенно связаны также и с гидродинамикой и макроскопической электродинамикой (например, при изложении микроскопической теории сверхпроводимости целесообразно опираться на уже известную макроскопическую теорию этого явления). По этой причине новая книга должна быть расположена в общем ряду томов этого курса после механики и электродинамики сплошных сред.

Первый вариант настоящей книги (содержавший в то время изложение лишь классической статистики) вышел в свет в 1938 году. Современному читателю может показаться удивительным, что использование общего метода Гиббса в статистической физике еще в 30-х годах требовало аргументации, подобной той, которая содержится в воспроизводимых здесь выдержках из предисловия к той книге. Возможно, что именно в разработке изложения общих принципов и многочисленных применений статистики в наибольшей мере проявилась свойственная Ландау поразительная широта охвата всего предмета, его поразительная способность угадать самый прямой и самый эффективный путь к получению всех результатов теории, больших и малых.

Наконец, от имени Л. П. Питаевского и своего я хотел бы искренне поблагодарить И. Е. Дзялошинского, И. М. Лифшица и В. Л. Покровского за многочисленные обсуждения вопросов, связанных с переработкой этой книги.

Москва, май 1975 Е. М. Лифшиц

ИЗ ПРЕДИСЛОВИЙ К ПРЕДЫДУЩИМ ИЗДАНИЯМ

Среди физиков довольно широко распространено заблуждение, что статистическая физика является наименее обоснованной областью теоретической физики. При этом обычно ссылаются на то, что некоторые выводы статистики доказываются не строго математически, и забывают, что и все другие области теоретической физики содержат столь же нестрогие доказательства, что, однако, не рассматривается как признак недостаточной обоснованности этих отделов.

Между тем работами Гиббса статистическая физика, основанная Клаузиусом, Максвеллом и Больцманом, была превращена в логически связанную и стройную систему. Гиббс дал общий метод, применимый принципиально ко всем задачам, которые могут быть поставлены перед статистической физикой. К сожалению, метод Гиббса не получил должного распространения. Основной недостаток большинства имеющихся книг по статистической физике и заключается как раз в том, что их авторы, вместо того чтобы положить в основу этот общий метод, приводят его только между прочим.

Статистика и термодинамика образуют вместе единое целое. Все понятия и величины термодинамики наиболее естественно, просто и строго вытекают из понятий статистики. И если даже общие положения термодинамики и могут быть формулированы без статистики, то их приложение к конкретным случаям требует, во всяком случае, применения статистики.

Мы стремились дать в предлагаемой книге систематическое изложение статистической физики вместе с термодинамикой. В основу положен метод Гиббса. Все конкретные задачи статистики исследованы с помощью общих методов. При доказательствах мы стремились не к математической строгости, которая вообще плохо достижима в теоретической физике, а главным образом к тому, чтобы подчеркнуть взаимную связь различных физических утверждений.

При изложении обоснований классической статистики мы рассматриваем с самого начала статистическое распределение для малых частей систем (подсистем), а не для замкнутых систем в целом. Такой метод как раз соответствует основным задачам и целям физической статистики и позволяет полностью

обойти вопрос об эргодической или аналогичных гипотезах, в действительности не существенный для этих целей.

Идеальный газ рассматривается с точки зрения общих методов как частный случай. Поэтому мы и не излагали метода Больцмана как такового. Этот метод не может быть обоснован сам по себе; в частности, трудно обосновать введение априорных вероятностей. Больцмановское же выражение для энтропии идеального газа выводится из общих формул метода Гиббса.

1937-1939 г. Л. Ландау, Е. Лифшиц

ГЛАВА I

ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ СТАТИСТИКИ

§ 1. Статистическое распределение

Предмет *статистической физики*, или, как говорят для краткости, просто *статистики*, составляет изучение особого типа закономерностей, которым подчиняются поведение и свойства тел макроскопических, т. е. тел, состоящих из колоссального количества отдельных частиц — атомов и молекул. Общий характер этих закономерностей в значительной степени не зависит от того, какой механикой описывается движение отдельных частиц тела — классической или квантовой. Их обоснование, однако, требует в этих двух случаях различных рассуждений; для удобства изложения мы будем сначала проводить все рассуждения, предполагая, что справедлива классическая механика.

Составляя уравнения движения механической системы в числе, равном числу степеней свободы, и интегрируя их, мы принципиально можем получить исчерпывающие сведения о движении системы. Однако если нам приходится иметь дело с системой, хотя и подчиняющейся законам классической механики, но обладающей колоссальным числом степеней свободы, то при практическом применении методов механики мы сталкиваемся с необходимостью составить и решить такое же число дифференциальных уравнений, что представляется, вообще говоря, практически неосуществимым. Следует подчеркнуть, что если бы даже и можно было проинтегрировать в общем виде эти уравнения, то совершенно невозможно было бы подставить в общее решение начальные условия для скоростей и координат всех частиц.

На первый взгляд отсюда можно было бы заключить, что с увеличением числа частиц должны невообразимо возрастать сложность и запутанность свойств механической системы и что в поведении макроскопического тела мы не сможем найти и следов какой-либо закономерности. Однако это не так, и мы увидим в дальнейшем, что при весьма большом числе частиц появляются новые своеобразные закономерности.

Эти — так называемые *статистические* — закономерности, обусловленные именно наличием большого числа составляющих тело частиц, ни в какой степени не могут быть сведены

к чисто механическим закономерностям. Их специфичность проявляется в том, что они теряют всякое содержание при переходе к механическим системам с небольшим числом степеней свободы. Таким образом, хотя движение систем с огромным числом степеней свободы подчиняется тем же законам механики, что и движение систем из небольшого числа частиц, наличие большого числа степеней свободы приводит к качественно новым закономерностям.

Значение статистической физики в ряду других разделов теоретической физики определяется тем, что в природе мы постоянно встречаемся с макроскопическими телами, поведение которых по указанным причинам не может быть исчерпывающе описано чисто механическими методами и которые подчиняются статистическим закономерностям.

Переходя к формулированию основной задачи классической статистики, мы должны, прежде всего, ввести понятие *фазового пространства*, которым нам придется в дальнейшем постоянно пользоваться.

Пусть рассматриваемая макроскопическая механическая система имеет s степеней свободы. Другими словами, положение точек этой системы в пространстве характеризуется s координатами, которые мы будем обозначать буквами q_i, где индекс i пробегает значения $1, 2, \ldots, s$. Тогда состояние этой системы в данный момент будет определяться значениями в этот же момент s координат q_i и s соответствующих им скоростей $\dot{q}_i$. В статистике принято пользоваться для характеристики системы ее координатами и импульсами p_i, а не скоростями, так как это дает ряд весьма существенных преимуществ. Различные состояния системы можно математически представить точками в так называемом фазовом пространстве (являющемся, конечно, чисто математическим понятием); на координатных осях этого пространства откладываются значения координат и импульсов данной системы. При этом каждая система имеет свое собственное фазовое пространство, число измерений которого равно удвоенному числу ее степеней свободы. Всякая точка фазового пространства, соответствуя определенным значениям координат системы q_i и ее импульсов p_i, изображает собой определенное состояние этой системы. С течением времени состояние системы изменяется, и, соответственно, изображающая состояние системы точка фазового пространства (мы будем ниже говорить просто «фазовая точка системы») будет описывать в нем некоторую линию, называемую фазовой траекторией.

Рассмотрим теперь какое-либо макроскопическое тело или систему тел. Предположим, что система замкнута, т. е. не взаимодействует ни с какими другими телами. Выделим мысленно

из этой системы некоторую часть, весьма малую по сравнению со всей системой, но в то же время макроскопическую; ясно, что при достаточно большом числе частиц во всей системе число частиц в ее малой части может еще быть очень большим. Такие относительно малые, но макроскопические части мы будем называть *подсистемами*. Подсистема есть опять механическая система, но уже отнюдь не замкнутая, а, напротив, испытывающая всевозможные воздействия со стороны остальных частей системы. Благодаря огромному числу степеней свободы этих остальных частей, эти взаимодействия будут иметь весьма сложный и запутанный характер. Поэтому и состояние рассматриваемой подсистемы будет меняться со временем весьма сложным и запутанным образом.

Точное решение задачи о поведении подсистемы возможно только путем решения задачи механики для всей замкнутой системы, т. е. путем составления и решения всех дифференциальных уравнений движения при данных начальных условиях, что, как уже отмечалось, представляет собой невыполнимую задачу. Но, к счастью, именно тот чрезвычайно сложный ход изменения состояния подсистем, который делает неприменимыми методы механики, дает возможность подойти к решению задачи с другой стороны.

Основой для этого подхода является то обстоятельство, что, в силу чрезвычайной сложности и запутанности внешних воздействий со стороны остальных частей, за достаточно большой промежуток времени выделенная нами подсистема побывает достаточно много раз во всех возможных своих состояниях. Точнее это обстоятельство надо сформулировать следующим образом. Обозначим через $\Delta p\,\Delta q$ некоторый малый участок «объема» фазового пространства подсистемы, соответствующий значениям ее координат q_i и импульсов p_i, лежащими в некоторых малых интервалах Δq_i и Δp_i. Можно утверждать, что в течение достаточно большого промежутка времени T чрезвычайно запутанная фазовая траектория много раз пройдет через всякий такой участок фазового пространства. Пусть Δt есть та часть полного времени T, в течение которой подсистема «находилась» в данном участке фазового пространства $\Delta p\,\Delta q$[1]). При неограниченном увеличении полного времени T отношение $\Delta t/T$ будет стремиться к некоторому пределу

$$\omega = \lim_{T\to\infty} \frac{\Delta t}{T}. \tag{1.1}$$

[1]) Для краткости мы будем обычно говорить, как это принято, о том, что система «находится в участке $\Delta p\,\Delta q$ фазового пространства», подразумевая при этом, что система находится в состояниях, изображающихся фазовыми точками в этом участке.

Эту величину можно, очевидно, рассматривать как вероятность того, что при наблюдении подсистемы в некоторый произвольный момент времени мы обнаружим ее находящейся в данном участке $\Delta p\,\Delta q$ фазового пространства.

Переходя к бесконечно малому элементу фазового объема[1])

$$dq\,dp = dq_1 dq_2 \ldots dq_s dp_1 dp_2 \ldots dp_s, \tag{1.2}$$

мы можем ввести вероятность $d\omega$ состояний, изображающихся точками в этом элементе, т. е. вероятность координатам q_i и импульсам p_i иметь значения, лежащие в заданных бесконечно малых интервалах между q_i, p_i и $q_i + dq_i$, $p_i + dp_i$. Эту вероятность $d\omega$ можно написать в виде

$$d\omega = \rho(p_1, \ldots, p_s, q_1 \ldots, q_s) dp\,dq, \tag{1.3}$$

где $\rho(p_1, \ldots, p_s, q_1 \ldots, q_s)$ есть функция всех координат и импульсов (мы будем обычно писать сокращенно $\rho(p, q)$ или даже просто ρ). Функцию ρ, играющую роль «плотности» распределения вероятности в фазовом пространстве, называют *функцией статистического распределения* (или просто функцией распределения) данного тела. Функция распределения должна, очевидно, удовлетворять *условию нормировки*

$$\int \rho\,dp\,dq = 1 \tag{1.4}$$

(интеграл берется по всему фазовому пространству), выражающему собой просто тот факт, что сумма вероятностей всех возможных состояний должна быть равна единице.

Чрезвычайно существенным для статистики является следующее обстоятельство. Статистическое распределение данной подсистемы не зависит от начального состояния какой-либо другой малой части той же системы, так как влияние этого начального состояния будет в течение достаточно большого промежутка времени совершенно вытеснено влиянием остальных, гораздо более обширных частей системы. Оно не зависит также от начального состояния самой выделенной нами малой части, поскольку она с течением времени проходит через все возможные состояния и каждое из них может быть выбрано в качестве начального. Поэтому статистическое распределение для малых частей системы можно найти, не решая задачи механики для этой системы с учетом начальных условий.

[1]) В дальнейшем мы будем всегда условно обозначать через dp и dq произведения дифференциалов соответственно всех импульсов и всех координат системы.

Нахождение статистического распределения для любой подсистемы и является основной задачей статистики. Говоря о «малых частях» замкнутой системы, следует иметь в виду, что макроскопические тела, с которыми нам приходится иметь дело, обычно уже сами по себе являются такими «малыми частями» большой замкнутой системы, состоящей из этих тел вместе с внешней средой, в которую они погружены.

Если указанная задача решена и статистическое распределение данной подсистемы известно, то можно вычислить вероятности различных значений любых физических величин, зависящих от состояния этой подсистемы (т. е. от значений ее координат q и импульсов p). Мы можем также вычислить среднее значение любой такой величины $f(p, q)$, получающееся путем умножения ее возможных значений на соответствующие вероятности и интегрирования по всем состояниям. Обозначая усреднение чертой над буквой, можно написать формулу

$$\bar{f} = \int f(p, q)\rho(p, q)dp\, dq, \tag{1.5}$$

по которой вычисляются средние значения различных величин с помощью функции статистического распределения [1]).

Усреднение с помощью функции распределения (или, как говорят, *статистическое усреднение*) освобождает нас от необходимости следить за изменением истинного значения физической величины $f(p, q)$ со временем с целью определения ее среднего значения. В то же время очевидно, что в силу самого определения понятия вероятности, согласно формуле (1.1), статистическое усреднение полностью эквивалентно усреднению по времени. Последнее означало бы, что, следя за ходом изменения величины со временем, мы должны были бы построить функцию $f = f(t)$, после чего искомое среднее значение определилось бы как

$$\bar{f} = \lim_{T\to\infty} \frac{1}{T} \int_0^T f(t)\, dt.$$

Из изложенного ясно, что выводы и предсказания о поведении макроскопических тел, которые позволяет делать статистика, имеют вероятностный характер. Этим статистика отличается от механики (классической), выводы которой имеют вполне

[1]) В этой книге мы будем обозначать усреднение чертой над буквой или угловыми скобками: $\bar{f}$ или $\langle f \rangle$, руководствуясь при этом исключительно удобством записи формул; второй способ предпочтительнее для записи средних значений громоздких выражений.

однозначный характер. Следует, однако, подчеркнуть, что вероятностный характер результатов классической статистики сам по себе отнюдь не лежит в самой природе рассматриваемых ею объектов, а связан лишь с тем, что эти результаты получаются на основании гораздо меньшего количества данных, чем это нужно было бы для полного механического описания (не требуются начальные значения всех координат и импульсов).

Практически, однако, при применении статистики к макроскопическим телам ее вероятностный характер обычно совершенно не проявляется. Дело в том, что если наблюдать любое макроскопическое тело (находящееся в стационарных, т. е. не зависящих от времени, внешних условиях) в течение достаточно большого промежутка времени, то окажется, что все характеризующие это тело физические величины являются практически постоянными (равными своим средним значениям) и лишь сравнительно очень редко испытывают сколько-нибудь заметные отклонения; при этом разумеется, речь идет о *макроскопических* величинах, характеризующих тело в целом или его отдельные макроскопические же части, но не отдельные частицы[1]). Это основное для статистики обстоятельство следует из весьма общих соображений (изложенных в следующем параграфе) и тем более справедливо, чем сложнее и больше рассматриваемое тело. В терминах статистического распределения можно сказать, что если с помощью функции $\rho(p, q)$ построить функцию распределения вероятностей различных значений величины $f(p, q)$, то эта функция будет иметь чрезвычайно резкий максимум при $f = \bar{f}$, будучи сколько-нибудь заметно отличной от нуля лишь в самой непосредственной близости к точке максимума.

Таким образом, давая возможность вычислять средние значения величин, характеризующих макроскопические тела, статистика тем самым позволяет делать предсказания, оправдывающиеся с весьма большой точностью для подавляющей части любого промежутка времени — настолько большого, чтобы полностью сгладилось влияние начального состояния тела. В этом смысле предсказания статистики приобретают практически определенный, а не вероятностный характер. (Имея все

[1]) Приведем пример, наглядно показывающий, с какой огромной точностью выполняется это правило. Если выделить в каком-либо газе участок, содержащий, скажем, всего 1/100 грамм-молекулы, то оказывается, что среднее относительное отклонение, испытываемое энергией этого количества вещества, от своего среднего значения составляет всего $\sim 10^{-11}$. Вероятность же найти (при однократном наблюдении) относительное отклонение, скажем, порядка 10^{-6}, изображается чудовищно малым числом, $\sim 10^{-3 \cdot 10^{15}}$

это в виду, мы в дальнейшем при употреблении средних значений макроскопических величин почти никогда не будем писать черты над буквой.)

Если замкнутая макроскопическая система находится в таком состоянии, в котором для любой ее части, являющейся самой по себе макроскопическим телом, макроскопические физические величины с большой относительной точностью равны своим средним значениям, то говорят, что система находится в состоянии *статистического равновесия* (о нем говорят также как о *термодинамическом* или *тепловом* равновесии). Из предыдущего видно, что если замкнутая макроскопическая система наблюдается в течение достаточно большого промежутка времени, то подавляющую часть этого промежутка она проводит в состоянии статистического равновесия. Если в какой-нибудь начальный момент времени замкнутая макроскопическая система не находилась в состоянии статистического равновесия (например, была искусственно выведена из такого состояния внешними воздействиями, после чего была вновь предоставлена самой себе, т. е. вновь стала замкнутой системой), то в дальнейшем она обязательно перейдет в состояние равновесия. Промежуток времени, в течение которого должен обязательно произойти переход к статистическому равновесию, называют *временем релаксации*. Говоря выше о «достаточно больших» промежутках времени, мы по существу имели в виду времена, большие по сравнению со временем релаксации.

Теорию процессов, связанных с переходом в состояние равновесия, называют *кинетикой*; она не рассматривается собственно статистикой, изучающей системы, находящиеся в статистическом равновесии.

§ 2. Статистическая независимость

Подсистемы, о которых шла речь в § 1, не являются сами по себе замкнутыми. Напротив, они подвергаются непрерывному воздействию со стороны прочих частей системы. Но благодаря тому, что эти части, малые по сравнению со всей большой системой, являются сами по себе тоже макроскопическими телами, мы можем все же считать, что в течение не слишком больших промежутков времени они ведут себя приблизительно как замкнутые системы. В самом деле, во взаимодействии подсистемы с окружающими частями участвуют преимущественно те частицы, которые находятся вблизи ее поверхности. Но относительное число этих частиц по сравнению с полным числом частиц в подсистеме быстро падает при увеличении размеров последней, и при достаточной величине подсистемы энергия ее

взаимодействия с окружающими частями будет мала по сравнению с ее внутренней энергией. Таким образом, можно сказать, что подсистемы являются *квазизамкнутыми*. Подчеркнем лишний раз, что квазизамкнутость подсистем имеет место лишь на протяжении не слишком длительных промежутков времени. В течение же достаточно большого промежутка времени влияние взаимодействия подсистем — сколь бы оно ни было слабым — все равно проявится. Больше того, именно это сравнительно слабое взаимодействие и приводит в конце концов к установлению статистического равновесия.

Тот факт, что различные подсистемы можно считать слабо взаимодействующими друг с другом, приводит к тому, что их можно считать независимыми также и в статистическом смысле. *Статистическая независимость* означает, что состояние, в котором находится одна из подсистем, никак не влияет на вероятности различных состояний других подсистем.

Рассмотрим какие-либо две подсистемы, и пусть $dp^{(1)}dq^{(1)}$ и $dp^{(2)}dq^{(2)}$ — элементы объема их фазовых пространств. Если рассматривать совокупность обеих подсистем как одну составную подсистему, то с математической точки зрения статистическая независимость подсистем означает, что вероятность составной подсистеме находиться в элементе ее фазового объема $dp^{(12)}dq^{(12)} = dp^{(1)}dq^{(1)} \cdot dp^{(2)}dq^{(2)}$ разбивается на произведение вероятностей нахождения каждой из подсистем соответственно в $dp^{(1)}dq^{(1)}$ и $dp^{(2)}dq^{(2)}$, причем каждая из этих вероятностей зависит только от координат и импульсов данной подсистемы. Таким образом, можно написать:

$$\rho_{12}dp^{(12)}dq^{(12)} = \rho_1 dp^{(1)}dq^{(1)} \cdot \rho_2 dp^{(2)}dq^{(2)},$$

или

$$\rho_{12} = \rho_1\rho_2, \tag{2.1}$$

где ρ_{12} — статистическое распределение составной подсистемы, а ρ_1, ρ_2 — функции распределения отдельных подсистем; аналогичное соотношение можно написать и для совокупности нескольких подсистем[1]).

Можно, очевидно, утверждать и обратное: если распределение вероятностей для некоторой сложной системы распадается на произведение множителей, каждый из которых зависит только от величин, описывающих одну из частей системы, то это значит, что эти части статистически независимы, причем

[1]) При условии, конечно, чтобы совокупность этих подсистем все еще составляла малую часть всей замкнутой системы.

каждый из множителей пропорционален вероятности состояний соответствующей части.

Если f_1 и f_2 — две физические величины, относящиеся к двум различным подсистемам, то из (2.1) и определения средних значений согласно (1.5) непосредственно следует, что среднее значение произведения $f_1 f_2$ равно произведению средних значений каждой из величин f_1 и f_2 в отдельности:

$$\overline{f_1 f_2} = \bar{f}_1 \bar{f}_2. \tag{2.2}$$

Рассмотрим какую-либо величину f, относящуюся к некоторому макроскопическому телу или его отдельной части. С течением времени эта величина меняется, колеблясь вокруг своего среднего значения. Введем величину, характеризующую в среднем ширину интервала этого изменения. В качестве такой характеристики нельзя взять среднее значение разности $\Delta f = f - \bar{f}$, так как величина f отклоняется от своего среднего значения как в ту, так и в другую сторону, и среднее значение разности $f - \bar{f}$, попеременно то положительной, то отрицательной, окажется равным нулю независимо от того, насколько часто f испытывала значительные отклонения от среднего значения. В качестве искомой характеристики удобно взять среднее значение квадрата этой разности. Так как величина $(\Delta f)^2$ всегда положительна, то ее среднее значение стремится к нулю лишь если она сама стремится к нулю; другими словами, оно окажется малым только тогда, когда значительные отклонения f от $\bar{f}$ обладают малой вероятностью. Величину $\langle (\Delta f)^2 \rangle^{1/2}$ называют *средней квадратичной флуктуацией* величины f. Раскрыв квадрат $(f - \bar{f})^2$, найдем, что

$$\langle (\Delta f)^2 \rangle = \overline{f^2} - \bar{f}^{\,2}, \tag{2.3}$$

т. е. средняя квадратичная флуктуация определяется разностью между средним квадратом величины и квадратом ее среднего значения.

Отношение $\langle (\Delta f)^2 \rangle^{1/2} / \bar{f}$ называют *относительной флуктуацией* величины f. Чем это отношение меньше, тем более ничтожную часть времени тело проводит в таких состояниях, в которых отклонение величины f от ее среднего значения составляет заметную часть этого последнего.

Покажем, что относительная флуктуация физических величин быстро уменьшается при увеличении размеров (числа частиц) тел, к которым они относятся. Для этого заметим предварительно, что большинство величин, представляющих физический интерес, являются аддитивными; это обстоятельство — следствие квазизамкнутости отдельных частей тела и состоит в

том, что значение такой величины для всего тела равно сумме значений этой величины для отдельных его (макроскопических) частей. Действительно, поскольку, например, внутренние энергии этих частей, согласно сказанному выше, велики по сравнению с энергиями их взаимодействия, то энергию всего тела можно с достаточной точностью считать равной сумме энергий его частей.

Пусть f — такая аддитивная величина. Разобьем мысленно рассматриваемое тело на большое число N примерно одинаковых малых частей. Тогда

$$\bar{f} = \sum_{i=1}^{N} \bar{f}_i,$$

где величины f_i относятся к отдельным частям тела.

Ясно, что с увеличением размеров тела $\bar{f}$ растет примерно пропорционально N. Далее, определим среднюю квадратичную флуктуацию величины f. Имеем

$$\langle (\Delta f)^2 \rangle = \left\langle \left(\sum_{i}^{N} \Delta f_i \right)^2 \right\rangle.$$

Но в силу статистической независимости различных частей тела средние значения произведений

$$\overline{\Delta f_i \Delta f_k} = \overline{\Delta f_i} \cdot \overline{\Delta f_k} = 0 \qquad (i \neq k)$$

(поскольку каждое $\overline{\Delta f_i} = 0$). Следовательно,

$$\langle (\Delta f)^2 \rangle = \sum_{i=1}^{N} \langle (\Delta f_i)^2 \rangle. \tag{2.4}$$

Отсюда следует, что при увеличении N средний квадрат $\langle (\Delta f)^2 \rangle$ тоже будет расти пропорционально N. Относительная же флуктуация будет, таким образом, обратно пропорциональна $\sqrt{N}$:

$$\frac{\langle (\Delta f)^2 \rangle^{1/2}}{\bar{f}} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}. \tag{2.5}$$

С другой стороны, если условиться разделять однородное тело на участки определенной малой величины, то ясно, что число таких частей будет пропорционально полному числу частиц (молекул) в теле. Поэтому полученный результат можно сформулировать также, сказав, что относительная флуктуация всякой аддитивной величины f убывает обратно пропорционально

квадратному корню из числа частиц макроскопического тела, а потому при достаточно большом их числе самая величина f может считаться практически постоянной во времени и равной своему среднему значению. Этот вывод был уже использован в предыдущем параграфе.

§ 3. Теорема Лиувилля

Вернемся к дальнейшему изучению свойств функции статистического распределения.

Предположим, что мы наблюдаем в течение весьма длительного промежутка времени некоторую подсистему. Разделим этот промежуток времени на очень большое (в пределе — бесконечное) количество одинаковых малых интервалов, разделенных моментами времени t_1, $t_2, \ldots$ В каждый из этих моментов рассматриваемая подсистема изобразится в ее фазовом пространстве точкой (назовем эти точки $A_1, A_2, A_3, \ldots$). Совокупность полученных точек распределится в фазовом пространстве с плотностью, в пределе пропорциональной в каждом данном месте значению функции распределения $\rho(p, q)$, по самому смыслу последней, как определяющей вероятности различных состояний подсистемы.

Вместо того чтобы рассматривать точки, изображающие состояния одной подсистемы в различные моменты времени $t_1, t_2, \ldots$, можно формальным образом ввести в рассмотрение одновременно очень большое (в пределе — бесконечное) число совершенно одинаковым образом устроенных подсистем[1]), находящихся в некоторый момент времени (скажем, $t = 0$) в состояниях, изображающихся точками $A_1, A_2, \ldots$

Будем теперь следить за дальнейшим передвижением фазовых точек, изображающих состояния этих подсистем, в течение не слишком большого промежутка времени — такого, чтобы квазизамкнутую подсистему можно было с достаточной точностью рассматривать как замкнутую. Передвижение фазовых точек будет происходить тогда согласно уравнениям механики, содержащим координаты и импульсы только частиц подсистемы.

Ясно, что в каждый момент времени t с тем же правом, что и в момент $t = 0$, все эти точки будут распределены в фазовом пространстве согласно той же функции распределения $\rho(p, q)$. Другими словами, передвигаясь с течением времени, фазовые точки остаются распределенными с неизменной в

[1]) Такую воображаемую совокупность одинаковых систем обычно называют *статистическим ансамблем.*

каждом данном месте плотностью, пропорциональной соответствующему значению ρ.

Чисто формальным образом это передвижение фазовых точек можно рассматривать как стационарное течение «газа» в $2s$-мерном фазовом пространстве и применить к нему известное уравнение непрерывности, выражающее собой неизменность общего числа «частиц» (в данном случае — фазовых точек) газа. Обычное уравнение непрерывности имеет вид

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \mathbf{v}) = 0$$

(ρ — плотность, $\mathbf{v}$ — скорость газа), а для стационарного течения

$$\operatorname{div}(\rho \mathbf{v}) = 0.$$

Обобщение последнего соотношения на случай $2s$-мерного пространства

$$\sum_{i=1}^{2s} \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho v_i) = 0.$$

В данном случае «координатами» x_i являются координаты q и импульсы p, а «скоростями» $v_i = \dot{x}_i$ — производные по времени $\dot{q}$ и $\dot{p}$, определяемые уравнениями механики. Таким образом, имеем

$$\sum_{i=1}^{s} \left[\frac{\partial}{\partial q_i}(\rho \dot{q}_i) + \frac{\partial}{\partial p_i}(\rho \dot{p}_i) \right] = 0.$$

Раскрывая производные, пишем

$$\sum_{i=1}^{s} \left[\dot{q}_i \frac{\partial \rho}{\partial q_i} + \dot{p}_i \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \right] + \rho \sum_{i=1}^{s} \left[\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right] = 0. \tag{3.1}$$

Написав уравнения механики в форме Гамильтона

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \qquad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i},$$

где $H = H(p, q)$ — функция Гамильтона рассматриваемой подсистемы, мы видим, что

$$\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} = \frac{\partial^2 H}{\partial q_i \, \partial p_i} = -\frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i}.$$

Поэтому второй член в (3.1) тождественно обращается в нуль. Первый же член есть не что иное, как полная производная от функции распределения по времени. Таким образом, имеем

$$\frac{d\rho}{dt} = \sum_{i=1}^{s} \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) = 0. \tag{3.2}$$

Мы приходим, следовательно, к существенному выводу, что функция распределения постоянна вдоль фазовых траекторий подсистемы (так называемая *теорема Лиувилля*); напомним, что поскольку мы говорим о квазизамкнутых подсистемах, то полученный результат справедлив лишь для не слишком больших промежутков времени, в течение которых подсистема с достаточной точностью ведет себя как замкнутая.

§ 4. Роль энергии

Из теоремы Лиувилля непосредственно следует, что функция распределения должна выражаться лишь через такие комбинации переменных p, q, которые при движении подсистемы как замкнутой остаются постоянными. Это — так называемые механические инварианты или *интегралы движения*, являющиеся, как известно, первыми интегралами уравнений движения. Можно, следовательно, сказать, что функция распределения, являясь функцией механических инвариантов, сама есть интеграл движения.

Оказывается возможным чрезвычайно сузить число интегралов движения, от которых может зависеть функция распределения. Для этого надо учесть, что распределение ρ_{12} для совокупности двух подсистем равно произведению функций распределения ρ_1 и ρ_2 этих подсистем в отдельности: $\rho_{12} = \rho_1\rho_2$. Поэтому

$$\ln \rho_{12} = \ln \rho_1 + \ln \rho_2, \tag{4.1}$$

т. е. логарифм функции распределения есть величина аддитивная. Мы приходим, следовательно, к заключению, что логарифм функции распределения должен быть не просто интегралом движения, но и аддитивным интегралом движения.

Как известно из механики, существует всего семь независимых аддитивных интегралов движения: энергия, три компоненты вектора импульса и три компоненты вектора момента импульса. Обозначим эти величины для a-й подсистемы (как функции координат и импульсов ее частиц) соответственно через $E_a(p, q)$, $\mathbf{P}_a(p, q)$, $\mathbf{M}_a(p, q)$. Единственная аддитивная же комбинация этих величин есть линейная комбинация вида

$$\ln \rho_a = \alpha_a + \beta E_a(p, q) + \boldsymbol{\gamma}\mathbf{P}_a(p, q) + \boldsymbol{\delta}\mathbf{M}_a(p, q) \tag{4.2}$$

с постоянными коэффициентами α_a, β, $\boldsymbol{\gamma}$, $\boldsymbol{\delta}$, причем β, $\boldsymbol{\gamma}$, $\boldsymbol{\delta}$ должны быть одинаковыми для всех подсистем данной замкнутой системы.

К подробному изучению распределения (4.2) мы вернемся в дальнейшем (гл. III). Здесь же для нас существенно лишь следу-

ющее обстоятельство. Коэффициент α_a есть просто нормировочная постоянная, определяющаяся условием $\int \rho_a dp^{(a)} dq^{(a)} = 1$. Постоянные же β, $\boldsymbol{\gamma}$, $\boldsymbol{\delta}$ — всего семь независимых величин — могут, очевидно, быть определены по семи же постоянным значениям аддитивных интегралов движения всей замкнутой системы.

Таким образом, мы приходим к важнейшему для статистики выводу. Значения аддитивных интегралов движения — энергии, импульса и момента — полностью определяют статистические свойства замкнутой системы, т. е. статистические распределения любых ее подсистем, а с ними и средние значения любых их физических величин. Эти семь аддитивных интегралов движения заменяют собой то невообразимое множество данных (начальных условий), которое требовалось бы при механическом подходе.

Изложенные соображения непосредственно позволяют составить для замкнутой системы простую функцию распределения, пригодную для описания ее статистических свойств. Поскольку, как мы теперь знаем, значения неаддитивных интегралов движения не оказывают влияния на эти свойства, то для описания последних можно воспользоваться любой функцией ρ, зависящей только от значений аддитивных интегралов движения системы и удовлетворяющей теореме Лиувилля. Простейшей такой функцией является функция, равная $\rho = \text{const}$ для всех точек фазового пространства, соответствующих заданным постоянным значениям энергии (E_0), импульса ($\mathbf{P}_0$) и момента ($\mathbf{M}_0$) системы (вне зависимости от значений неаддитивных интегралов), и $\rho = 0$ для всех прочих точек. Ясно, что определенная таким образом функция во всяком случае остается постоянной вдоль фазовой траектории системы, т. е. удовлетворяет теореме Лиувилля.

Данная формулировка, впрочем, не вполне точна. Дело в том, что точки, определяемые уравнениями

$$E(p,q) = E_0, \qquad \mathbf{P}(p,q) = \mathbf{P}_0, \qquad \mathbf{M}(p,q) = \mathbf{M}_0, \tag{4.3}$$

образуют некоторое многообразие всего $2s - 7$ измерений (а не $2s$ измерений, как фазовый объем). Поэтому, для того чтобы интеграл $\int \rho \, dp \, dq$ был отличен от нуля, функция $\rho(p,q)$ должна обращаться в этих точках в бесконечность. Правильная запись функции распределения замкнутой системы гласит:

$$\rho = \text{const} \cdot \delta(E - E_0)\delta(\mathbf{P} - \mathbf{P}_0)\delta(\mathbf{M} - \mathbf{M}_0). \tag{4.4}$$

Наличие δ-функций[1]) обеспечивает обращение ρ в нуль во всех

[1]) Определение и свойства δ-функций — см., например, III, § 5.

точках фазового пространства, в которых хотя бы одна из величин E, $\mathbf{P}$, $\mathbf{M}$ не равна своему заданному значению E_0, $\mathbf{P}_0$, $\mathbf{M}_0$. Интеграл же от ρ по всякому фазовому объему, заключающему в себе хотя бы часть указанного выше многообразия точек, конечен. Распределение (4.4) называется *микроканоническим* [1]).

Импульс и момент замкнутой системы связаны с ее движением как целого — равномерным поступательным движением и равномерным вращением. Поэтому можно сказать, что статистическое состояние системы, совершающей заданное движение, зависит только от ее энергии. Благодаря этому энергия приобретает в статистике совершенно исключительную роль.

Для того чтобы в дальнейшем совсем исключить из рассмотрения момент и импульс, можно применить следующий прием: будем представлять себе систему заключенной в твердый «ящик» и пользоваться системой координат, в которой «ящик» покоится. В таких условиях момент и импульс вообще не будут уже интегралами движения, и единственным аддитивным интегралом движения останется энергия; в то же время на статистических свойствах малых частей системы (подсистем) наличие «ящика», очевидно, вообще не скажется. Поэтому для логарифмов функций распределения подсистем будем иметь вместо (4.2) еще более простые выражения:

$$\ln \rho_a = \alpha_a + \beta E_a(p, q). \tag{4.5}$$

Микроканоническое же распределение для всей системы напишется в виде

$$\rho = \text{const} \cdot \delta(E - E_0). \tag{4.6}$$

До сих пор мы предполагали, что вся замкнутая система находится в статистическом равновесии. Другими словами, мы рассматривали ее в течение времен, больших по сравнению с ее временем релаксации. На практике, однако, обычно возникает необходимость рассматривать систему в течение времен, сравнимых или даже малых по сравнению со временем релаксации. Для больших систем это оказывается возможным благодаря существованию наряду с полным статистическим равновесием всей замкнутой системы так называемых неполных (или частичных) равновесий.

[1]) Подчеркнем лишний раз, что это распределение отнюдь не является истинным статистическим распределением замкнутой системы. Признание его истинным эквивалентно утверждению, что фазовая траектория замкнутой системы в течение достаточно длительного времени пройдет сколь угодно близко к любой точке многообразия, определяемого уравнениями (4.3). Но такое утверждение (известное под названием *эргодической гипотезы*) в общем случае заведомо неправильно.

Дело в том, что время релаксации растет с увеличением размеров системы. В силу этого обстоятельства отдельные малые части системы сами по себе приходят в равновесное состояние значительно быстрее, чем происходит установление равновесия между различными малыми частями. Это значит, что каждая малая часть системы описывается своей функцией распределения вида (4.2), но значения параметров распределения β, $\boldsymbol{\gamma}$, $\boldsymbol{\delta}$ различны для разных частей. В таком случае говорят, что система находится в *неполном равновесии*. С течением времени неполное равновесие постепенно переходит в полное, причем параметры β, $\boldsymbol{\gamma}$, $\boldsymbol{\delta}$ для каждой малой части, медленно изменяясь со временем, в конце концов становятся одинаковыми вдоль всей замкнутой системы.

Часто приходится иметь дело с неполными равновесиями также и другого рода. Это — неполные равновесия, происхождение которых связано не с большой разницей в длительности времен релаксации для всей системы и ее малых частей, а с разницей в скоростях всевозможных процессов, идущих во всей системе. Наглядным примером может явиться неполное равновесие в смеси нескольких веществ, между которыми идет химическая реакция. Благодаря сравнительной медленности течения химических реакций, равновесие по отношению к движению молекул устанавливается, вообще говоря, значительно быстрее, чем равновесие по отношению ко взаимным превращениям молекул, т. е. по отношению к составу смеси. Это обстоятельство дает возможность рассматривать неполные равновесия смеси как равновесия при заданном (в действительности неравновесном) ее химическом составе.

Наличие неполных равновесий позволяет ввести понятие о *макроскопических состояниях* системы. Именно, в отличие от механического микроскопического описания (т. е. задания координат и импульсов всех частиц системы), макроскопическим называется описание системы заданием средних значений физических величин, определяющих то или иное ее неполное равновесие. Например, это могут быть средние значения величин, характеризующих отдельные достаточно малые, но макроскопические части системы, каждую из которых можно считать находящейся в некотором своем частном равновесии.

§ 5. Статистическая матрица

Переходя к вопросу об особенностях квантовой статистики, отметим, прежде всего, что чисто механический подход к задаче об определении поведения макроскопического тела в

квантовой механике, разумеется, столь же безнадежен, как и в классической механике. При таком подходе требовалось бы решать уравнение Шредингера для системы, состоящей из всех частиц тела, — задача, если можно так выразиться, еще более безнадежная, чем интегрирование классических уравнений движения. Но даже если бы оказалось возможным в том или ином случае найти общее решение уравнения Шредингера, было бы абсолютно невозможным выбрать и записать удовлетворяющее данным конкретным условиям задачи частное решение, характеризующееся определенными значениями грандиозного числа различных квантовых чисел. Больше того, мы увидим ниже, что для макроскопического тела понятие о станционарных состояниях вообще становится в известном смысле условным, — обстоятельство, имеющее существенное, принципиальное значение.

Выясним предварительно некоторые особенности, которые характеризуют с чисто квантовомеханической точки зрения макроскопические тела по сравнению с системами, состоящими из сравнительно малого числа частиц.

Эти особенности сводятся к необычайной густоте распределения уровней в спектре собственных значений энергии макроскопического тела. Причину такой густоты легко понять, если заметить, что благодаря колоссальному числу частиц в теле всякая энергия может быть, грубо говоря, «распределена» по различным частицам бесчисленным числом способов. Связь этого обстоятельства с густотой уровней становится в особенности ясной, если рассмотреть для примера макроскопическое тело, представляющее собой «газ» из N совершенно невзаимодействующих частиц, заключенных в некотором объеме. Уровни энергии такой системы представляют собой просто суммы энергий отдельных частиц, причем энергия каждой частицы пробегает бесконечный ряд дискретных значений[1]). Ясно, что, выбирая всеми различными способами значения N членов этой суммы, мы получим во всяком сколько-нибудь заметном конечном участке спектра огромное число возможных значений энергии системы, которые, следовательно, будут расположены очень близко друг к другу.

Можно показать (см. (7.18)), вообще, что число уровней в заданном конечном интервале энергетического спектра макроскопического тела возрастает с увеличением числа содержащихся в нем частиц по экспоненциальному закону, а расстояния между

[1]) Интервалы между соседними уровнями энергии отдельной частицы обратно пропорциональны квадрату линейных размеров L объема, в котором она заключена ($\sim \hbar^2/mL^2$, где m — масса частицы, $\hbar$ — квантовая постоянная).

уровнями выражаются числами вида 10^{-N}, где N — число порядка величины числа частиц в теле, безразлично, в каких единицах, так как разница между различными единицами энергии совершенно не существенна для такого чудовищно малого числа [1]).

Вследствие чрезвычайной густоты уровней макроскопическое тело никогда не может фактически находиться в строго стационарном состоянии. Прежде всего ясно, что значение энергии системы во всяком случае будет «размытым» на величину порядка энергии взаимодействия системы с окружающими телами. Но последняя неизмеримо велика по сравнению с расстояниями между уровнями, причем не только для «квазизамкнутых» подсистем, но и для таких систем, которые мы со всякой иной точки зрения могли бы считать строго замкнутыми. В природе, разумеется, нет полностью замкнутых систем, взаимодействие которых с любым другим телом равно в точности нулю; всякое же фактически остающееся взаимодействие, которое может быть даже настолько малым, что не отражается ни на каких других свойствах системы, будет все еще чрезвычайно велико по сравнению с исчезающе малыми интервалами ее энергетического спектра.

Но и помимо этого существует другая глубокая причина, в силу которой макроскопическое тело не может фактически находиться в стационарном состоянии. Как известно из квантовой механики, состояние системы, описывающееся некоторой волновой функцией, возникает в результате некоторого процесса взаимодействия этой системы с другой системой, которая с достаточной точностью подчиняется классической механике. Особыми свойствами обладает при этом возникновение стационарного состояния. Здесь необходимо различать значение энергии системы до взаимодействия E и энергию E' состояния, возникающего в результате взаимодействия. Как известно (см. III, § 44), неточности ΔE и $\Delta E'$ величин E и E' связаны с продолжительностью Δt процесса взаимодействия соотношением

$$|\Delta E' - \Delta E| \sim \frac{\hbar}{\Delta t}.$$

[1]) Следует оговорить, что изложенные рассуждения неприменимы к самому начальному участку энергетического спектра; расстояния между первыми уровнями энергии макроскопического тела могут даже оказаться не зависящими от размеров тела. (Например, в электронном спектре диэлектрика — см. IX.) Это обстоятельство, однако, совершенно не существенно для дальнейших выводов: будучи отнесены к одной частице, расстояния между первыми уровнями для макроскопического тела ничтожно малы, и указанная в тексте густота уровней достигается уже при совершенно незначительных, отнесенных к одной частице, энергиях.

Обе погрешности, ΔE и $\Delta E'$, вообще говоря, одинакового порядка величины, и анализ показывает, что нельзя добиться, чтобы было $\Delta E' \ll \Delta E$. Поэтому можно утверждать, что и $\Delta E' \sim \hbar/\Delta t$. Но для того чтобы состояние можно было рассматривать как стационарное, неточность $\Delta E'$ должна во всяком случае быть малой по сравнению с расстояниями до соседних уровней. В силу чрезвычайной малости последних мы видим, что для приведения макроскопического тела в какое-либо определенное стационарное состояние потребовалось бы неизмеримо большое время $\Delta t \sim \hbar/\Delta E'$. Другими словами, мы снова приходим к выводу о невозможности осуществления строго стационарных состояний макроскопического тела.

Вообще описание состояния макроскопического тела с помощью волновой функции неосуществимо, ибо фактически возможный запас данных о состоянии такого тела далеко не соответствует полному набору данных, необходимому для построения его волновой функции. Положение здесь в известном смысле аналогично тому, которое имеет место в классической статистике, где невозможность учета начальных условий для всех частиц тела приводит к невозможности точного механического описания его поведения; аналогия, впрочем, неполная, так как невозможность полного квантовомеханического описания и отсутствие волновой функции, описывающей макроскопическое тело, могут, как мы видели, иметь гораздо более глубокие основания.

Квантовомеханическое описание, основанное на неполном наборе данных о системе, осуществляется, как известно, посредством так называемой *матрицы плотности* (см. III, § 14). Знание матрицы плотности позволяет вычислять среднее значение любой величины, характеризующей систему, а также вероятности различных значений этих величин. Неполнота описания заключается при этом в том, что результаты различного рода измерений, которые можно предсказать на основании знания матрицы плотности с некоторой долей вероятности, могли бы, возможно, быть предсказаны с большей или даже полной достоверностью на основании полного набора сведений о системе, достаточного для построения ее волновой функции.

Мы не станем выписывать здесь известных из квантовой механики формул, относящихся к матрице плотности в координатном представлении, так как это представление фактически не применяется в статистике. Покажем, однако, каким образом можно непосредственно ввести матрицу плотности в энергегическом представлении, необходимом для статистических применений.

Рассмотрим некоторую подсистему и введем понятие о ее «стационарных состояниях» как о состояниях, получающихся при полном пренебрежении всеми взаимодействиями данной подсистемы с окружающими частями замкнутой системы. Пусть $\psi_n(q)$ будут нормированные волновые функции этих состояний (без временного множителя), где q условно обозначает совокупность всех координат подсистемы, а индекс n — совокупность всех квантовых чисел, отличающих различные стационарные состояния; энергии этих состояний будем обозначать через E_n.

Предположим, что в данный момент времени подсистема находится в некотором полно описанном состоянии с волновой функцией ψ. Последнюю можно разложить по образующим полную систему функциям $\psi_n(q)$. Напишем это разложение в виде

$$\psi = \sum_n c_n \psi_n. \tag{5.1}$$

Среднее значение любой величины f в данном состоянии может быть, как известно, вычислено по коэффициентам c_n с помощью формулы

$$\bar{f} = \sum_{nm} c_n^* c_m f_{nm}, \tag{5.2}$$

где

$$f_{nm} = \int \psi_n^* \hat{f} \psi_m dq \tag{5.3}$$

— матричные элементы величины f ($\hat{f}$ — соответствующий ей оператор).

Переход от полного к неполному квантовомеханическому описанию подсистемы можно рассматривать в некотором смысле как усреднение по ее различным ψ-состояниям. В результате такого усреднения произведения $c_n^* c_m$ дадут двойной (по двум индексам) набор некоторых величин, которые мы обозначим через w_{mn} и которые не могут уже быть выражены в виде произведений каких-либо величин, образующих ординарный набор. Среднее значение величины f выразится теперь формулой вида

$$\bar{f} = \sum_{mn} w_{mn} f_{nm}. \tag{5.4}$$

Совокупность величин w_{mn} (вообще говоря, функций времени) и представляет собой матрицу плотности в энергетическом

представлении; в статистике ее называют *статистической матрицей* [1]).

Если рассматривать w_{mn} как матричные элементы некоторого *статистического оператора* $\widehat{w}$, то сумма $\sum_n w_{mn} f_{nm}$ будет диагональным матричным элементом произведения операторов $\widehat{w}\widehat{f}$, а среднее значение $\bar{f}$ напишется в виде следа (суммы диагональных элементов) этого оператора

$$\bar{f} = \sum_n (\widehat{w}\hat{f})_{nn} = \mathrm{Sp}(\widehat{w}\hat{f}). \tag{5.5}$$

Такая форма записи обладает тем преимуществом, что дает возможность производить вычисления с помощью произвольного полного набора взаимно ортогональных и нормированных волновых функций: след оператора не зависит от выбора системы функций, по отношению к которым определяются матричные элементы (см. III, § 12).

Аналогичным образом видоизменяются и другие квантовомеханические выражения, в которые входят величины c_n, — всякий раз произведения $c_n^* c_m$ должны заменяться на «усредненные значения» w_{mn}:

$$c_n^* c_m \to w_{mn}.$$

Так, вероятность подсистеме находиться в n-м состоянии будет равна соответствующему диагональному элементу w_{nn} матрицы плотности (вместо квадрата модуля $c_n^* c_n$). Очевидно, что эти элементы, которые мы будем обозначать ниже через w_n, всегда положительны

$$w_n = w_{nn} > 0 \tag{5.6}$$

и удовлетворяют условию нормировки

$$\mathrm{Sp}\,\widehat{w} = \sum_n w_n = 1 \tag{5.7}$$

$\Big($соответствующему условию $\sum_n |c_n|^2 = 1\Big)$.

[1]) Мы говорим об энергетическом представлении, так как именно оно обычно применяется в статистике. Однако до сих пор мы еще нигде не воспользовались непосредственно тем, что ψ_n — волновые функции стационарных состояний. Ясно поэтому, что тем же самым способом можно определить матрицу плотности по отношению к любой полной системе волновых функций.

Укажем также, что обычная координатная матрица плотности $\rho(q, q')$ (см. III, § 14) выражается через матрицу w_{mn} формулой

$$\rho(q, q') = \sum_{mn} w_{mn} \psi_n^*(q') \psi_m(q).$$

Необходимо подчеркнуть, что усреднение по различным ψ-состояниям, которые мы ввели с целью сделать наглядным переход от полного квантовомеханического описания к неполному, имеет лишь весьма условный смысл. В частности, было бы совершенно неправильным считать, что описание с помощью матрицы плотности соответствует тому, что подсистема может с различными вероятностями находиться в различных ψ-состояниях, а производимое усреднение есть усреднение по этим вероятностям; такое утверждение вообще противоречило бы основным принципам квантовой механики.

Состояния квантовой системы, описывающиеся волновыми функциями, иногда называют *чистыми состояниями* в отличие от *смешанных состояний*, описывающихся матрицей плотности. Следует, однако, предостеречь от неправильного понимания последних в указанном выше смысле.

Усреднение с помощью статистической матрицы, определяемое формулой (5.4), имеет двоякую природу. Оно включает в себя как усреднение, связанное с вероятностным характером квантового описания — даже наиболее полного — самого по себе, так и статистическое усреднение, необходимость в котором возникает в результате неполноты наших сведений о рассматриваемом объекте. В случае чистого состояния остается лишь первое усреднение, в статистических же случаях всегда присутствуют оба элемента усреднения. Необходимо, однако, иметь в виду, что эти элементы отнюдь не могут быть отделены друг от друга; все усреднение производится единым образом, и его невозможно представить как результат последовательно производимых чисто квантовомеханического и чисто статистического усреднений.

Статистическая матрица заменяет в квантовой статистике функцию распределения классической статистики. Все сказанное в предыдущих параграфах применительно к классической статистике по поводу практически определенного характера делаемых ею предсказаний полностью относится и к квантовой статистике. Изложенное в § 2 доказательство стремления к нулю (при увеличении числа частиц) относительных флуктуаций аддитивных физических величин вообще не использовало каких-либо особенностей, специфических для классической механики, и потому полностью относится и к квантовому случаю. Мы можем, следовательно, по-прежнему утверждать, что макроскопические величины остаются практически равными своим средним значениям.

В классической статистике функция распределения $\rho(p, q)$ непосредственно дает распределение вероятностей различных значений координат и импульсов частиц тела. В квантовой же

статистике это не так: величины w_n дают лишь вероятности найти тело в том или ином квантовом состоянии, без всякого непосредственного указания на значения координат или импульсов частиц.

В силу самой природы квантовой механики, в основанной на ней статистике речь может идти лишь о нахождении распределения вероятностей для координат или импульсов в отдельности, а не тех и других вместе, поскольку координаты и импульсы частицы вообще не могут одновременно иметь определенных значений. Искомые распределения вероятностей должны учитывать как статистическую неопределенность, так и неопределенность, присущую квантовомеханическому описанию самому по себе. Для нахождения этих распределений снова воспользуемся примененным выше способом рассуждений. Предположим сначала, что тело находится в чистом квантовом состоянии с волновой функцией (5.1). Распределение вероятностей для координат определяется при этом квадратом модуля:

$$|\psi|^2 = \sum_n \sum_m c_n^* c_m \psi_n^* \psi_m,$$

так что вероятность координатам иметь значения в данном интервале $dq = dq_1 dq_2 \dots dq_s$ равна $dw_q = |\psi|^2 dq$. Переход к смешанному состоянию производится путем замены произведений $c_n^* c_m$ элементами w_{mn} статистической матрицы, в результате чего $|\psi|^2$ переходит в сумму

$$\sum_n \sum_m w_{mn} \psi_n^* \psi_m.$$

Но по определению матричных элементов можно написать:

$$\sum_m w_{mn} \psi_m = \widehat{w} \psi_n.$$

Поэтому

$$\sum_n \sum_m w_{mn} \psi_n^* \psi_m = \sum_n \psi_n^* \widehat{w} \psi_n.$$

Таким образом, находим следующую формулу для распределения вероятностей по координатам:

$$dw_q = \sum_n \psi_n^* \widehat{w} \psi_n \cdot dq. \tag{5.8}$$

В написанном в такой форме выражении можно пользоваться в качестве функций ψ_n любой полной системой нормированных волновых функций.

Далее, определим распределение вероятностей для импульсов. Квантовые состояния, в которых все импульсы имеют определенные значения, соответствуют свободному движению всех частиц. Обозначим волновые функции этих состояний через $\psi_p(q)$, где индекс p условно обозначает совокупность значений всех импульсов. Как мы знаем, диагональные элементы матрицы плотности представляют собой вероятности нахождения системы в соответствующих квантовых состояниях. Поэтому, определив матрицу плотности по отношению к системе функций ψ_p, мы получим искомое распределение вероятностей для импульсов по формуле [1])

$$dw_p = w_{pp}\, dp = dp \cdot \int \psi_p^* \widehat{w} \psi_p \, dq, \tag{5.9}$$

где $dp = dp_1 dp_2 \ldots dp_s$.

Любопытно, что оба распределения — по координатам и по импульсам — могут быть получены интегрированием одной и той же функции

$$I(q,p) = \psi_p^*(q) \widehat{w} \psi_p(q). \tag{5.10}$$

Проинтегрировав ее по dq, мы получим распределение по импульсам (5.9). Интегрирование же по dp дает

$$dw_q = dq \cdot \int \psi_p^*(q) \widehat{w} \psi_p(q)\, dp \tag{5.11}$$

в согласии с общим определением (5.8). Отметим также, что функция (5.10) может быть выражена через координатную матрицу плотности $\rho(q,q')$ согласно

$$I(q,p) = \psi_p^*(q) \int \rho(q,q') \psi_p(q')\, dq'. \tag{5.12}$$

Подчеркнем, однако, что сказанное отнюдь не означает, что функцию $I(q,p)$ можно рассматривать как распределение вероятностей для координат и импульсов одновременно; не говоря уже о том, что такая точка зрения вообще противоречила бы основным принципам квантовой механики, выражение (5.10) комплексно [1]).

[1]) Функции $\psi_p(q)$ — плоские волны в конфигурационном пространстве системы; они предполагаются нормированными на δ-функции всех импульсов.

[1]) Ввиду отсутствия у $I(q,p)$ прямого физического смысла естественно, что определение функции, обладающей указанными свойствами, неоднозначно. Так, распределения по q и по p могут быть получены тем же способом из

§ 6. Статистическое распределение в квантовой статистике

В квантовой механике можно доказать теорему, аналогичную теореме Лиувилля, полученной в § 3 на основании классической механики.

Для этого выведем предварительно общее квантовомеханическое уравнение, определяющее производную по времени от статистической матрицы любой (замкнутой) системы [1]). Следуя методу, примененному в предыдущем параграфе, предположим сначала, что система находится в чистом состоянии с волновой функцией, представленной в виде ряда (5.1). Ввиду замкнутости системы, ее волновая функция будет иметь такой же вид и во все последующие моменты времени, причем только коэффициенты c_n будут теперь функциями времени, пропорциональными множителям $\exp(-iE_nt/\hbar)$. Поэтому имеем

$$(\partial/\partial t)c_n^*c_m = (i/\hbar)(E_n - E_m)c_n^*c_m.$$

Переход к статистической матрице в общем случае смешанных состояний производится теперь путем замены произведений $c_n^*c_m$ на w_{mn}. Таким образом, получаем искомое уравнение

$$\dot{w}_{mn} = (i/\hbar)(E_n - E_m)w_{mn}. \tag{6.1}$$

Это уравнение можно переписать в общем операторном виде, заметив, что

$$(E_n - E_m)w_{mn} = \sum_l (w_{ml}H_{ln} - H_{ml}w_{ln}),$$

функции

$$I_W(q,p) = \int_{-\infty}^{\infty} \rho\left(q + \frac{\xi}{2}, q - \frac{\xi}{2}\right) \psi_p^*\left(q + \frac{\xi}{2}\right) \psi_p\left(q - \frac{\xi}{2}\right) d\xi, \tag{5.10a}$$

где ξ обозначает совокупность вспомогательных переменных $\xi_1, \ldots, \xi_s$, а $d\xi = d\xi_1 \ldots d\xi_s$ (*E. Wigner*, 1932). Действительно, поскольку

$$\int \psi_p^*\left(q + \frac{\xi}{2}\right) \psi_p\left(q - \frac{\xi}{2}\right) dp = \delta\left(q + \frac{\xi}{2} - q + \frac{\xi}{2}\right) = \delta(\xi),$$

интеграл $\int I_W dp = \rho(q,q')$. Интеграл же $\int I_W dq$ после замены переменных $q + \xi/2 \to q$, $q - \xi/2 \to q'$ совпадает с интегралом $\int I\, dq$. В отличие от $I(q,p)$, функция $I_W(q,p)$ вещественна (в чем легко убедиться с учетом эрмитовости матрицы $\rho(q,q')$), но, вообще говоря, не везде положительна.

[1]) В предыдущем параграфе мы говорили о матрице плотности подсистемы, имея в виду ее основные статистические применения. Разумеется, матрицей плотности может описываться и замкнутая система, находящаяся в смешанном состоянии.

где H_{mn} — элементы матрицы гамильтониана $\widehat{H}$ системы, диагональной в принятом нами энергетическом представлении. Поэтому

$$\dot{\widehat{w}} = \frac{i}{\hbar}(\widehat{w}\widehat{H} - \widehat{H}\widehat{w}). \tag{6.2}$$

(Обратим внимание на то, что это выражение отличается знаком от обычного квантовомеханического выражения для оператора производной от величины по времени.)

Мы видим, что для обращения в нуль производной по времени от статистической матрицы, оператор $\widehat{w}$ должен быть коммутативен с гамильтонианом системы. Этот результат и представляет собой квантовомеханический аналог теоремы Лиувилля: в классической механике требование стационарности функции распределения приводит к тому, что w оказывается интегралом движения; коммутативность же оператора какой-либо величины с гамильтонианом как раз и является квантовомеханическим выражением сохраняемости этой величины.

В интересующем нас энергетическом представлении условие стационарности формулируется в особенности просто: как видно из (6.1), матрица w_{mn} должна быть диагональной, — опять-таки в соответствии с обычным матричным выражением квантовомеханической сохраняемости величины (матрица сохраняющейся величины приводится к диагональному виду одновременно с гамильтонианом).

Подобно тому как это было сделано в § 3, мы можем теперь применить полученные результаты к квазизамкнутым подсистемам, рассматривая промежутки времени, в течение которых они ведут себя с достаточной точностью как замкнутые. Поскольку статистические распределения (здесь — статистические матрицы) подсистем должны быть по самому определению статистического равновесия стационарными, то мы, прежде всего, заключаем, что матрицы w_{mn} всех подсистем диагональны[1]). Задача об определении статистического распределения сводится, следовательно, к вычислению вероятностей $w_n = w_{nn}$, которые и представляют собой «функцию распределения» в квантовой статистике. Формула (5.4) для среднего значения какой-либо величины f упрощается и гласит:

$$\bar{f} = \sum w_n f_{nn}; \tag{6.3}$$

[1]) Поскольку это утверждение связано в известном смысле с пренебрежением взаимодействиями подсистем друг с другом, то точнее можно сказать, что недиагональные элементы w_{mn} стремятся к нулю по мере уменьшения относительной роли этих взаимодействий, а следовательно, по мере увеличения числа частиц в подсистемах.

в нее входят теперь только диагональные матричные элементы f_{nn}.

Далее, учитывая, что w должно быть квантовомеханическим интегралом движения и используя квазинезависимость подсистем, аналогично выводу формулы (4.5) найдем, что логарифм функции распределения подсистем должен иметь вид

$$\ln w_n^{(a)} = \alpha^{(a)} + \beta E_n^a \tag{6.4}$$

(индекс a отличает различные подсистемы). Таким образом, вероятности w_n могут быть выражены в виде функции только от величины уровня энергии: $w_n = w(E_n)$.

Наконец, полностью сохраняют свою силу все изложенные в § 4 соображения о роли аддитивных интегралов движения, в особенности энергии, как определяющих все статистические свойства замкнутой системы. Это снова дает возможность составить для замкнутой системы простую функцию распределения, пригодную для описания ее статистических свойств, хотя отнюдь и не являющуюся (как и в классическом случае) истинной функцией распределения.

Для математической формулировки этого «квантового микроканонического распределения» надо применить следующий прием. Имея в виду «почти непрерывность» энергетического спектра макроскопических тел, введем понятие о числе квантовых состояний замкнутой системы, «приходящихся» на определенный бесконечно малый интервал значений ее энергии[1]). Обозначим это число через $d\Gamma$; оно играет здесь роль, аналогичную роли элемента фазового объема $dp\,dq$ в классическом случае.

Если рассматривать замкнутую систему как состоящую из подсистем, пренебрегая при этом взаимодействием последних, то каждое состояние системы в целом можно характеризовать заданием состояний всех отдельных подсистем, и число $d\Gamma$ представится в виде произведения

$$d\Gamma = \prod_a d\Gamma_a \tag{6.5}$$

чисел $d\Gamma_a$ квантовых состояний подсистем (таких, чтобы сумма энергий всех подсистем лежала как раз в рассматриваемом инервале значений энергии всей замкнутой системы).

Мы можем теперь сформулировать микроканоническое распределение в виде, аналогичном классическому выражению

[1]) Напомним, что мы условились (§ 4) полностью исключать из рассмотрения импульс и момент системы как целого, для чего достаточно представлять себе систему заключенной в твердый «ящик», рассматриваемый в системе координат, в которой он покоится.

(4.6), написав для вероятности dw нахождения системы в каком-либо из $d\Gamma$ состояний следующее выражение:

$$dw = \text{const} \cdot \delta(E - E_0) \prod_a d\Gamma_a. \tag{6.6}$$

§ 7. Энтропия

Будем рассматривать замкнутую систему в течение времени, большого по сравнению с ее временем релаксации; тем самым подразумевается, что система находится в полном статистическом равновесии.

Проведем нижеследующие рассуждения сначала для квантовой статистики. Разделив систему на большое число макроскопических частей (подсистем), будем рассматривать какую-либо одну из них. Пусть w_n есть функция распределения этой подсистемы; для упрощения формул будем пока опускать у w_n (и других величин) индекс, отличающий подсистемы. С помощью функции w_n можно, в частности, вычислить распределение вероятностей для различных значений энергии E подсистемы. Мы видели, что w_n может быть написано как функция только от энергии $w_n = w(E_n)$. Для того чтобы получить вероятность $W(E)dE$ подсистеме иметь энергию в интервале между E и $E + dE$, надо умножить $w(E)$ на число квантовых состояний с энергиями, лежащими в этом интервале; мы пользуемся здесь тем же представлением о «размазанном» энергетическом спектре, которое было введено в конце предыдущего параграфа. Обозначим через $\Gamma(E)$ число квантовых состояний с энергиями, меньшими и равными E; тогда интересующее нас число состояний с энергией между E и $E + dE$ можно написать в виде

$$\frac{d\Gamma(E)}{dE} dE,$$

а распределение вероятностей по энергии будет

$$W(E) = \frac{d\Gamma(E)}{dE} w(E). \tag{7.1}$$

Условие нормировки

$$\int W(E) dE = 1$$

означает геометрически, что площадь, заключенная под кривой $W = W(E)$, равна единице.

В соответствии с общими утверждениями, сделанными в § 1, функция $W(E)$ имеет чрезвычайно резкий максимум при $E = \overline{E}$,

будучи сколько-нибудь заметно отличной от нуля лишь в непосредственной близости от этой точки. Введем «ширину» ΔE кривой $W = W(E)$, определив ее как ширину прямоугольника, высота которого равна значению функции $W(E)$ в точке максимума, а площадь равна единице:

$$W(\overline{E})\Delta E = 1. \tag{7.2}$$

Принимая во внимание выражение (7.1), можно переписать это определение в виде

$$w(\overline{E})\Delta\Gamma = 1, \tag{7.3}$$

где

$$\Delta\Gamma = \frac{d\Gamma(\overline{E})}{dE}\Delta E \tag{7.4}$$

есть число квантовых состояний, соответствующее интервалу ΔE значений энергии. Об определенной таким образом величине $\Delta\Gamma$ можно сказать, что она характеризует «степень размазанности» макроскопического состояния подсистемы по ее микроскопическим состояниям. Что же касается интервала ΔE, то по порядку величины он совпадает со средней флуктуацией энергии подсистемы.

Сделанные определения непосредственно переносятся в классическую статистику, но только вместо функции $w(E)$ надо говорить о классической функции распределения ρ, а вместо $\Delta\Gamma$ — об объеме участка фазового пространства, определяемом формулой

$$\rho(\overline{E})\Delta p\,\Delta q = 1. \tag{7.5}$$

Фазовый объем $\Delta p\,\Delta q$ аналогично $\Delta\Gamma$ характеризует размеры той области фазового пространства, в которой данная подсистема проводит почти все время.

Не представляет труда установить связь между $\Delta\Gamma$ и $\Delta p\,\Delta q$ при предельном переходе от квантовой теории к классической. Как известно (см. III, § 48), в квазиклассическом случае можно установить определенное соответствие между объемом какой-либо области фазового пространства и «приходящимся» на него числом квантовых состояний; именно, можно сказать, что на каждое квантовое состояние приходится в фазовом пространстве клетка с объемом $(2\pi\hbar)^s$ (s — число степеней свободы системы). Поэтому ясно, что в квазиклассическом случае число состояний $\Delta\Gamma$ можно написать в виде

$$\Delta\Gamma = \frac{\Delta p\,\Delta q}{(2\pi\hbar)^s}, \tag{7.6}$$

где s — число степеней свободы данной подсистемы. Эта формула и устанавливает искомое соответствие между $\Delta\Gamma$ и $\Delta p\,\Delta q$.

Величину $\Delta\Gamma$ называют *статистическим весом* макроскопического состояния подсистемы, а ее логарифм

$$S = \ln \Delta\Gamma \tag{7.7}$$

называют *энтропией* подсистемы. В классическом случае энтропия определяется, соответственно, выражением

$$S = \ln \frac{\Delta p\, \Delta q}{(2\pi\hbar)^s}. \tag{7.8}$$

Определенная таким образом энтропия, как и самый статистический вес, есть безразмерная величина. Поскольку число состояний $\Delta\Gamma$ во всяком случае не меньше единицы, то энтропия не может быть отрицательной. Понятие энтропии — одно из важнейших в статистике.

Уместно отметить, что если оставаться целиком на позициях классической статистики, то никакого понятия о «числе микроскопических состояний» вообще нельзя ввести, и мы были бы принуждены определить статистический вес просто как величину $\Delta p\, \Delta q$. Но эта величина, как и всякий объем фазового пространства, имеет размерность произведения s импульсов и стольких же координат, т. е. размерность s-й степени действия: (эрг$\cdot$с)^s. Энтропия, определенная как $\ln \Delta p\, \Delta q$, имела бы при этом своеобразную размерность логарифма действия. Это значит, что при изменении единиц действия энтропия изменилась бы на аддитивную постоянную: если изменить единицу действия в a раз, то $\Delta p\, \Delta q$ перейдет в $a^s \Delta p\, \Delta q$, а $\ln \Delta p\, \Delta q$ — в $\ln \Delta p\, \Delta q + s \ln a$. Поэтому в чисто классической статистике энтропия представляет собой величину, определенную лишь с точностью до аддитивной постоянной, зависящей от выбора единиц. Однозначными величинами, не зависящими от выбора единиц, являются при этом лишь разности энтропий, т. е. изменения энтропии при том или ином процессе.

С этим обстоятельством и связано появление квантовой постоянной $\hbar$ в определении (7.8) энтропии для классической статистики. Лишь понятие о числе дискретных квантовых состояний, неизбежно связанное с отличной от нуля квантовой постоянной, позволяет ввести безразмерный статистический вес и тем самым определить энтропию как вполне однозначную величину.

Напишем определение энтропии в другом виде, выразив ее непосредственно через функцию распределения. Согласно (6.4) логарифм функции распределения подсистемы имеет вид

$$\ln w(E_n) = \alpha + \beta E_n.$$

Ввиду линейности этого выражения по E_n, величина

$$\ln w(\overline{E}) = \alpha + \beta \overline{E}$$

может быть написана и как среднее значение $\langle \ln w(E_n) \rangle$. Поэтому энтропию $S = \ln \Delta\Gamma = -\ln w(\overline{E})$ (согласно (7.3)) можно написать в виде

$$S = -\langle \ln w(E_n) \rangle, \tag{7.9}$$

т. е. можно определить энтропию как (взятое с обратным знаком) среднее значение логарифма функции распределения подсистемы. По смыслу среднего значения имеем

$$S = -\sum_n w_n \ln w_n; \tag{7.10}$$

это выражение можно написать в общем операторном виде, не зависящем от выбора системы волновых функций, с помощью которых определяются элементы статистической матрицы [1]):

$$S = -\operatorname{Sp}(\widehat{w} \ln \widehat{w}). \tag{7.11}$$

Аналогичным образом в классической статистике определение энтропии может быть написано в виде

$$S = -\langle \ln[(2\pi\hbar)^s \rho] \rangle = -\int \rho \ln[(2\pi\hbar)^s \rho]\, dp\, dq. \tag{7.12}$$

Вернемся теперь к замкнутой системе в целом, и пусть $\Delta\Gamma_1$, $\Delta\Gamma_2, \ldots$ — статистические веса ее различных подсистем. Если каждая из подсистем может находиться в одном из $\Delta\Gamma_a$ квантовых состояний, то этому, очевидно, соответствует

$$\Delta\Gamma = \prod_a \Delta\Gamma_a \tag{7.13}$$

различных состояний системы в целом. Эта величина называется статистическим весом, а ее логарифм — энтропией S замкнутой системы. Ясно, что

$$S = \sum_a S_a, \tag{7.14}$$

т. е. определенная таким образом энтропия является величиной аддитивной: энтропия сложной системы равна сумме энтропий ее частей.

Для ясного понимания способа определения энтропии важно иметь в виду следующее обстоятельство. Энтропию замкнутой

[1]) Оператор $\ln \widehat{w}$ в соответствии с общими правилами надо понимать как оператор, собственные значения которого равны логарифмам собственных значений оператора $\widehat{w}$, а собственные функции совпадают с собственными функциями последнего.

системы (полную энергию которой обозначим как E_0), находящейся в полном статистическом равновесии, можно определить и непосредственно, не прибегая к разделению системы на подсистемы. Для этого представим себе, что рассматриваемая система является в действительности лишь малой частью некоторой воображаемой очень большой системы (о которой в этой связи говорят как о *термостате*). Термостат предполагается находящимся в полном равновесии, причем таком, чтобы средняя энергия нашей системы (являющейся теперь незамкнутой подсистемой термостата) как раз совпадала с истинным значением энергии E_0. Тогда можно формально приписать нашей системе функцию распределения того же вида, что и для всякой ее подсистемы, и с помощью этого распределения определить ее статистический вес $\Delta\Gamma$, а с ним и энтропию, непосредственно по тем же формулам (7.3)–(7.12), которыми мы пользовались для подсистем. Ясно, что наличие термостата вообще не сказывается на статистических свойствах отдельных малых частей (подсистем) нашей системы, которые и без того незамкнуты и находятся в равновесии с остальными частями системы. Поэтому наличие термостата не изменит статистических весов $\Delta\Gamma_a$ этих частей, и определенный только что указанным способом статистический вес будет совпадать с прежним определением в виде произведения (7.13).

До сих пор мы предполагали, что замкнутая система находится в полном статистическом равновесии. Теперь следует обобщить сделанные определения на системы, находящиеся в произвольных макроскопических состояниях (неполных равновесиях).

Итак, предположим, что система находится в некотором неполном равновесии и будем рассматривать ее в течение промежутков времени Δt, малых по сравнению со временем релаксации полного равновесия. Тогда для определения энтропии надо поступить следующим образом. Разделим мысленно систему на части, настолько малые, что их собственные времена релаксации оказались бы малыми по сравнению с промежутками времени Δt (напомним, что времена релаксации, вообще говоря, уменьшаются с уменьшением размеров системы). Такие подсистемы можно считать находящимися в течение времени Δt в некоторых своих частных равновесиях, описывающихся определенными функциями распределения. Поэтому к ним можно применить прежнее определение статистических весов $\Delta\Gamma_a$ и, таким образом, вычислить их энтропии S_a. Статистический вес $\Delta\Gamma$ всей системы определяется затем как произведение (7.13) и, соответственно, энтропия S — как сумма энтропий S_a.

Подчеркнем, однако, что энтропия неравновесной системы, определенная таким образом как сумма энтропий ее частей (удовлетворяющих поставленному выше условию), не может быть теперь вычислена с помощью представления о термостате без разделения системы на части. В то же время это определение вполне однозначно в том смысле, что дальнейшее разделение подсистем на еще более мелкие части не изменит значения энтропии, поскольку каждая подсистема уже находится сама по себе в своем «полном» равновесии.

Следует в особенности обратить внимание на роль времени в определении энтропии. Энтропия есть величина, характеризующая средние свойства тела за некоторый отличный от нуля промежуток времени Δt. Задав Δt, мы должны для определения S мысленно разделить тело на части, настолько малые, чтобы их собственные времена релаксации были малы по сравнению с Δt. Поскольку в то же время эти части и сами должны быть макроскопическими, то ясно, что для слишком малых интервалов Δt понятие энтропии вообще теряет смысл; в частности, нельзя говорить о мгновенном ее значении.

Дав, таким образом, полное определение энтропии, обратимся теперь к выяснению важнейших свойств и основного физического смысла этой величины. Для этого надо привлечь микроканоническое распределение, согласно которому для описания статистических свойств замкнутой системы можно пользоваться функцией распределения вида (6.6)

$$dw = \text{const} \cdot \delta(E - E_0) \prod_a d\Gamma_a.$$

Здесь $d\Gamma_a$ можно понимать как дифференциал функции $\Gamma_a(E)$, представляющей собой число квантовых состояний подсистемы с энергиями, меньшими или равными E_a; перепишем dw в виде

$$dw = \text{const} \cdot \delta(E - E_0) \prod_a \frac{d\Gamma_a}{dE_a} dE_a. \tag{7.15}$$

Статистический вес $\Delta\Gamma_a$ по самому своему определению есть функция от средней энергии $\overline{E}_a$ подсистемы; то же относится и к $S_a = S_a(\overline{E}_a)$. Будем теперь формально рассматривать $\Delta\Gamma_a$ и S_a как функции истинного значения энергии E_a (те же функции, которыми они в действительности являются от $\overline{E}_a$). Тогда мы можем заменить в (7.15) производные $d\Gamma_a(E_a)/dE_a$ отношениями $\Delta\Gamma_a/\Delta E_a$, где $\Delta\Gamma_a$ — понимаемая в указанном смысле функция от E_a, а ΔE_a — соответствующий $\Delta\Gamma_a$ интервал

значений энергии (тоже функция от E_a). Наконец, заменив $\Delta\Gamma_a$ на $e^{S_a(E_a)}$, получим

$$dw = \text{const} \cdot \delta(E - E_0) e^S \prod_a \frac{dE_a}{\Delta E_a}, \tag{7.16}$$

где $S = \sum S_a(E_a)$ — энтропия всей замкнутой системы, понимаемая как функция точных значений энергий ее частей. Множитель e^S, в экспоненте которого стоит аддитивная величина, есть очень быстро меняющаяся функция энергий E_a. По сравнению с этой функцией зависимость от энергий величины $\prod \Delta E_a$ совершенно несущественна, и поэтому с очень большой точностью можно заменить (7.16) выражением

$$dw = \text{const} \cdot \delta(E - E_0) e^S \prod_a dE_a. \tag{7.17}$$

Но dw, выраженное в виде, пропорциональном произведению дифференциалов всех dE_a, есть не что иное, как вероятность всем подсистемам иметь энергии, лежащие в заданных интервалах между E_a и $E_a + dE_a$. Таким образом, мы видим, что эта вероятность определяется энтропией системы как функцией энергий подсистем; множитель $\delta(E - E_0)$ обеспечивает равенство суммы $E = \sum E_a$ заданному значению E_0 энергии системы. Это свойство энтропии, как мы увидим в дальнейшем, лежит в основе ее статистических применений.

Мы знаем, что наиболее вероятными значениями энергий E_a являются их средние значения $\overline{E}_a$. Это значит, что функция $S(E_1, E_2, \ldots)$ должна иметь при $E_a = \overline{E}_a$ максимально возможное (при заданном значении суммы $\sum E_a = E_0$) значение. Но $\overline{E}_a$ есть как раз те значения энергий подсистем, которые соответствуют полному статистическому равновесию системы. Таким образом, мы приходим к следующему важнейшему выводу: энтропия замкнутой системы в состоянии полного статистического равновесия имеет наибольшее возможное (при заданной энергии системы) значение.

Наконец, укажем еще одно интересное истолкование функции $S = S(E)$ — энтропии какой-либо подсистемы или замкнутой системы (в последнем случае предполагается, что система находится в полном равновесии, в результате чего ее энтропия может быть выражена как функция от одной лишь ее полной энергии). Статистический вес $\Delta\Gamma = e^{S(E)}$ по самому своему определению есть число уровней энергии, приходящихся на интервал ΔE, определенным образом характеризующий ширину распределения вероятностей по энергии. Разделив ΔE на $\Delta\Gamma$,

мы получим среднее расстояние между соседними уровнями в данном участке (участок вблизи значения E) энергетического спектра рассматриваемой системы. Обозначив это расстояние как $D(E)$, можем написать:

$$D(E) = \Delta E \cdot e^{-S(E)}. \tag{7.18}$$

Таким образом, функция $S(E)$ определяет густоту уровней энергетического спектра макроскопической системы. Ввиду аддитивности энтропии можно сказать, что средние расстояния между уровнями макроскопического тела экспоненциально убывают с увеличением его размеров (т. е. числа частиц в нем).

§ 8. Закон возрастания энтропии

Если замкнутая система не находится в состоянии статистического равновесия, то с течением времени ее макроскопическое состояние будет изменяться, пока система в конце концов не придет в состояние полного равновесия. Характеризуя каждое макроскопическое состояние системы распределением энергии между различными подсистемами, мы можем сказать, что ряд последовательно проходимых системой состояний соответствует все более вероятному распределению энергии. Это возрастание вероятности, вообще говоря, чрезвычайно велико в силу выясненного в предыдущем параграфе экспоненциального ее характера. Именно, мы видели, что вероятность определяется выражением e^S, в экспоненте которого стоит аддитивная величина — энтропия системы. Мы можем поэтому сказать, что процессы, протекающие в неравновесной замкнутой системе, идут таким образом, что система непрерывно переходит из состояний с меньшей в состояния с большей энтропией, пока, наконец, энтропия не достигнет наибольшего возможного значения, соответствующего полному статистическому равновесию.

Таким образом, если замкнутая система в некоторый момент времени находится в неравновесном макроскопическом состоянии, то наиболее вероятным следствием в последующие моменты времени будет монотонное возрастание энтропии системы. Это — так называемый *закон возрастания энтропии* или *второй закон термодинамики*. Он был открыт Клаузиусом (*R. Clausius*, 1865), а его статистическое обоснование было дано Больцманом (*L. Boltzmann*, 1870-е годы).

Говоря о «наиболее вероятном» следствии, надо иметь в виду, что в действительности вероятность перехода в состояния с большей энтропией настолько подавляюще велика по сравнению с вероятностью сколько-нибудь заметного ее умень-

шения, что последнее вообще фактически никогда не может наблюдаться в природе. Отвлекаясь от уменьшений энтропии, связанных с совершенно ничтожными флуктуациями, мы можем поэтому сформулировать закон возрастания энтропии следующим образом: если в некоторый момент времени энтропия замкнутой системы отлична от максимальной, то в последующие моменты энтропия не убывает — увеличивается или в предельном случае остается постоянной.

В том, что изложенные простые формулировки соответствуют реальной действительности, — нет никакого сомнения; они подтверждаются всеми нашими ежедневными наблюдениями. Однако при более внимательном рассмотрении вопроса о физической природе и происхождении этих закономерностей обнаруживаются существенные затруднения, в известной мере до настоящего времени еще не преодоленные.

Прежде всего, если мы попытаемся применить статистику к миру как целому, рассматриваемому как единая замкнутая система, то мы сразу же столкнемся с разительным противоречием между теорией и опытом. Согласно результатам статистики вселенная должна была бы находиться в состоянии полного статистического равновесия. Точнее, должна была бы находиться в равновесии любая сколь угодно большая, но конечная ее область, время релаксации которой во всяком случае конечно. Между тем ежедневный опыт убеждает нас в том, что свойства природы не имеют ничего общего со свойствами равновесной системы, а астрономические данные показывают, что то же самое относится и ко всей доступной нашему наблюдению колоссальной области вселенной.

Выход из создающегося таким образом противоречия следует искать в общей теории относительности. Дело в том, что при рассмотрении больших областей вселенной важную роль начинают играть существующие в них гравитационные поля. Как известно, последние представляют собой не что иное, как изменение пространственно-временной метрики. При изучении статистических свойств тел метрические свойства пространства-времени можно в известном смысле рассматривать как «внешние условия», в которых эти тела находятся. Но утверждение о том, что замкнутая система должна в течение достаточно длительного времени перейти в состояние равновесия, разумеется, относится лишь к системе, находящейся в стационарных внешних условиях. Между тем общее космологическое расширение вселенной означает, что ее метрика существенно зависит от времени, так что «внешние условия» отнюдь не являются в данном случае стационарными. При этом существенно, что гравитационное поле не может быть само включено в состав замкнутой

системы ввиду того, что при этом обратились бы в тождество законы сохранения, являющиеся, как мы видели, основой статистики. Благодаря этому в общей теории относительности мир как целое должен рассматриваться не как замкнутая система, а как система, находящаяся в переменном гравитационном поле; в связи с этим применение закона возрастания энтропии не приводит к выводу о необходимости статистического равновесия.

Таким образом, в изложенной части вопроса о мире как целом ясны физические корни кажущихся противоречий. Существуют, однако, еще и другие трудности в понимании физической природы закона возрастания энтропии.

Как известно, классическая механика сама по себе полностью симметрична по отношению к обоим направлениям времени. Уравнения механики остаются неизменными при замене времени t на $-t$, поэтому, если эти уравнения допускают какое-либо движение, то они же допускают и прямо противоположное, при котором механическая система проходит через те же самые конфигурации в обратном порядке. Естественно, что такая симметрия должна сохраниться и в основанной на классической механике статистике. Поэтому, если возможен какой-либо процесс, сопровождающийся возрастанием энтропии замкнутой макроскопической системы, то должен быть возможен и обратный процесс, при котором энтропия системы убывает. Приведенная выше формулировка закона возрастания энтропии сама по себе еще не противоречит этой симметрии, так как в ней идет речь лишь о наиболее вероятном следствии макроскопически описанного состояния. Другими словами, если дано некоторое неравновесное макроскопическое состояние, то закон возрастания энтропии утверждает лишь, что из всех микроскопических состояний, удовлетворяющих данному макроскопическому описанию, подавляющее большинство приведет в следующие моменты времени к возрастанию энтропии.

Противоречие возникает, однако, если обратить внимание на другую сторону этого вопроса. Формулируя закон возрастания энтропии, мы говорили о наиболее вероятном следствии заданного в некоторый момент времени макроскопического состояния. Но это состояние само должно было возникнуть из каких-то других состояний в результате происходящих в природе процессов. Симметрия по отношению к обоим направлениям времени означает, что во всяком произвольно выбранном в некоторый момент времени $t = t_0$ макроскопическом состоянии замкнутой системы можно утверждать не только, что подавляюще вероятным его следствием при $t > t_0$ будет увеличение энтропии, но и что подавляюще вероятно, что оно само возникло из состояний с большей энтропией; другими словами, подавляюще вероятно должно

быть наличие минимума у энтропии как функции времени в момент $t = t_0$, в который макроскопическое состояние выбирается нами произвольно [1]).

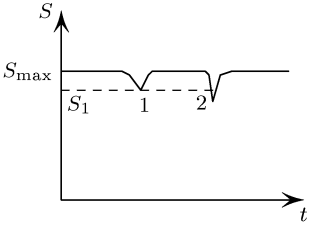


Рис. 1

Но такое утверждение, разумеется, ни в какой степени не эквивалентно закону возрастания энтропии, согласно которому во всех реально осуществляющихся в природе замкнутых системах энтропия никогда не убывает (отвлекаясь от совершенно ничтожных флуктуаций). Между тем именно эта общая формулировка закона возрастания энтропии полностью подтверждается всеми происходящими в природе явлениями. Подчеркнем, что она отнюдь не эквивалентна формулировке, данной в начале этого параграфа, как это могло бы показаться. Для того чтобы получить одну формулировку из другой, нужно было бы ввести понятие о наблюдателе, искусственно «изготовившем» в некоторый момент времени замкнутую систему, так, чтобы вопрос о ее предыдущем поведении вообще отпадал; такое связывание физических законов со свойствами наблюдателя, разумеется, совершенно недопустимо.

Вряд ли сформулированный таким образом закон возрастания энтропии вообще может быть выведен на основе классической механики. К тому же, ввиду инвариантности уравнений классической механики по отношению к изменению знака времени, речь могла бы идти лишь о выводе монотонного изменения энтропии. Для того чтобы получить закон ее монотонного возрастания, мы должны были бы определить направление времени как то, в котором происходит возрастание энтропии. При этом возникла бы еще проблема доказательства тождественности такого термодинамического определения с квантовомеханическим (см. ниже).

В квантовой механике положение существенно меняется. Как известно, основное уравнение квантовой механики — уравнение Шредингера — само по себе симметрично по отношению к

[1]) Для лучшего уяснения этой симметрии изобразим схематически кривую изменения энтропии системы, замкнутой в течение громадного промежутка времени (рис. 1). Пусть в такой системе наблюдается макроскопическое состояние с энтропией $S = S_1 < S_{\max}$, возникшее в результате некоторой (крайне маловероятной) большой флуктуации. Тогда можно утверждать, что с подавляющей вероятностью это будет точка типа 1 (в которой энтропия уже достигла минимума), а не типа 2, за которой энтропия еще будет продолжать убывать.

изменению знака времени (при условии одновременной замены, волновой функции Ψ на Ψ^*). Это значит, что если в некоторый момент времени $t = t_1$ волновая функция задана, $\Psi = \Psi(t_1)$, и, согласно уравнению Шредингера, в другой момент времени $t = t_2$ она должна стать равной $\Psi(t_2)$, то переход от $\Psi(t_1)$ к $\Psi(t_2)$ обратим; другими словами, если в начальный момент $t = t_1$ было бы $\Psi = \Psi^*(t_2)$, то в момент $t = t_2$ будет $\Psi = \Psi^*(t_1)$. Несмотря, однако, на эту симметрию, квантовая механика в действительности существенным образом содержит неэквивалентность обоих направлений времени. Эта неэквивалентность проявляется в связи с основным для квантовой механики процессом взаимодействия квантовомеханического объекта с системой, подчиняющейся с достаточной степенью точности классической механике. Именно, если с данным квантовым объектом последовательно происходят два процесса взаимодействия (назовем их A и B), то утверждение, что вероятность того или иного результата процесса B определяется результатом процесса A, может быть справедливо лишь в том случае, если процесс A имел место раньше процесса B (см. также III, § 7).

Таким образом, в квантовой механике имеется физическая неэквивалентность обоих направлений времени, и в принципе закон возрастания энтропии мог бы быть ее макроскопическим выражением. В таком случае должно было бы существовать содержащее квантовую постоянную $\hbar$ неравенство, обеспечивающее справедливость этого закона и выполняющееся в реальном мире. Однако до настоящего времени никому не удалось сколько-нибудь убедительным образом проследить такую связь и показать, что она действительно имеет место.

Вопрос о физических основаниях закона монотонного возрастания энтропии остается, таким образом, открытым. Не имеет ли его происхождение космологической природы и не связано ли оно с общей проблемой начальных условий в космологии? Играет ли, и какую, роль в этом вопросе нарушение временной симметрии в некоторых процессах слабых взаимодействий между элементарными частицами? Возможно, что на подобные вопросы будут получены ответы лишь в процессе дальнейшего синтеза физических теорий.

Резюмируя, еще раз повторим общую формулировку закона возрастания энтропии: во всех осуществляющихся в природе замкнутых системах энтропия никогда не убывает — она увеличивается или, в предельном случае, остается постоянной. Соответственно этим двум возможностям все происходящие с макроскопическими телами процессы принято делить на *необратимые* и *обратимые*. Под первыми подразумеваются процессы, сопровождающиеся возрастанием энтропии всей

замкнутой системы; процессы, которые бы являлись их повторениями в обратном порядке, не могут происходить, так как при этом энтропия должна была бы уменьшиться. Обратимыми же называются процессы, при которых энтропия замкнутой системы остается постоянной[1]) и которые, следовательно, могут происходить и в обратном направлении. Строго обратимый процесс представляет собой разумеется, идеальный предельный случай; реально происходящие в природе процессы могут быть обратимыми лишь с большей или меньшей степенью точности.

[1]) Подчеркнем, что энтропии отдельных частей системы при этом отнюдь не должны тоже оставаться постоянными.

ГЛАВА II

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ

§ 9. Температура

Физические величины, характеризующие макроскопические состояния тел, называют *термодинамическими*. Среди этих величин есть такие, которые наряду с термодинамическим имеют также и чисто механический смысл; таковы, например, энергия и объем. Существуют, однако, и другого рода величины, появляющиеся именно как результат чисто статистических закономерностей и вообще не имеющие смысла в применении к немакроскопическим системам; такова, например, энтропия.

В дальнейшем мы введем целый ряд соотношений между термодинамическими величинами, которые имеют место независимо от того, к каким именно конкретным телам эти величины относятся. Такие соотношения называют термодинамическими.

При использовании термодинамических величин обычно не представляют никакого интереса те ничтожные флуктуации, которые они испытывают. Соответственно этому мы и будем полностью пренебрегать этими флуктуациями, рассматривая термодинамические величины как меняющиеся лишь при изменении макроскопического состояния тела[1]).

Рассмотрим два тела, находящиеся в тепловом равновесии друг с другом, причем оба тела вместе составляют замкнутую систему. Тогда энтропия S этой системы имеет наибольшее возможное (при данной энергии E системы) значение. Энергия E есть сумма энергий E_1 и E_2 каждого из тел: $E = E_1 + E_2$. То же самое касается энтропии S системы, причем энтропия каждого из тел является функцией энергии этого же тела: $S = S_1(E_1) + S_2(E_2)$. Поскольку $E_2 = E - E_1$, где E — постоянная, то S есть в действительности функция одной независимой переменной, и необходимое условие максимума можно написать в виде

$$\frac{dS}{dE_1} = \frac{dS_1}{dE_1} + \frac{dS_2}{dE_2}\frac{dE_2}{dE_1} = \frac{dS_1}{dE_1} - \frac{dS_2}{dE_2} = 0,$$

[1]) Флуктуации же термодинамических величин будут рассмотрены в специально посвященной этому гл. XII.

откуда

$$\frac{dS_1}{dE_1} = \frac{dS_2}{dE_2}.$$

Этот вывод без труда обобщается на случай любого числа тел, находящихся в равновесии друг с другом.

Таким образом, если система находится в состоянии термодинамического равновесия, то производная энтропии по энергии для всех ее частей одинакова, т. е. постоянна вдоль всей системы. Величину, обратную производной энтропии тела S по его энергии E, называют его *абсолютной температурой*, или просто температурой T:

$$\frac{dS}{dE} = \frac{1}{T}. \tag{9.1}$$

Температуры тел, находящихся в равновесии друг с другом, следовательно, одинаковы: $T_1 = T_2$.

Как и энтропия, температура является, очевидно, величиной чисто статистического характера, имеющей смысл исключительно для макроскопических тел.

Рассмотрим, далее, два тела, составляющих вместе замкнутую систему, но не находящихся в равновесии друг с другом. Их температуры T_1 и T_2 различны. С течением времени между телами будет устанавливаться равновесие, причем их температуры будут постепенно выравниваться. Их общая энтропия $S = S_1 + S_2$ должна при этом возрастать, т. е. ее призводная по времени будет положительной:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dS_1}{dt} + \frac{dS_2}{dt} = \frac{dS_1}{dE_1}\frac{dE_1}{dt} + \frac{dS_2}{dE_2}\frac{dE_2}{dt} > 0.$$

Поскольку полная энергия сохраняется, то $\dfrac{dE_1}{dt} + \dfrac{dE_2}{dt} = 0$, так что

$$\frac{dS}{dt} = \left(\frac{dS_1}{dE_1} - \frac{dS_2}{dE_2}\right)\frac{dE_1}{dt} = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\frac{dE_1}{dt} > 0.$$

Пусть температура второго тела выше температуры первого ($T_2 > T_1$). С учетом положительности температуры (см. следующий параграф) имеем тогда $dE_1/dt > 0$ (соответственно $dE_2/dt < 0$). Другими словами, энергия второго тела уменьшается, а энергия первого увеличивается. Это свойство температуры можно сформулировать так: энергия переходит от тел с более высокой к телам с более низкой температурой.

Энтропия S есть безразмерная величина. Поэтому из определения (9.1) следует, что температура имеет размерность энергии и потому может измеряться в единицах энергии, например в эргах. Однако эрг оказывается в обычных условиях слишком

большой величиной и на практике принято измерять температуру в особых единицах, называемых *градусами Кельвина* или просто *градусами*. Переводной коэффициент между эргами и градусами, т. е. число эргов на градус, называется *постоянной Больцмана* и обозначается обычно буквой k, она равна[1])

$$k = 1,38 \cdot 10^{-16} \text{эрг/град}.$$

Мы условимся в дальнейшем во всех формулах подразумевать температуру, измеренной в энергетических единицах. Для перехода при численных расчетах к температуре, измеренной в градусах, достаточно просто заменить T на kT. Постоянное же использование множителя k, единственное назначение которого состоит в напоминании об условных единицах измерения температуры, лишь загромождало бы формулы.

Если пользоваться температурой в градусах, то во избежание появления постоянной k в общих термодинамических соотношениях принято вводить этот множитель также и в определение энтропии, написав

$$S = k \ln \Delta\Gamma \tag{9.2}$$

вместо (7.7). Тогда формула (9.1) определения температуры, а с нею и все общие термодинамические соотношения, получаемые ниже в этой главе, не изменятся при переходе к градусам.

Таким образом, правило перехода к градусам состоит в замене в формулах

$$T \to kT, \qquad S \to \frac{S}{k}. \tag{9.3}$$

§ 10. Макроскопическое движение

В отличие от микроскопического движения молекул, макроскопическим называют движение, в котором участвуют как целое отдельные макроскопические части тела. Рассмотрим вопрос о возможности макроскопического движения в состоянии термодинамического равновесия.

Разделим тело на большое число малых (но макроскопических) частей, и пусть M_a, E_a, $\mathbf{P}_a$ обозначают массу, энергию и импульс a-й части. Энтропия S_a каждой части есть функция ее внутренней энергии, т. е. разности между ее полной энергией E_a

[1]) Укажем для справок еще переводной коэффициент между градусами и электронвольтами:

$$1 \text{ эВ} = 11\,606 \text{ град}.$$

и кинетической энергией $P_a^2/2M_a$ ее макроскопического движения [1]). Поэтому полную энтропию тела можно написать в виде

$$S = \sum_a S_a\Big(E_a - \frac{P_a^2}{2M_a}\Big). \tag{10.1}$$

Будем предполагать тело замкнутым. Тогда наряду с энергией сохраняются полный импульс и полный момент импульса тела:

$$\sum_a \mathbf{P}_a = \text{const}, \quad \sum_a [\mathbf{r}_a \mathbf{P}_a] = \text{const} \tag{10.2}$$

($\mathbf{r}_a$ — радиусы-векторы частей тела). В состоянии равновесия полная энтропия S тела как функция импульсов $\mathbf{P}_a$ имеет максимум при дополнительных условиях (10.2). Следуя известному методу неопределенных множителей Лагранжа, найдем необходимые условия максимума, приравняв нулю производные по $\mathbf{P}_a$ от суммы

$$\sum_a \{S_a + \mathbf{a}\mathbf{P}_a + \mathbf{b}[\mathbf{r}_a \mathbf{P}_a]\}, \tag{10.3}$$

где $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$ — постоянные векторы. Дифференцирование S_a по $\mathbf{P}_a$ [2]) даст в силу определения температуры:

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{P}_a} S_a\Big(E_a - \frac{P_a^2}{2M_a}\Big) = -\frac{\mathbf{P}_a}{M_a T} = -\frac{\mathbf{v}_a}{T}$$

($\mathbf{v}_a = \mathbf{P}_a/M_a$ — скорость a-й части тела). Поэтому, дифференцируя (10.3), найдем: $-\mathbf{v}_a/T + \mathbf{a} + [\mathbf{b}\mathbf{r}_a] = 0$, или

$$\mathbf{v}_a = \mathbf{u} + [\mathbf{\Omega}\mathbf{r}_a], \tag{10.4}$$

где $\mathbf{u} = T\mathbf{a}$, $\mathbf{\Omega} = T\mathbf{b}$ — постоянные векторы.

Полученный результат имеет простой физический смысл. Если скорости всех частей тела определяются формулой (10.4) с одинаковыми для всех частей $\mathbf{u}$ и $\mathbf{\Omega}$, то это значит, что мы имеем дело с поступательным движением тела как целого с постоянной скоростью $\mathbf{u}$ и его вращением как целого с постоянной угловой скоростью $\mathbf{\Omega}$. Таким образом, мы приходим к существенному результату: в термодинамическом равновесии замкнутая система может совершать лишь равномерное поступательное и

[1]) Тот факт, что энтропия тела есть функция только от его внутренней энергии, следует непосредственно из принципа относительности Галилея; число квантовых состояний, а потому и статистический вес (логарифму которого равна энтропия) должны быть одинаковыми во всех инерциальных системах отсчета, в частности и в той, в которой тело покоится.

[2]) Производную по вектору надо понимать как вектор, составляющие которого равны производным по составляющим вектора, по которому производится дифференцирование.

вращательное движение как целое; никакие внутренние макроскопические движения в состоянии равновесия невозможны[1]).

В дальнейшем мы будем обычно рассматривать неподвижные тела; соответственно, энергия E будет представлять собой внутреннюю энергию тела.

До сих пор использовалось лишь необходимое условие максимальности энтропии как функции импульсов, но не достаточное условие, налагаемое на ее вторые производные. Легко видеть, что последнее приводит к весьма важному заключению о том, что температура может быть только положительной: $T > 0$[2]). Для этого нет даже необходимости фактически вычислять вторые производные, а достаточно произвести следующее рассуждение.

Рассмотрим неподвижное как целое замкнутое тело. Если бы температура была отрицательной, то энтропия возрастала бы при уменьшении своего аргумента. Ввиду стремления энтропии к возрастанию, тело стремилось бы самопроизвольно распасться на разлетающиеся (с суммарным импульсом $\sum \mathbf{P}_a = 0$) части так, чтобы аргумент каждой из S_a в сумме (10.1) принял по возможности малое значение. Другими словами, при $T < 0$ было бы вообще невозможно существование равновесных тел.

Отметим, однако, уже здесь следующее обстоятельство. Хотя температура тела или какой-либо его отдельной части никогда не может быть отрицательной, могут оказаться возможными такие неполные равновесия, при которых отрицательна температура, соответствующая определенной части степеней свободы тела (подробнее об этом см. § 73).

§ 11. Адиабатический процесс

Среди различного рода внешних воздействий, испытываемых телом, особую группу составляют воздействия, сводящиеся к изменению внешних условий, в которых это тело находится. Под внешними условиями мы понимаем в широком смысле различные внешние поля. Практически наиболее часто роль

[1]) Во избежание недоразумений отметим существующее исключение из этого правила: сверхтекучий жидкий гелий не может вращаться как целое. Это явление будет рассмотрено в томе IX этого курса; здесь укажем лишь, что проведенное доказательство в этом случае непригодно, так как распределение скоростей подчиняется дополнительному условию (потенциальности сверхтекучего движения), при котором и должен отыскиваться максимум энтропии.

[2]) Температура $T = 0$ (абсолютный нуль) равна по шкале Цельсия $-273{,}15°$C.

внешних условий играет внешне заданный объем тела. В известном смысле этот случай тоже можно рассматривать как особого рода внешнее поле, так как ограничивающие объем стенки эквивалентны по своему действию потенциальному барьеру, препятствующему выходу молекул тела наружу.

Если тело не подвергается никаким другим воздействиям, кроме изменения внешних условий, то говорят, что тело *теплоизолировано*. Подчеркнем, что хотя теплоизолированное тело и не взаимодействует непосредственно с какими-либо другими телами, оно, вообще говоря, не является замкнутым, и его энергия может со временем меняться.

С чисто механической точки зрения теплоизолированное тело отличается от замкнутого лишь тем, что благодаря наличию переменного внешнего поля его функция Гамильтона (энергия) зависит явно от времени: $E = E(p, q, t)$. Если бы тело взаимодействовало также и непосредственно с другими телами, то оно само по себе вовсе не имело бы функции Гамильтона, так как взаимодействие зависело бы не только от координат молекул данного тела, но и от координат молекул других тел.

Это обстоятельство приводит к тому, что закон возрастания энтропии оказывается справедливым не только для замкнутых систем, но и для теплоизолированных тел. Действительно, мы рассматриваем здесь внешнее поле как полностью заданную функцию координат и времени, пренебрегая, в частности, обратным действием самого тела на поле. Другими словами, поле является здесь чисто механическим, а не статистическим объектом, и в этом смысле можно сказать, что его энтропия равна нулю. Отсюда и вытекает сделанное выше утверждение.

Предположим, что тело теплоизолировано и что внешние условия, в которых находится тело, меняются достаточно медленно. Такой процесс носит название *адиабатического*. Покажем, что при адиабатическом процессе энтропия тела остается неизменной, т. е. процесс обратим.

Будем характеризовать внешние условия некоторыми параметрами, являющимися заданными функциями времени. Пусть, например, имеется всего один такой параметр, который обозначим буквой λ. Производная энтропии по времени dS/dt будет как-то зависеть от скорости $d\lambda/dt$ изменения параметра λ. Поскольку $d\lambda/dt$ мало, можно разложить dS/dt в ряд по степеням $d\lambda/dt$. Нулевой член этого разложения, не содержащий $d\lambda/dt$, исчезает, так как при $d\lambda/dt = 0$ должно быть и $dS/dt = 0$, поскольку энтропия замкнутой системы, находящейся в термодинамическом равновесии, при постоянных внешних условиях должна оставаться неизменной. Но и член первого порядка,

пропорциональный $d\lambda/dt$, должен обращаться в нуль. В самом деле, этот член меняет свой знак при изменении знака $d\lambda/dt$, между тем как, согласно закону возрастания энтропии, dS/dt всегда положительно. Отсюда следует, что разложение dS/dt начинается с члена второго порядка, т. е. при малых $d\lambda/dt$ имеем

$$\frac{dS}{dt} = A\left(\frac{d\lambda}{dt}\right)^2,$$

откуда

$$\frac{dS}{d\lambda} = A\frac{d\lambda}{dt}.$$

Следовательно, когда $d\lambda/dt$ стремится к нулю, обращается в нуль и $dS/d\lambda$, что доказывает обратимость адиабатического процесса.

Подчеркнем, что хотя адиабатический процесс обратим, отнюдь не всякий обратимый процесс адиабатичен. Условие обратимости процесса требует лишь постоянства полной энтропии всей замкнутой системы, а энтропии ее отдельных частей могут как возрастать, так и убывать. При адиабатическом же процессе выполняется более сильное условие — остается постоянной также и энтропия данного тела, которое само по себе составляет лишь часть замкнутой системы.

Выше мы определили адиабатический процесс как достаточно медленный. Точнее, внешние условия должны меняться настолько медленно, чтобы в каждый момент времени можно было считать тело находящимся в состоянии равновесия, соответствующего имеющимся в этот момент внешним условиям. Другими словами, процесс должен быть медленным по сравнению с процессами установления равновесия в данном теле[1]).

Выведем формулу, которая позволяет вычислять чисто термодинамическим путем различные средние значения. Для этого предположим, что тело совершает адиабатический процесс, и

[1]) Фактически это условие может оказаться очень слабым, так что «медленный» адиабатический процесс может практически быть довольно «быстрым». Так, например, при расширении газа (скажем, в цилиндре с выдвигающимся поршнем) скорость поршня должна быть малой лишь по сравнению со скоростью звука в газе, т. е. практически может быть очень большой.

В общих курсах физики адиабитическое расширение (или сжатие) часто определяется как «достаточно быстрое». При этом имеется в виду другая сторона вопроса — процесс должен произойти настолько быстро, чтобы за это время тело не успело вступить в теплообмен с окружающей средой. Таким образом, имеется в виду условие, которое должно практически обеспечить теплоизолированность тела, а условие медленности по сравнению с процессами установления равновесия молчаливо подразумевается выполненным.

определим производную dE/dt от его энергии по времени. По определению термодинамическая энергия $E = \overline{E(p,q;\lambda)}$, где $E(p,q;\lambda)$ — функция Гамильтона тела, зависящая от λ как от параметра. Как известно из механики (см. I, § 40), полная производная по времени от функции Гамильтона равна ее частной производной по времени:

$$\frac{dE(p,q;\lambda)}{dt} = \frac{\partial E(p,q;\lambda)}{\partial t}.$$

В данном случае $E(p,q;\lambda)$ зависит явно от времени посредством $\lambda(t)$, поэтому можно написать:

$$\frac{dE(p,q;\lambda)}{dt} = \frac{\partial E(p,q;\lambda)}{\partial \lambda}\frac{d\lambda}{dt}.$$

Поскольку операция усреднения по статистическому распределению и операция дифференцирования по времени могут, очевидно, производиться в произвольном порядке, имеем

$$\frac{dE}{dt} = \overline{\frac{dE(p,q;\lambda)}{dt}} = \overline{\frac{\partial E(p,q;\lambda)}{\partial \lambda}}\frac{d\lambda}{dt} \tag{11.1}$$

(производная $d\lambda/dt$ — есть заданная функция времени и может быть вынесена из-под знака среднего).

Очень существенно, что благодаря адиабатичности процесса стоящее в (11.1) среднее значение производной $\dfrac{\partial E(p,q;\lambda)}{\partial \lambda}$ может пониматься как среднее по статистическому распределению, соответствующему равновесию при данном значении параметра λ, т. е. при имеющихся в данный момент времени внешних условиях.

Производную dE/dt можно написать и в другом виде, рассматривая термодинамическую величину E как функцию от энтропии тела S и внешних параметров λ. Поскольку при адиабатическом процессе энтропия S остается постоянной, то имеем

$$\frac{dE}{dt} = \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda}\right)_S \frac{d\lambda}{dt}, \tag{11.2}$$

где буква под скобками показывает, что производная берется при постоянном S.

Сравнивая (11.1) с (11.2), находим

$$\overline{\frac{\partial E(p,q;\lambda)}{\partial \lambda}} = \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda}\right)_S. \tag{11.3}$$

Это и есть искомая формула. Она позволяет вычислять термодинамическим путем средние (по равновесному статистическому распределению) значения величин вида $\dfrac{\partial E(p,q;\lambda)}{\partial \lambda}$. С такими

величинами сплошь и рядом приходится иметь дело при изучении свойств макроскопических тел, в связи с чем формула (11.3) играет в статистике весьма важную роль. Сюда относится вычисление различных сил, действующих на тело (причем параметрами λ являются координаты той или иной части тела; см. в следующем параграфе о давлении), вычисление магнитного или электрического момента тел (причем параметрами λ являются напряженности магнитного или электрического поля) и т. п.

Все рассуждения, которые мы провели здесь для классической механики, полностью переносятся и в квантовую теорию, только вместо энергии $E(p, q; \lambda)$ надо везде говорить о гамильтониане $\widehat{H}$. Формула(11.3) примет при этом вид

$$\overline{\frac{\partial \widehat{H}}{\partial \lambda}} = \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda}\right)_S, \tag{11.4}$$

где черта означает полное статистическое усреднение, автоматически включающее в себя квантовомеханическое усреднение.

§ 12. Давление

Энергия тела E, как термодинамическая величина, обладает свойством аддитивности: энергия тела равна сумме энергий отдельных (макроскопических) его частей[1]). Тем же свойством обладает и другая основная термодинамическая величина — энтропия.

Аддитивность энергии и энтропии приводит к следующему важному результату. Если тело находится в тепловом равновесии, то можно утверждать, что его энтропия при заданном значении энергии (или энергия при заданной энтропии) зависит только от *объема* тела, но не от его формы[2]). Действительно, изменение формы тела можно представить как перестановку отдельных его частей, отчего энтропия и энергия, будучи

[1]) Постольку, поскольку мы пренебрегаем энергией взаимодействия этих частей; этого нельзя делать, если нас интересуют как раз те явления, которые связаны с наличием поверхностей раздела между различными телами (изучению этих явлений посвящена гл. XV).

[2]) Эти утверждения фактически применимы к жидкостям и газам, но не к твердым телам. Изменение формы (деформирование) твердого тела требует затраты некоторой работы, т. е. энергия тела при этом меняется. Это обстоятельство связано с тем, что деформированное состояние твердого тела является, строго говоря, неполным термодинамическим равновесием (но время релаксации для установления полного равновесия настолько велико, что во многих отношениях деформированное тело ведет себя как равновесное).

величинами аддитивными, не изменяются. При этом, конечно, предполагается, что тело не находится во внешнем силовом поле, так что перемещение частей тела в пространстве не связано с изменением их энергии.

Таким образом, макроскопическое состояние находящегося в равновесии неподвижного тела полностью определяется всего двумя величинами, например объемом и энергией. Все остальные термодинамические величины могут быть выражены как функции этих двух. Разумеется, в силу такой взаимной зависимости различных термодинамических величин в качестве независимых переменных можно пользоваться и любой другой их парой.

Найдем теперь силу, с которой тело действует на границу своего объема. Согласно известным формулам механики сила, действующая на некоторый элемент поверхности $d\mathbf{s}$, равна

$$\mathbf{F} = -\frac{\partial E(p,q;\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}},$$

где $E(p,q;\mathbf{r})$ — энергия тела как функция координат и импульсов его частиц, а также радиуса-вектора данного элемента поверхности, играющего в данном случае роль внешнего параметра. Усредняя это равенство и воспользовавшись формулой (11.3), получим

$$\overline{\mathbf{F}} = -\overline{\frac{\partial E(p,q;\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}}} = -\left(\frac{\partial E}{\partial \mathbf{r}}\right)_S = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S \frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}},$$

где V — объем. Так как изменение объема равно $d\mathbf{s}\, d\mathbf{r}$, где $d\mathbf{s}$ — элемент поверхности, то $\partial V/\partial \mathbf{r} = d\mathbf{s}$ и потому

$$\overline{\mathbf{F}} = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S d\mathbf{s}.$$

Отсюда видно, что средняя сила, действующая на элемент поверхности, направлена по нормали к этому элементу и пропорциональна его площади (*закон Паскаля*). Абсолютная величина силы, действующей на единицу площади поверхности, равна

$$P = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S. \tag{12.1}$$

Эта величина называется *давлением*.

При определении температуры формулой (9.1) речь шла по существу о теле, непосредственно не соприкасающемся ни с какими другими телами и, в частности, не окруженном никакой внешней средой. В этих условиях можно было говорить об изменении энергии и энтропии тела, не уточняя характера процесса. В общем же случае тела, находящегося во внешней среде

(или окруженного стенками сосуда), формула (9.1) должна быть уточнена. Действительно, если в ходе процесса меняется объем данного тела, то это неизбежно отразится и на состоянии соприкасающихся с ним тел, и для определения температуры надо было бы рассматривать одновременно все соприкасающиеся тела (например, тело вместе с сосудом, в который оно заключено). Если же мы хотим определить температуру по термодинамическим величинам одного только данного тела, то надо считать объем этого тела неизменным. Другими словами, температура определится как производная от энергии тела по его энтропии, взятая при постоянном объеме

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V. \tag{12.2}$$

Равенства (12.1), (12.2) могут быть записаны вместе в виде следующего соотношения между дифференциалами:

$$dE = T\,dS - P\,dV. \tag{12.3}$$

Это — одно из важнейших термодинамических соотношений.

Давления находящихся друг с другом в равновесии тел равны друг другу. Это следует уже непосредственно из того, что тепловое равновесие во всяком случае предполагает наличие механического равновесия; иначе говоря, силы, с которыми действуют друг на друга любые два из этих тел (по поверхности их соприкосновения), должны взаимно компенсироваться, т. е. быть равными по абсолютной величине и противоположными по направлению.

Равенство давлений при равновесии можно вывести также и из условия максимума энтропии, подобно тому как мы доказали в § 9 равенство температур. Для этого рассмотрим две соприкасающиеся части находящейся в равновесии замкнутой системы. Одним из необходимых условий максимальности энтропии является условие максимальности по отношению к изменению объемов V_1 и V_2 этих двух частей при неизменных состояниях остальных частей; последнее означает, в частности, что остается неизменной и сумма V_1+V_2. Если S_1, S_2 — энтропии обеих частей, то имеем

$$\frac{\partial S}{\partial V_1} = \frac{\partial S_1}{\partial V_1} + \frac{\partial S_2}{\partial V_2}\frac{\partial V_2}{\partial V_1} = \frac{\partial S_1}{\partial V_1} - \frac{\partial S_2}{\partial V_2} = 0.$$

Но из соотношения(12.3), переписанного в виде

$$dS = \frac{1}{T}dE + \frac{P}{T}dV,$$

видно, что $\partial S/\partial V = P/T$, так что $P_1/T_1 = P_2/T_2$. Так как температуры T_1 и T_2 при равновесии одинаковы, то мы получаем отсюда искомое равенство давлений: $P_1 = P_2$.

Следует иметь в виду, что при установлении теплового равновесия равенство давлений (т. е. механическое равновесие) устанавливается гораздо быстрее, чем равенство температур; поэтому часто встречаются случаи, когда давление вдоль тела постоянно, хотя температура и не постоянна. Дело в том, что непостоянство давления связано с наличием некомпенсированных сил, приводящих к появлению макроскопического движения, выравнивающего давление гораздо быстрее, чем происходит выравнивание температур, которое не связано с макроскопическим движением.

Легко видеть, что во всяком равновесном состоянии давление тела должно быть положительным. Действительно, при $P > 0$ имеем $(\partial S/\partial V)_E > 0$, и энтропия могла бы увеличиться лишь при расширении тела, чему, однако, мешают окружающие его тела. Напротив, при $P < 0$ было бы $(\partial S/\partial V)_E < 0$, и тело стремилось бы самопроизвольно сжиматься, поскольку это сопровождалось бы возрастанием энтропии.

Имеется, однако, существенное различие между требованиями положительности температуры и положительности давления. Тела с отрицательной температурой были бы совершенно неустойчивы и вообще не могут существовать в природе. Состояния же (неравновесные) с отрицательным давлением могут осуществляться в природе, обладая ограниченной устойчивостью. Дело в том, что самопроизвольное сжатие тела связано с его «отрывом» от стенок сосуда или с образованием полостей внутри него, т. е. с образованием новой поверхности; это обстоятельство и приводит к возможности осуществления отрицательных давлений в так называемых метастабильных состояниях [1]).

§ 13. Работа и количество тепла

Приложенные к телу внешние силы могут производить над ним *работу*, которая определяется по общим правилам механики произведениями этих сил на вызываемые ими перемещения. Эта работа может тратиться на приведение тела в состояние макроскопического движения (вообще на изменение его кинетической энергии), на перемещение тела во внешнем поле (например, на поднятие его в поле тяжести). Нас, однако, будет больше всего интересовать случай, когда в результате произведенной над телом работы меняется его объем (т. е. внешние силы производят сжатие тела, оставляя его как целое неподвижным).

[1]) Об определении метастабильных состояний см. § 21; об отрицательных давлениях см. также второе примеч. на с. 299.

Условимся везде в дальнейшем считать положительной работу R, производимую внешними силами над данным телом. Отрицательная же работа, $R < 0$, будет соответственно означать, что данное тело само производит работу (равную $|R|$) над какими-либо внешними объектами (например, при своем расширении).

Имея в виду, что сила, действующая на единицу площади поверхности тела, есть давление и что произведение площади элемента поверхности на его перемещение есть описываемый этим элементом объем, найдем, что работа, произведенная над телом при изменении его объема (отнесенная к единице времени), есть

$$\frac{dR}{dt} = -P\frac{dV}{dt} \tag{13.1}$$

(при сжатии тела $dV/dt < 0$, так что $dR/dt > 0$). Эта формула применима как к обратимым, так и к необратимым процессам; при этом требуется соблюдение лишь одного условия — в течение всего процесса тело должно находиться в состоянии механического равновесия, т. е. в каждый момент времени давление должно быть постоянным вдоль всего тела.

Если тело теплоизолировано, то все изменение его энергии связано с производимой над ним работой. В общем же случае нетеплоизолированного тела, помимо работы, тело получает (или отдает) энергию и путем непосредственной передачи от других соприкасающихся с ним тел. Эта часть изменения энергии называется количеством полученного (или отданного) телом *тепла* Q. Таким образом, изменение энергии тела (в единицу времени) можно написать в виде

$$\frac{dE}{dt} = \frac{dR}{dt} + \frac{dQ}{dt}. \tag{13.2}$$

Подобно работе, условимся считать положительным тепло, получаемое телом от посторонних источников.

Под энергией E в (13.2) надо, вообще говоря, понимать полную энергию тела, включающую кинетическую энергию макроскопического движения. Мы, однако, будем обычно рассматривать работу, связанную с изменением объема неподвижного тела; в таком случае энергия сводится к внутренней энергии тела.

В условиях, когда работа определяется формулой (13.1), имеем для количества тепла

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{dE}{dt} + P\frac{dV}{dt}. \tag{13.3}$$

Предположим, что в течение всего процесса тело можно считать находящимся в каждый данный момент времени в состоянии теплового равновесия, соответствующем значениям энергии

и объема тела в этот момент (подчеркнем, что это не означает, что процесс обязательно должен быть обратимым, так как тело может не находиться в равновесии с окружающими телами). Тогда можно написать на основании соотношения (12.3), определяющего дифференциал функции $E(S,V)$ — энергии тела в равновесном состоянии:

$$\frac{dE}{dt} = T\frac{dS}{dt} - P\frac{dV}{dt}.$$

Сравнивая с (13.3), находим для количества тепла

$$\frac{dQ}{dt} = T\frac{dS}{dt}. \tag{13.4}$$

Работа dR и количество тепла dQ, получаемые телом при бесконечно малом изменении его состояния, не представляют собой полных дифференциалов каких-либо величин[1]). Только сумма $dQ + dR$, т. е. изменение энергии dE, есть полный дифференциал. Поэтому можно говорить об энергии в данном состоянии, но нельзя говорить, например, о количестве тепла, которым обладает в данном состоянии тело. Другими словами, энергию тела нельзя делить на тепловую и механическую. Такое деление возможно лишь когда речь идет об изменении энергии. Изменение энергии при переходе тела из одного состояния в другое можно разделить на количество тепла, полученное (или отданное) телом, и работу, произведенную над ним (или произведенную им самим над другими телами). Это разделение не определяется однозначно начальным и конечным состояниями тела, а зависит от характера самого процесса. Другими словами, работа и количество тепла являются функциями процесса, происходящего с телом, а не только начального и конечного состояний тела. Это особенно наглядно проявляется в случае, когда с телом происходит круговой процесс, начинающийся и кончающийся в одном и том же состоянии. Действительно, при этом изменение энергии равно нулю, в то время как тело может получить (или отдать) некоторое количество тепла (или работы). Математически это выражается в том, что интеграл по замкнутому контуру от полного дифференциала dE равен нулю, а интеграл от dQ или dR, не являющихся полными дифференциалами, отличен от нуля.

Количество тепла, при получении которого температура тела повышается на единицу температуры, носит название *теплоемкости*. Очевидно, что теплоемкость тела зависит от того, в

[1]) В этом смысле обозначения dR и dQ не вполне точны, и поэтому мы избегаем ими пользоваться.

каких условиях происходит его нагревание. Обычно различают теплоемкость C_v при постоянном объеме и теплоемкость C_p при постоянном давлении. Очевидно, что

$$C_v = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V, \tag{13.5}$$

$$C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P. \tag{13.6}$$

Остановимся на тех случаях, когда формула (13.4) для количества тепла неприменима и в то же время оказывается возможным установить для этой величины некоторые неравенства. Существуют процессы, при которых тело не находится в тепловом равновесии, хотя температура (и давление) постоянна вдоль тела. Таковы, например, химические реакции в однородной смеси реагирующих друг с другом веществ. Благодаря наличию в самом теле необратимого процесса (химической реакции) энтропия тела возрастает также и независимо от получаемого им тепла, так что можно утверждать, что будет справедливо неравенство

$$\frac{dQ}{dt} < T\frac{dS}{dt}. \tag{13.7}$$

Другой случай, когда может быть написано аналогичное неравенство, представляет необратимый процесс, в результате которого тело переходит из одного равновесного состояния в другое равновесное же состояние, близкое к исходному, но в течение процесса тело не находится в равновесии[1]). Тогда между количеством тепла δQ, полученного телом в течение этого процесса, и изменением его энтропии δS имеется неравенство

$$\delta Q < T\delta S. \tag{13.8}$$

§ 14. Тепловая функция

Если при процессе остается постоянным объем тела, то $dQ = dE$, т. е. количество получаемого телом тепла равно изменению его энергии. Если же процесс происходит при постоянном давлении, то количество тепла может быть определено выражением в виде дифференциала

$$dQ = d(E + PV) = dW \tag{14.1}$$

некоторой величины

$$W = E + PV, \tag{14.2}$$

[1]) Примером является так называемый процесс Джоуля–Томсона (см. § 18) с небольшим изменением давления.

которая носит название *тепловой функции* тела[1]). Изменение тепловой функции при процессах, происходящих при постоянном давлении, равно, следовательно, количеству тепла, полученного этим телом.

Легко найти, чему равен полный дифференциал тепловой функции. Подставляя $dE = TdS - PdV$ в $dW + P\,dV + V\,dP$, находим

$$dW = T\,dS + V\,dP. \tag{14.3}$$

Отсюда вытекает, что

$$T = \left(\frac{\partial W}{\partial S}\right)_P, \qquad V = \left(\frac{\partial W}{\partial P}\right)_S. \tag{14.4}$$

Если тело теплоизолировано (напомним, что это вовсе не означает, что оно замкнуто), то $dQ = 0$, и из (14.1) следует, что при процессах, происходящих с теплоизолированным телом при постоянном давлении,

$$W = \text{const}, \tag{14.5}$$

т. е. сохраняется его тепловая функция.

Теплоемкость C_v можно на основании соотношения $dE = T\,dS - P\,dV$ написать в виде

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V. \tag{14.6}$$

Для теплоемкости C_p имеем аналогично

$$C_p = \left(\frac{\partial W}{\partial T}\right)_P. \tag{14.7}$$

Мы видим, что при постоянном давлении тепловая функция обладает свойствами, аналогичными тем, которые имеет энергия при постоянном объеме.

§ 15. Свободная энергия и термодинамический потенциал

Работу, произведенную над телом при бесконечно малом изотермическом обратимом изменении его состояния, можно написать в виде дифференциала некоторой величины

$$dR - dQ - T\,dS = d(E - TS)$$

или

$$dR = dF, \tag{15.1}$$

[1]) Ее называют также *энтальпией* или *теплосодержанием*.

где

$$F = E - TS \tag{15.2}$$

есть новая функция состояния тела, называемая его *свободной энергией*. Таким образом, работа, производимая над телом при обратимом изотермическом процессе, равна изменению его свободной энергии.

Найдем дифференциал свободной энергии. Подставляя $dE = T\,dS - P\,dV$ в $dF - T\,dS - S\,dT$, получим

$$dF = -S\,dT - P\,dV. \tag{15.3}$$

Отсюда следуют очевидные равенства:

$$S = -\Big(\frac{\partial F}{\partial T}\Big)_V, \qquad P = -\Big(\frac{\partial F}{\partial V}\Big)_T. \tag{15.4}$$

Пользуясь соотношением $E = F + TS$, можно выразить энергию через свободную энергию в виде

$$E = F - T\Big(\frac{\partial F}{\partial T}\Big)_V = -T^2\Big(\frac{\partial}{\partial T}\frac{F}{T}\Big)_V. \tag{15.5}$$

Формулы (12.1), (12.2), (14.4), (15.4) показывают, что, зная какую-либо из величин E, W или F (как функцию соответствующих двух переменных) и составляя ее частные производные, можно определить все остальные термодинамические величины. По этой причине величины E, W, F называют вообще *термодинамическими потенциалами* (по аналогии с механическим потенциалом) или характеристическими функциями: энергию E — по отношению к переменным S, V, тепловую функцию W — по отношению к S, P, свободную энергию F — по отношению к V, T.

У нас не хватает еще термодинамического потенциала по отношению к переменным P, T. Для его получения подставляем в (15.3) $P\,dV = d(PV) - V\,dP$ и, перенося $d(PV)$ в левую часть равенства, получаем

$$d\Phi = -S\,dT + V\,dP, \tag{15.6}$$

где введена новая величина

$$\Phi = E - TS + PV = F + PV = W - TS, \tag{15.7}$$

называемая *термодинамическим потенциалом* (в узком смысле слова)[1]).

[1]) В иностранной литературе величины F и Φ часто называют также соответственно свободной энергией Гельмгольца и свободной энергией Гиббса.

Из (15.6) имеем очевидные равенства

$$S = -\Big(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\Big)_P, \qquad V = \Big(\frac{\partial\Phi}{\partial P}\Big)_T. \tag{15.8}$$

Тепловая функция выражается через Φ аналогично тому, как E выражается через F:

$$W = \Phi - T\Big(\frac{\partial\Phi}{\partial T}\Big)_P - T^2\Big(\frac{\partial}{\partial T}\frac{\Phi}{T}\Big)_P. \tag{15.9}$$

Если помимо объема, существуют еще и другие параметры λ_i, определяющие состояние системы, то выражение для дифференциала энергии должно быть дополнено членами, пропорциональными дифференциалам $d\lambda_i$:

$$dE = T\,dS - P\,dV + \sum_i \Lambda_i\,d\lambda_i, \tag{15.10}$$

где Λ_i — некоторые функции состояния тела. Поскольку преобразование к другим потенциалам не затрагивает переменных λ_i, то ясно, что такие же члены добавятся в дифференциалах F, Φ, W:

$$dF = -S\,dT - P\,dV + \sum_i \Lambda_i\,d\lambda_i,$$

и т. д. Поэтому величины Λ_i можно получить дифференцированием по λ_i любого из потенциалов (при этом надо помнить, какие другие переменные считаются при дифференцировании постоянными). Вспоминая также формулу (11.3), можно написать аналогичное соотношение

$$\overline{\frac{\partial E(p,q;\lambda)}{\partial\lambda}} = \Big(\frac{\partial F}{\partial\lambda}\Big)_{T,V}, \tag{15.11}$$

выражающее среднее значение призводной от гамильтоновой функции тела по какому-либо параметру через производную по тому же параметру от свободной энергии (аналогично — через производные от Φ или W).

Отметим следующее обстоятельство. Если значения параметров λ_i немного изменятся, то величины E, F, W, Φ также испытают небольшие изменения. Очевидно, что их изменения будут равны друг другу, если каждое из них рассматривать при соответствующей паре постоянных величин:

$$(\delta E)_{S,V} = (\delta F)_{T,V} = (\delta W)_{S,P} = (\delta\Phi)_{T,P}. \tag{15.12}$$

Это утверждение, которое назовем *теоремой о малых добавках*, будет в дальнейшем неоднократно использовано.

Свободная энергия и термодинамический потенциал обладают важным свойством, определяющим направления их изменения при различных необратимых процессах. Исходим из неравенства (13.7); подставляя в него dQ/dt из (13.3), получим

$$dE/dt + P\,dV/dt < T\,dS/dt. \tag{15.13}$$

Предположим, что процесс происходит изотермически и при постоянном объеме ($T = \text{const}$, $V = \text{const}$). Тогда это неравенство можно написать в виде

$$d(E - TS)/dt/dt < 0. \tag{15.14}$$

Таким образом, необратимые процессы, происходящие при постоянных температуре и объеме, сопровождаются уменьшением свободной энергии тела.

Аналогично при $P = \text{const}$ и $T = \text{const}$ неравенство (15.13) приобретает вид

$$d\Phi/dt < 0, \tag{15.15}$$

т. е. необратимые процессы, происходящие при постоянных температуре и давлении, сопровождаются уменьшением термодинамического потенциала[1]).

Соответственно в состоянии теплового равновесия свободная энергия и термодинамический потенциал тела минимальны — первая по отношению ко всем изменениям состояния при постоянных T и V, а второй — по отношению к изменениям состояния при постоянных T и P.

З а д а ч а

Каким образом можно вычислить среднюю кинетическую энергию частиц тела, зная формулу для его свободной энергии?

Р е ш е н и е. Функция Гамильтона (или оператор Гамильтона в квантовом случае) может быть написана в виде $E(p, q) = U(q) + K(p)$, где $U(q)$ — потенциальная энергия взаимодействия частиц тела, $K(p)$ — их кинетическая энергия. Последняя есть квадратичная функция импульсов, обратно пропорциональная массе m частиц (для тела, состоящего из одинаковых частиц). Поэтому можно написать, рассматривая m как параметр:

$$\frac{E(p, q; m)}{\partial m} = -\frac{1}{m}K(p).$$

Таким образом, применяя формулу (15.11), получим среднюю кинетическую энергию

$$K = \overline{K(p)} = -m(\partial F/\partial m)_{T,V}.$$

[1]) Напомним, что в обоих случаях речь идет о процессах (например, химических реакциях), при которых тело не находится в равновесии, так что его состояние не определяется однозначно температурой и объемом (или давлением).

§ 16. Соотношения между производными термодинамических величин

Наиболее употребительны и удобны на практике пары термодинамических переменных T, V и T, P. В связи с этим возникает необходимость в преобразовании различных производных термодинамических величин друг по другу к другим переменным — как зависимым, так и независимым.

Если в качестве независимых переменных используются V и T, то результаты преобразования удобно выражать через давление P и теплоемкость C_v (как функции V и T). Уравнение, связывающее давление, объем и температуру, называют *уравнением состояния* данного тела. Таким образом, формулы, о которых здесь идет речь, должны дать возможность вычислять различные производные термодинамических величин по уравнению состояния и теплоемкости C_v.

Аналогично, при выборе P и T в качестве основных переменных результаты преобразования следует выражать через V и C_p (как функции P и T).

Следует при этом иметь в виду, что зависимость C_v от V или C_p от P (но не от температуры) сама может быть определена по уравнению состояния. Действительно, легко видеть, что производная $(\partial C_v/\partial V)_T$ может быть преобразована к виду, в котором она определится по функции $P(V,T)$. Воспользовавшись тем, что $S=-(\partial F/\partial T)_V$, имеем

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T = T\frac{\partial^2 S}{\partial V\,\partial T} - T\frac{\partial^3 F}{\partial V\,\partial T^2} = -T\frac{\partial^2}{\partial T^2}\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T,$$

и, поскольку $(\partial F/\partial V)_T=-P$, получим искомую формулу

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V. \tag{16.1}$$

Аналогичным образом найдем формулу

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial P}\right)_T - T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P \tag{16.2}$$

(при преобразовании надо воспользоваться формулами (15.8)).

Покажем, каким образом можно преобразовать некоторые из наиболее часто встречающихся термодинамических производных.

Производные от энтропии по объему или давлению могут быть вычислены по уравнению состояния с помощью следующих

формул, являющихся непосредственным следствием выражений для дифференциалов термодинамических величин.

Имеем

$$\Big(\frac{\partial S}{\partial V}\Big)_T = -\frac{\partial}{\partial V}\Big(\frac{\partial F}{\partial T}\Big)_V = -\frac{\partial}{\partial T}\Big(\frac{\partial F}{\partial V}\Big)_T,$$

или

$$\Big(\frac{\partial S}{\partial V}\Big)_T = \Big(\frac{\partial P}{\partial T}\Big)_V. \tag{16.3}$$

Аналогичным образом

$$\Big(\frac{\partial S}{\partial P}\Big)_T = -\frac{\partial}{\partial P}\Big(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\Big)_P = -\frac{\partial}{\partial T}\Big(\frac{\partial \Phi}{\partial P}\Big)_T,$$

или

$$\Big(\frac{\partial S}{\partial P}\Big)_T = -\Big(\frac{\partial V}{\partial T}\Big)_P. \tag{16.4}$$

Производная $\Big(\frac{\partial E}{\partial V}\Big)_T$ вычисляется на основании равенства $dE = T\,dS - P\,dV$ как

$$\Big(\frac{\partial E}{\partial V}\Big)_T = T\Big(\frac{\partial S}{\partial V}\Big)_T - P$$

или, подставляя (16.3),

$$\Big(\frac{\partial E}{\partial V}\Big)_T = T\Big(\frac{\partial P}{\partial T}\Big)_T - P. \tag{16.5}$$

Аналогичным образом можно найти следующие формулы:

$$\Big(\frac{\partial E}{\partial P}\Big)_T = -T\Big(\frac{\partial V}{\partial T}\Big)_P - P\Big(\frac{\partial V}{\partial P}\Big)_T, \tag{16.6}$$

$$\Big(\frac{\partial W}{\partial V}\Big)_T = T\Big(\frac{\partial P}{\partial T}\Big)_V + V\Big(\frac{\partial P}{\partial V}\Big)_T, \quad \Big(\frac{\partial W}{\partial P}\Big)_T = V - T\Big(\frac{\partial V}{\partial T}\Big)_P, \tag{16.7}$$

$$\Big(\frac{\partial E}{\partial T}\Big)_P = C_p - P\Big(\frac{\partial V}{\partial T}\Big)_P, \quad \Big(\frac{\partial W}{\partial T}\Big)_V = C_v + V\Big(\frac{\partial P}{\partial T}\Big)_V. \tag{16.8}$$

Наконец, покажем, каким образом можно вычислить теплоемкость C_v по теплоемкости C_p и уравнению состояния, пользуясь в качестве основных переменными T и P. Поскольку $C_v = T\Big(\frac{\partial S}{\partial T}\Big)_V$, то речь идет о преобразовании производной $\Big(\frac{\partial S}{\partial T}\Big)_V$ к другим независимым переменным. Такого рода пре-

образование проще всего осуществляется с помощью якобианов [1]).

Пишем:

$$C_v = T\Big(\frac{\partial S}{\partial T}\Big)_V = T\frac{\partial(S,V)}{\partial(T,V)} =$$
$$= T\frac{\partial(S,V)/\partial(T,P)}{\partial(T,V)/\partial(T,P)}T\frac{(\partial S/\partial T)_P(\partial V/\partial P)_T - (\partial S/\partial P)_T(\partial V/\partial T)_P}{(\partial V/\partial P)_T} =$$
$$= C_P - T\frac{(\partial S/\partial P)_T(\partial V/\partial T)_P}{(\partial V/\partial P)_T}.$$

Подставляя сюда (16.4), получим искомую формулу

$$C_p - C_v = -T\frac{(\partial V/\partial T)_P^2}{(\partial V/\partial P)_T}. \tag{16.9}$$

Аналогичным образом, преобразуя $C_p = T\Big(\frac{\partial S}{\partial T}\Big)_P$ к переменным T, V, можно получить формулу

$$C_p - C_v = -T\frac{(\partial P/\partial T)_V^2}{(\partial P/\partial V)_T}. \tag{16.10}$$

---

[1]) Якобианом $\dfrac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)}$ называют определитель

$$\frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)} = \begin{vmatrix} \dfrac{\partial u}{\partial x} & \dfrac{\partial u}{\partial y} \\ \dfrac{\partial v}{\partial x} & \dfrac{\partial v}{\partial y} \end{vmatrix}. \tag{I}$$

Он обладает следующими очевидными свойствам:

$$\frac{\partial(v,u)}{\partial(x,y)} = -\frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)}, \tag{II}$$

$$\frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)} = \Big(\frac{\partial u}{\partial x}\Big)_y. \tag{III}$$

Далее имеют место следующие соотношения:

$$\frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)}\frac{\partial(u,v)}{\partial(t,s)}\frac{\partial(t,s)}{\partial(x,y)}, \tag{IV}$$

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)}\frac{\partial\Big(\dfrac{du}{dt},v\Big)}{\partial(x,y)} + \frac{\partial\Big(u,\dfrac{dv}{dt}\Big)}{\partial(x,y)}. \tag{V}$$

Производная $(\partial P/\partial V)_T$ всегда отрицательна — при изотермическом расширении тела его давление всегда падает (в § 21 это обстоятельство будет доказано строго). Из формулы (16.10) следует поэтому, что для всех тел

$$C_p > C_v. \tag{16.11}$$

При адиабатическом расширении (или сжатии) тела остается неизменной его энтропия. Поэтому связь между температурой, объемом и давлением тела при адиабатическом процессе определяется различными производными, взятыми при постоянной энтропии. Выведем формулы, позволяющие вычислить эти производные по уравнению состояния тела и его теплоемкости.

Для производной от температуры по объему имеем, переходя к независимым переменным V, T:

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

или, подставляя (16.3):

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\frac{T}{C_v}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V. \tag{16.12}$$

Аналогичным образом найдем формулу

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \frac{T}{C_p}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \tag{16.13}$$

Из этих формул видно, что если коэффициент теплового расширения $(\partial V/\partial T)_P$ положителен (отрицателен), то при адиабатическом расширении температура тела падает (возрастает)[1]).

Далее, вычислим адиабатическую сжимаемость тела. Пишем:

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

или

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = \frac{C_v}{C_p}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T. \tag{16.14}$$

Ввиду неравенства $C_p > C_v$ отсюда следует, что адиабатическая сжимаемость по абсолютной величине всегда меньше изотермической сжимаемости.

Используя формулы (16.9), (16.10), можно получить из (16.14) соотношения

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + \frac{T}{C_p}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2, \tag{16.15}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T + \frac{T}{C_v}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V^2. \tag{16.16}$$

[1]) В § 21 будет доказано строго, что всегда $C_v > 0$, а потому и $C_p > 0$.

§ 17. Термодинамическая шкала температуры

Покажем, каким образом можно, по крайней мере в принципе, построить термодинамическую шкалу температуры, используя для этого произвольное тело, уравнение состояния которого заранее не предполагается известным. Другими словами, задача состоит в том, чтобы с помощью этого тела установить зависимость $T = T(\tau)$ между абсолютной шкалой температуры T и некоторой чисто условной шкалой τ, определяемой произвольно градуированным «термометром».

Для этого исходим из следующего соотношения (все величины относятся к данному телу):

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

(мы использовали (16.4)). Поскольку τ и T связаны друг с другом взаимно однозначно, то безразлично — писать ли производную при постоянном T или τ. Производную же $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ переписываем в виде

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial V}{\partial \tau}\right)_P \frac{d\tau}{dT}.$$

Тогда имеем

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_\tau = -T\left(\frac{\partial V}{\partial \tau}\right)_P \frac{d\tau}{dT},$$

или

$$\frac{d\ln T}{d\tau} = -\frac{(\partial V/\partial \tau)_P}{(\partial Q/\partial P)_\tau}. \tag{17.1}$$

В правой части равенства стоят величины, которые могут быть непосредственно измерены как функции условной температуры τ: $(\partial Q/\partial P)_\tau$ определяется количеством тепла, которое должно быть сообщено телу для того, чтобы при расширении поддержать его температуру постоянной, а производная $(\partial V/\partial \tau)_P$ определяется изменением объема тела при нагревании. Таким образом, формула (17.1) решает поставленную задачу, позволяя определить искомую зависимость $T = T(\tau)$.

При этом надо иметь в виду, что интегрирование соотношения (17.1) определяет $\ln T$ с точностью до аддитивной постоянной. Отсюда сама температура T определится с точностью до произвольного постоянного множителя. Разумеется, так и должно быть — выбор единиц измерения абсолютной температуры остается произвольным, что эквивалентно наличию произвольного множителя в зависимости $T = T(\tau)$.

§ 18. Процесс Джоуля–Томсона

Рассмотрим процесс, заключающийся в том, что газ (или жидкость), находящийся под давлением P_1, стационарным образом переводится в сосуд, где его давление есть P_2. Стационарность процесса означает, что в продолжение всего процесса давления P_1 и P_2 остаются постоянными. Такой процесс можно схематически представить как переход газа через пористую перегородку (a на рис. 2), причем постоянство давлений по обе стороны перегородки поддерживается соответственно вдвигающимся и выдвигающимся поршнями. Если отверстия в перегородке достаточно малы, то скорость макроскопического течения газа можно считать равной нулю. Будем также предполагать, что газ теплоизолирован от внешней среды.

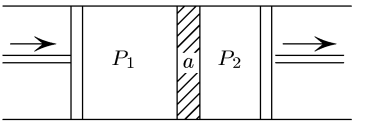


Рис. 2

Описанный процесс называется *процессом Джоуля–Томсона*. Подчеркнем, что этот процесс необратим, что видно уже из наличия перегородки с маленькими отверстиями, которая создает большое трение, уничтожающее скорость газа.

Пусть некоторое количество газа, занимавшее при давлении P_1 объем V_1, переходит (теплоизолированно) в объем V_2, причем давление становится равным P_2. Изменение энергии $E_2 - -E_1$ этого газа будет равно работе, произведенной над газом для того, чтобы вытеснить его из объема V_1 (эта работа равна P_1V_1), минус та работа, которая производится самим газом для того, чтобы занять объем V_2 при давлении P_2 (эта работа равна P_2V_2). Таким образом, имеем: $E_2 - E_1 = P_1V_1 - P_2V_2$, т. е. $E_1 + P_1V_1 = E_2 + P_2V_2$ или

$$W_1 = W_2. \tag{18.1}$$

Таким образом, при процессе Джоуля–Томсона сохраняется тепловая функция газа.

Изменение температуры при малом изменении давления в результате процесса Джоуля–Томсона определяется производной $\partial T/\partial P$, взятой при постоянной тепловой функции. Преобразуем эту производную, переходя к независимым переменным P, T. Имеем

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_W = \frac{\partial(T,W)}{\partial(P,W)} = \frac{\partial(T,W)/\partial(P,T)}{\partial(P,W)/\partial(P,T)} = -\frac{(\partial W/\partial P)_T}{(\partial W/\partial T)_P},$$

откуда с помощью формул (14.7) и (16.7) получаем

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_W = \frac{1}{C_p}\left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V\right]. \tag{18.2}$$

Изменение энтропии определяется производной $(\partial S/\partial P)_W$. Из соотношения $dW = T\,dS + V\,dP$, написанного в виде $dS = dW/T - V\,dP/T$, имеем

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_W = -\frac{V}{T}. \tag{18.3}$$

Эта величина всегда отрицательна, как и должно было быть: переход газа к меньшему давлению путем необратимого процесса Джоуля–Томсона сопровождается увеличением энтропии.

Скажем несколько слов о процессе, заключающемся в том, что газ, первоначально находившийся в одном из двух сообщающихся сосудов, расширяется во второй сосуд; этот процесс, разумеется, не стационарен, и давления в обоих сосудах меняются, пока не сравняются друг с другом. При таком расширении газа в пустоту сохраняется его энергия E. Если в результате расширения общий объем меняется лишь незначительно, то изменение температуры определяется производной $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_E$. Переходя в этой производной к независимым переменным V, T, получим формулу

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_E = \frac{1}{C_v}\left[P - T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\right]. \tag{18.4}$$

Для изменения энтропии имеем

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E = \frac{P}{T}. \tag{18.5}$$

Как и следовало ожидать, энтропия возрастает при расширении.

§ 19. Максимальная работа

Рассмотрим теплоизолированную систему, состоящую из нескольких тел, не находящихся друг с другом в тепловом равновесии. В течение процесса установления равновесия система может совершать работу (над какими-либо внешними объектами). Переход в равновесие может, однако, совершаться различным образом, причем будут различными и окончательные равновесные состояния системы; в частности, будут различными ее энергия и энтропия.

Соответственно этому полная работа, которую можно получить от неравновесной системы, будет зависеть от способа установления равновесия, и можно поставить вопрос о том, каким образом должен произойти переход в равновесное состояние, для того чтобы система произвела наибольшую возможную

работу. При этом мы интересуемся именно той работой, которая производится за счет неравновесности системы; это значит, что надо исключить работу, которая могла бы быть произведена за счет общего расширения системы, — такая работа могла бы производиться и системой, находящейся самой по себе в равновесии. Соответственно этому будем предполагать, что в результате процесса общий объем системы остается неизменным (хотя и может меняться в течение процесса).

Пусть первоначальная энергия системы есть E_0, а энергия в состоянии равновесия как функция от энтропии системы в этом состоянии $E(S)$. Вследствие теплоизолированности системы произведенная ею работа равна просто изменению энергии:

$$|R| = E_0 - E(S)$$

(мы пишем $|R|$, так как по принятому нами условию $R < 0$, если работа производится самой системой).

Дифференцируя $|R|$ по энтропии S конечного состояния, имеем

$$\frac{\partial |R|}{\partial S} = -\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V = -T,$$

где T — температура конечного состояния; производная берется при заданном значении объема системы в конечном состоянии (совпадающем с его начальной величиной). Мы видим, что эта производная отрицательна, т. е. $|R|$ уменьшается с увеличением S. Но энтропия теплоизолированной системы не может убывать. Поэтому наибольшее возможное $|R|$ будет достигнуто, если S останется в течение всего процесса неизменной.

Таким образом, мы приходим к выводу, что система производит максимальную работу в том случае, когда ее энтропия остается постоянной, т. е. переход в равновесное состояние совершается обратимым образом.

Определим максимальную работу, которая может быть произведена при обмене малым количеством энергии между двумя телами с различными температурами T_1 и T_2; пусть $T_2 > T_1$. Прежде всего подчеркнем, что если бы передача энергии происходила непосредственно при соприкосновении обоих тел, то никакой работы вообще не было бы произведено. Процесс был бы необратимым (энтропия обоих тел увеличилась бы на $\delta E(1/T_1 - 1/T_2)$, где δE — перенесенное количество энергии).

Поэтому для того, чтобы осуществить обратимый перенос энергии и, соответственно, получить максимальную работу, необходимо ввести в систему еще одно вспомогательное тело (*рабочее тело*), совершающее определенный обратимый круговой процесс. Процесс этот должен осуществляться таким образом,

чтобы тела, между которыми происходит непосредственный обмен энергией, находились при одинаковой температуре. Именно, рабочее тело при температуре T_2 приводится в соприкосновение с телом с температурой T_2 и изотермически получает от него определенную энергию. Затем оно адиабатически охлаждается до температуры T_1, отдает при этой температуре энергию телу с температурой T_1 и, наконец, адиабатически возвращается в первоначальное состояние. При расширениях, связанных с этим процессом, рабочее тело производит работу над внешними объектами. Описанный круговой процесс называется *циклом Карно*.

Переходя к вычислению получающейся максимальной работы, замечаем, что рабочее тело можно при этом не рассматривать, поскольку оно возвращается в результате процесса в исходное состояние. Пусть более нагретое второе тело теряет количество энергии $-\delta E_2 = -T_2\delta S_2$, а первое получает при этом энергию $\delta E_1 = T_1\delta S_1$. Ввиду обратимости процесса сумма энтропий обоих тел остается постоянной, т. е. $\delta S_1 = -\delta S_2$. Произведенная работа равна уменьшению полной энергии обоих тел, т. е.

$$|\delta R|_{\max} = -\delta E_1 - \delta E_2 = -T_1\delta S_1 - T_2\delta S_2 = -(T_2 - T_1)\delta S_2,$$

или

$$|\delta R|_{\max} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}|\delta E_2|. \tag{19.1}$$

Отношение совершенной работы к количеству затраченной энергии называют *коэффициентом полезного действия* η. Максимальный коэффициент полезного действия при переходе энергии от более нагретого к менее нагретому телу равен, согласно (19.1),

$$\eta_{\max} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}. \tag{19.2}$$

Более удобной величиной является *коэффициент использования* n, определяемый как отношение произведенной работы к максимальной работе, которая может быть получена в данных условиях. Очевидно, что $n = \eta/\eta_{\max}$.

§ 20. Максимальная работа, производимая телом, находящимся во внешней среде

Рассмотрим теперь вопрос о максимальной работе в другой постановке. Пусть тело находится во внешней среде, причем температура T_0 и давление P_0 среды отличны от температуры T

и давления P тела. Тело может совершать работу над некоторым объектом, который предполагается теплоизолированным как от среды, так и от данного тела. Среда вместе с находящимися в ней телом и объектом работы образует замкнутую систему. Среда обладает настолько большими объемом и энергией, что изменение этих величин в результате происходящих с телом процессов не приводит к сколько-нибудь заметному изменению температуры и давления среды, которые можно, следовательно, считать постоянными.

Если бы среды не было, то работа, произведенная телом над теплоизолированным объектом при заданном изменении состояния тела (т. е. заданных начальном и конечном состояниях), была бы вполне определенной величиной, равной изменению энергии тела. Наличие же среды, тоже участвующей в процессе, делает результат неоднозначным, и возникает вопрос о том, какова максимальная работа, которую может произвести тело при данном изменении его состояния.

Если при переходе из одного состояния в другое тело производит работу над внешним объектом, то при обратном переходе из второго состояния в первое какой-либо внешний источник работы должен производить работу над телом. Прямому переходу, сопровождающемуся совершением телом максимальной работы $|R|_{\max}$, соответствует обратный переход, осуществление которого требует затраты внешним источником минимальной работы $R_{\min}$. Очевидно, что работы $|R|_{\max}$ и $R_{\min}$ совпадают друг с другом, так что задачи об их вычислении полностью эквивалентны, и ниже мы говорим о работе, производимой над телом теплоизолированным внешним источником работы.

В течение процесса тело может обмениваться теплом и работой со средой. Работа, произведенная над телом средой, должна быть, конечно, выделена из полной произведенной над телом работы, так как нас интересует лишь та работа, которая производится данным внешним источником. Таким образом, полное изменение энергии тела ΔE при некотором (не обязательно малом) изменении его состояния складывается из трех частей: из произведенной над телом работы внешнего источника R, из работы, произведенной средой, и из полученного от среды тепла. Как уже было указано, благодаря большим размерам среды ее температуру и давление можно считать постоянными; поэтому произведенная ею над телом работа есть $P_0\Delta V_0$, а отданное ею количество тепла равно $-T_0\Delta S_0$ (буквы с индексом нуль относятся к среде, а без индекса — к телу). Таким образом, имеем

$$\Delta E = R + P_0\Delta V_0 - T_0\Delta S_0.$$

Поскольку объем среды вместе с телом остается неизменным, то $\Delta V_0 = -\Delta V$. Далее, в силу закона возрастания энтропии имеем: $\Delta S + \Delta S_0 \geqslant 0$ (энтропия теплоизолированного источника работы вообще не меняется), так что $\Delta S_0 \geqslant -\Delta S$. Поэтому из $R = \Delta E - P_0 \Delta V_0 + T_0 \Delta S + 0$ находим

$$R \geqslant \Delta E - T_0 \Delta S + P_0 \Delta V. \tag{20.1}$$

Знак равенства достигается при обратимом процессе. Таким образом, мы снова приходим к выводу, что переход совершается с минимальной затратой работы (и, соответственно, обратный переход — с максимальным производством работы), если он происходит обратимо. Величина минимальной работы определяется формулой

$$R_{\min} = \Delta(E - T_0 S + P_0 V) \tag{20.2}$$

(T_0 и P_0 как постоянные величины могут быть внесены под знак Δ), т. е. эта работа равна изменению величины $E - T_0 S + P_0 V$. Для максимальной работы формула должна быть, очевидно, написана с обратным знаком:

$$|R|_{\max} = -\Delta(E - T_0 S + P_0 V), \tag{20.3}$$

так как начальное и конечное состояния меняются местами.

Если в течение процесса тело находится в каждый данный момент в равновесном состоянии (но, конечно, не в равновесии со средой), то для бесконечно малого изменения состояния формулу (20.2) можно написать в другом виде; подставив $dE = T\,dS - P\,dV$ в $dR_{\min} - T_0\,dS + P_0\,dV$, находим

$$dR_{\min} = (T - T_0)\,dS - (P - P_0)\,dV. \tag{20.4}$$

Отметим два важных частных случая. Если объем и температура тела остаются неизменными, причем последняя равна температуре среды, то из (20.2) имеем: $R_{\min} = \Delta(E - TS)$, или

$$R_{\min} = \Delta F, \tag{20.5}$$

т. е. минимальная работа равна изменению свободной энергии тела. Если же постоянны температура и давление тела, причем $T = T_0$, $P = P_0$, то имеем

$$R_{\min} = \Delta\Phi, \tag{20.6}$$

т. е. работа, произведенная внешним источником, равна изменению термодинамического потенциала тела.

Подчеркнем, что в обоих этих частных случаях речь должна идти о теле, которое не находится в равновесии, и поэтому его состояние не определяется одними только T и V (или P); в противном случае постоянство этих величин означало бы, что

никакого процесса вообще не происходит. Речь может идти, например, о химической реакции в смеси реагирующих друг с другом веществ, о процессе растворения и т. п.

Предположим теперь, что находящееся во внешней среде тело предоставлено самому себе и над ним не производится никакой работы. В этом теле будут происходить самопроизвольные необратимые процессы, приводящие его в равновесие. В неравенстве (20.1) надо теперь положить $R = 0$, поэтому будет

$$\Delta(E - T_0 S + P_0 V) \leqslant 0. \tag{20.7}$$

Это значит, что в результате происходящих с телом процессов величина $E - T_0 S + P_0 V$ будет убывать, так что в равновесии она достигнет минимума.

В частности, при самопроизвольных процессах с постоянными температурой $T = T_0$ и давлением $P = P_0$ убывает термодинамический потенциал тела Φ, а при процессах с постоянными температурой $T = T_0$ и объемом тела убывает его свободная энергия F. Эти результаты были уже получены с другой точки зрения в § 15. Отметим, что произведенный здесь вывод по существу не предполагает, что температура и объем (или давление) тела остаются постоянными в течение всего процесса: можно утверждать, что термодинамический потенциал (или свободная энергия) тела уменьшится в результате всякого процесса, в начале и конце которого температура и давление (или объем) одинаковы (и равны температуре и давлению среды), даже если они в течение процесса менялись.

Минимальной работе можно приписать еще и другой термодинамический смысл. Пусть $S_{\text{п}}$ есть полная энтропия тела вместе со средой; если тело находится в равновесии со средой, то $S_{\text{п}}$ есть функция от их полной энергии $E_{\text{п}}$:

$$S_{\text{п}} = S_{\text{п}}(E_{\text{п}}).$$

Пусть тело не находится в равновесии со средой; тогда их суммарная энтропия отличается от значения $S_{\text{п}}(E_{\text{п}})$ (при том же значении их суммарной энергии $E_{\text{п}}$) на некоторую величину $\Delta S_{\text{п}} < 0$. На рис. 3 сплошная линия изображает функцию $S_{\text{п}}(E_{\text{п}})$, а вертикальный отрезок ab — величину $-\Delta S_{\text{п}}$. Горизонтальный же отрезок bc есть изменение полной энергии при обратимом переходе тела из состояния равновесия со средой в состояние, соответствующее точке b.

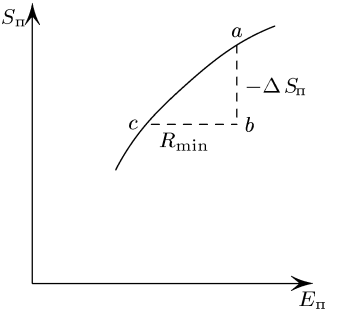


Рис. 3

Другими словами, этот отрезок изображает минимальную работу, которую должен затратить некоторый внешний источник для приведения тела из состояния равновесия со средой в данное; состояние равновесия, о котором при этом идет речь (точка c на рис. 3), разумеется, не совпадает с состоянием равновесия, соответствующим данному значению $E_{\text{п}}$ (точка a).

Поскольку тело представляет собой весьма малую часть всей системы, то происходящие с ним процессы приводят лишь к относительно ничтожным изменениям полных энергии и энтропии. Из графика на рис. 3 следует поэтому, что

$$\Delta S_{\text{п}} = -\frac{dS_{\text{п}}(E_{\text{п}})}{dE_{\text{п}}} R_{\min}.$$

Но производная $dE_{\text{п}}/dS_{\text{п}}$ есть равновесная температура системы, т. е. температура среды T_0. Таким образом,

$$\Delta S_{\text{п}} = -\frac{R_{\min}}{T_0} = -\frac{1}{T_0}(\Delta E - T_0 \Delta S + P_0 \Delta V). \tag{20.8}$$

Эта формула определяет, насколько отличается энтропия замкнутой системы (тело + среда) от своего наибольшего возможного значения, если тело не находится в равновесии со средой; при этом ΔE, ΔS и ΔV — разности между энергией, энтропией и объемом тела и их значениями в состоянии полного равновесия.

§ 21. Термодинамические неравенства

Получая условия теплового равновесия из условия максимальности энтропии, мы до сих пор рассматривали лишь ее первые производные. Требуя обращения в нуль производных по энергии и объему, мы получили (§ 9, 12) в качестве условий равновесия условия равенства температур и давлений во всех частях тела. Однако равенство нулю первых производных является лишь необходимым условием экстремума и не обеспечивает того, чтобы энтропия имела именно максимум. Выяснение же достаточных условий максимума требует, как известно, исследования второго дифференциала функции.

Это исследование, однако, удобнее произвести, исходя не непосредственно из условия максимальности энтропии замкнутой системы, а из другого, эквивалентного ему условия[1]). Выделим

[1]) Что касается зависимости энтропии от импульсов макроскопического движения, то для нее нами уже были исследованы условия, налагаемые как на первые, так и на вторые производные (§ 10), в результате чего были найдены требования отсутствия внутренних макроскопических движений в теле и требование положительности температуры.

из рассматриваемого тела некоторую малую (но макроскопическую) часть. По отношению к этой части остальные области тела можно рассматривать как внешнюю среду. Тогда, как мы видели в предыдущем параграфе, можно утверждать, что в равновесии имеет минимум величина

$$E - T_0 S + P_0 V,$$

где E, S, V — энергия, энтропия и объем данной части тела, а T_0, P_0 — температура и давление среды, т. е. остальных частей тела. T_0 и P_0 являются, очевидно, в то же время температурой и давлением рассматриваемой части в состоянии равновесия.

Таким образом, при всяком малом отклонении от равновесия изменение величины $E - T_0 S + P_0 V$ должно быть положительно, т. е.

$$\delta E - T_0 \delta S + P_0 \delta V > 0. \tag{21.1}$$

Другими словами, можно сказать, что минимальная работа, которую надо затратить для того, чтобы перевести данную часть тела из состояния равновесия в любое другое близкое состояние, должна быть положительна.

В дальнейшем во всех коэффициентах, стоящих при отклонениях термодинамических величин от их равновесных значений, будут подразумеваться равновесные значения, соответственно чему индексы нуль будут опускаться.

Разлагая δE в ряд (рассматривая E как функцию S и V), получим с точностью до членов второго порядка

$$\delta E = \frac{\partial E}{\partial S}\delta S + \frac{\partial E}{\partial V}\delta V + \frac{1}{2}\Big(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\delta S^2 + 2\frac{\partial^2 E}{\partial S\,\partial V}\delta S\,\delta V + \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\delta V^2\Big).$$

Но $\partial E/\partial S = T$, $\partial E/\partial V = -P$, так что члены первого порядка здесь равны $T\,\delta S - P\,\delta V$ и при подстановке δE в (21.2) сокращаются. Таким образом, получаем условие

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\delta S^2 + 2\frac{\partial^2 E}{\partial S\,\partial V}\delta S\,\delta V + \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\delta V^2 > 0. \tag{21.2}$$

Как известно, для того чтобы такое неравенство имело место при произвольных δS и δV, необходимо соблюдение двух условий [1]):

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} > 0, \tag{21.3}$$

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} - \Big(\frac{\partial^2 E}{\partial S\,\partial V}\Big)^2 > 0. \tag{21.4}$$

[1]) Особый случай, когда в (21.4) стоит знак равенства, будет рассмотрен в дальнейшем, в § 152.

Поскольку

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_v},$$

то условие (21.3) приобретает вид $T/C_v > 0$ или

$$C_v > 0, \tag{21.5}$$

т. е. теплоемкость при постоянном объеме всегда положительна.

Условие (21.4) можно написать в виде якобиана

$$\frac{\partial[(\partial E/\partial S)_V, (\partial E/\partial V)_S]}{\partial(S,V)} = -\frac{\partial(T,P)}{\partial(S,V)} > 0.$$

Переходя к переменным T и V имеем

$$\frac{\partial(T,P)}{\partial(S,V)} = \frac{\partial(T,P)/\partial(T,V)}{\partial(S,V)/\partial(T,V)} = \frac{(\partial P/\partial V)_T}{(\partial S/\partial T)_V} = \frac{T}{C_v}\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0.$$

Поскольку $C_v > 0$, это равносильно условию

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0, \tag{21.6}$$

т. е. увеличение объема при постоянной температуре всегда сопровождается уменьшением давления.

Условия (21.5) и (21.6) называются *термодинамическими неравенствами*. Состояния, в которых эти условия не выполнены, неустойчивы и в природе существовать не могут.

В § 16 было уже отмечено, что в силу неравенства (21.6) и формулы (16.10) всегда $C_p > C_v$. Ввиду (21.5) можно поэтому заключить, что всегда и

$$C_p > 0. \tag{21.7}$$

Положительность C_v и C_p означает, что энергия есть монотонно возрастающая функция температуры при постоянном объеме, а тепловая функция — такая же функция температуры, но при постоянном давлении. Энтропия же монотонно возрастает с температурой как при постоянном объеме, так и при постоянном давлении.

Условия (21.5), (21.6), выведенные для любой малой части тела, справедливы, конечно, и для всего тела в целом, так как в равновесии температуры и давления всех частей равны друг другу. При этом предполагается, что тело однородно (только такие тела мы пока и рассматриваем). Подчеркнем, что выполнение условий (21.5), (21.6) связано именно с однородностью тела. Можно, например, рассмотреть тело, частицы которого удерживаются вместе гравитационными силами; такое тело будет, очевидно, неоднородным, — оно будет уплотнено по направлению к центру. Для такого тела в целом теплоемкость может быть и меньше нуля, т. е. тело может нагреваться по мере

уменьшения энергии. Заметим, что это не противоречит тому, что теплоемкость положительна для каждой малой части тела, так как энергия всего тела в таких условиях не равна сумме энергий его частей — существует еще дополнительная энергия гравитационного взаимодействия между этими частями.

Выведенные нами неравенства являются условиями равновесия. Их выполнение, однако, еще недостаточно для того, чтобы равновесие было полностью устойчивым.

Именно, могут существовать такие состояния, при бесконечно малом отклонении от которых энтропия уменьшается, так что тело вслед за этим возвращается в исходное состояние, в то время как при некотором конечном отклонении энтропия может оказаться большей, чем в исходном состоянии. При таком конечном отклонении тело не вернется в исходное состояние, а наоборот, будет стремиться перейти в некоторое другое состояние равновесия, соответствующее максимуму энтропии, большему, чем максимум энтропии в первоначальном состоянии. Соответственно этой возможности среди состояний равновесия надо различать так называемые *метастабильные* и *стабильные* состояния. Если тело находится в метастабильном состоянии, то при достаточном отклонении от него тело может не вернуться в исходное состояние. Хотя метастабильное состояние в известных пределах устойчиво, но рано или поздно тело все равно перейдет из него в другое, стабильное состояние. Последнее соответствует наибольшему из всех возможных максимумов энтропии; выведенное из такого состояния тело рано или поздно вернется в него обратно.

§ 22. Принцип Ле-Шателье

Рассмотрим замкнутую систему, состоящую из среды и погруженного в нее тела. Пусть S есть полная энтропия системы, а y — некоторая величина, относящаяся к телу, причем такая, что условие максимума S по отношению к ней, т. е. $\partial S/\partial y = 0$, означает, что тело само по себе находится в равновесии, не находясь при этом обязательно в равновесии со средой. Пусть, далее, x есть другая термодинамическая величина, относящаяся к тому же телу, причем такая, что если, наряду с $\partial S/\partial y = 0$, имеет место также и $\partial S/\partial x = 0$, то это означает, что тело находится не только в своем внутреннем равновесии, но также и в равновесии со средой.

Введем обозначения

$$X = -\frac{\partial S}{\partial x}, \qquad Y = -\frac{\partial S}{\partial y}. \tag{22.1}$$

При полном термодинамическом равновесии энтропия S должна быть максимальна. Для этого, кроме условий

$$X = 0, \qquad Y = 0, \tag{22.2}$$

должны выполняться также неравенства

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y > 0, \qquad \left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x > 0, \tag{22.3}$$

причем

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x - \left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x^2 > 0. \tag{22.4}$$

Предположим теперь, что путем какого-либо незначительного внешнего воздействия нарушается равновесие тела со средой, причем несколько изменяется величина x и нарушается условие $X = 0$; о величине же y предполагаем, что она данным воздействием непосредственно не затрагивается. Пусть Δx есть изменение величины x, тогда изменение величины X в момент воздействия будет

$$(\Delta X)_y = \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y \Delta x.$$

Изменение x при постоянном y приводит, конечно, к нарушению также и условия $Y = 0$, т. е. внутреннего равновесия тела. После того как это равновесие снова восстановится, величина $X \equiv \Delta X$ будет иметь значение

$$(\Delta X)_{Y=0} = \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_{Y=0} \Delta x,$$

где производная берется при постоянном, равном нулю, значении Y.

Сравним оба значения ΔX. Пользуясь свойствами якобианов, имеем

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_{Y=0} = \frac{\partial(X,Y)}{\partial(x,Y)} \frac{\partial(X,Y)/\partial(x,y)}{\partial(x,Y)/\partial(x,y)} = \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y - \frac{(\partial X/\partial y)_x^2}{(\partial Y/\partial y)_x}.$$

Знаменатель второго члена в этом выражении положителен согласно условию (22.3); учитывая также неравенство (22.4), находим, что

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y > \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_{Y=0} > 0, \tag{22.5}$$

или

$$|(\Delta X)_y| > |(\Delta X)_{Y=0}|. \tag{22.6}$$

Неравенства (22.5) или (22.6), составляют содержание так называемого *принципа Ле-Шателье.*

Будем рассматривать изменение Δx величины x как меру внешнего воздействия на тело, а ΔX — как меру изменения свойств тела под влиянием этого воздействия. Неравенство (22.6) показывает, что при восстановлении внутреннего равновесия тела после внешнего воздействия, выводящего его из этого равновесия, значение ΔX уменьшается. Поэтому принцип Ле-Шателье можно сформулировать так:

Внешнее воздействие, выводящее тело из равновесия, стимулирует в нем процессы, стремящиеся ослабить результаты этого воздействия.

Поясним сказанное примерами.

Прежде всего удобно несколько видоизменить определение величин X и Y, воспользовавшись формулой (20.8), согласно которой изменение энтропии системы среда + тело равно $-R_{\min}/T_0$, где T_0 — температура среды, а $R_{\min}$ — минимальная работа, необходимая для приведения тела из состояния равновесия со средой в данное. Поэтому можно написать:

$$X = \frac{1}{T_0}\frac{\partial R_{\min}}{\partial x}, \qquad Y = \frac{1}{T_0}\frac{\partial R_{\min}}{\partial y}. \tag{22.7}$$

Для бесконечно малого изменения состояния тела имеем (см. (20.4))

$$dR_{\min} = (T - T_0)dS - (P - P_0)dV;$$

все величины без индекса здесь и ниже относятся к телу, а с индексом 0 — к среде.

Пусть x есть энтропия тела S. Тогда $X = (T - T_0)/T_0$. Условие равновесия $X = 0$ дает $T = T_0$, т. е. равенство температур тела и среды. Неравенства (22.5) и (22.6) принимают вид

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_y > \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{Y=0} > 0, \tag{22.8}$$

$$|(\Delta T)_y| > |(\Delta T)_{Y=0}|. \tag{22.9}$$

Смысл этих неравенств заключается в следующем. Изменение величины x — энтропии тела — означает, что телу сообщается (или от тела отнимается) некоторое количество тепла. В результате нарушается равновесие самого тела и, в частности, изменяется его температура (на величину $(\Delta T)_y$). Восстановление равновесия в теле приводит к тому, что изменение его температуры по абсолютной величине уменьшится (станет равным $(\Delta T)_{Y=0}$), т. е. как бы ослабляется результат воздействия, выводящего тело из равновесия. Можно сказать, что нагревание (охлаждение) тела стимулирует в нем процессы, стремящиеся понизить (повысить) его температуру.

Пусть теперь x есть объем тела V. Тогда $X = -(P - P_0)/T_0$. В равновесии $X = 0$, т. е. $P = P_0$. Неравенства (22.5) и (22.6) дают

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_y < \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{Y=0} < 0, \tag{22.10}$$

$$|(\Delta P)_y| > |(\Delta P)_{Y=0}|. \tag{22.11}$$

Если тело выводится из равновесия путем изменения его объема (при неизменной температуре), то меняется, в частности, его давление; восстановление равновесия в теле приводит к уменьшению абсолютной величины изменения давления. Имея в виду, что уменьшение объема тела увеличивает его давление (и наоборот), можно сказать, что уменьшение (увеличение) объема тела стимулирует в нем процессы, стремящиеся уменьшить (увеличить) его давление.

В дальнейшем мы встретимся с целым рядом различных применений этих результатов (к растворам, химическим реакциям и т. п.).

Отметим еще, что если в неравенствах (22.8) в качестве величины y взять объем тела, то будем иметь

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_y = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_v}, \qquad \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{Y=0} = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P = \frac{T}{C_p},$$

поскольку условие $Y = 0$ означает в этом случае $P = P_0$, т. е. постоянство давления. Таким образом, мы снова получаем известные уже нам неравенства $C_p > C_v > 0$.

Аналогично, если в (22.10) в качестве y взять энтропию тела, то условие $Y = 0$ будет означать постоянство температуры $T = T_0$, и мы найдем

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S < \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0$$

— тоже известный уже нам результат.

§ 23. Теорема Нернста

Тот факт, что теплоемкость C_v положительна, означает, что энергия есть монотонно возрастающая функция температуры. Напротив, при падении температуры энергия монотонно уменьшается, и, следовательно, при наименьшей возможной температуре, т. е. при абсолютном нуле, тело должно находиться в состоянии с наименьшей возможной энергией. Если рассматривать энергию тела как сумму энергий частей, на которые можно мысленно его разделить, то можно утверждать, что и каждая из

этих частей будет находиться в состоянии с наименьшей энергией; ясно, что минимальному значению суммы должны соответствовать и минимальные значения всех ее слагаемых.

Таким образом, при абсолютном нуле любая часть тела должна находиться в одном определенном — основном — квантовом состоянии. Другими словами, статистические веса этих частей равны единице, а потому равно единице и их произведение, т. е. статистический вес макроскопического состояния тела в целом. Энтропия же тела — логарифм его статистического веса — равна, следовательно, нулю.

Поэтому мы приходим к следующему важному заключению: энтропия всякого тела обращается в нуль при абсолютном нуле температуры[1]) (так называемая *теорема Нернста* (*W. Nernst*, 1906).

Подчеркнем, что эта теорема является следствием квантовой статистики, в которой существенную роль играет понятие о дискретных квантовых состояниях. Она не может быть доказана в чисто классической статистике, в которой энтропия вообще определяется лишь с точностью до произвольной аддитивной постоянной (см. § 7).

Теорема Нернста позволяет сделать заключения и о поведении некоторых других термодинамических величин при $T \to 0$. Так, легко видеть, что при $T = 0$ обращаются в нуль теплоемкости — как C_p, так и C_v:

$$C_p = C_v = 0 \quad \text{при} \quad T = 0. \tag{23.1}$$

Это следует непосредственно из определения теплоемкости, записанного в виде

$$C = T\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{\partial S}{\partial \ln T}.$$

При $T \to 0$ имеем: $\ln T \to -\infty$, а поскольку S стремится к постоянному пределу (к нулю), ясно, что написанная производная стремится к нулю.

Далее, обращается в нуль коэффициент теплового расширения

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = 0 \quad \text{при} \quad T = 0. \tag{23.2}$$

Действительно, эта производная равна производной $-(\partial S/\partial P)_T$ (см. (16.4)), обращающейся при $T = 0$ в нуль, поскольку $S = 0$ при $T = 0$ и произвольном давлении.

[1]) Во избежании недоразумений подчеркнем, что речь идет о стремлении температуры к нулю при каких-либо в остальном неизменных условиях — скажем, при постоянном объеме или постоянном давлении. Если же, например, стремить к нулю температуру газа одновременно с неограниченным уменьшением его плотности, то энтропия может и не обратиться в нуль.

Аналогично убеждаемся в том, что и

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = 0 \quad \text{при} \quad T = 0. \tag{23.3}$$

Обычно энтропия обращается при $T \to 0$ в нуль по степенному закону, т. е. как $S = aT^n$, где a — функция давления или объема. Очевидно, что в этом случае теплоемкости и величины $(\partial V/\partial T)_P$, $(\partial P/\partial T)_V$ обращаются в нуль по тому же закону (с тем же n).

Наконец, можно видеть, что разность $C_p - C_v$ обращается в нуль быстрее, чем самые теплоемкости, т. е.

$$(C_p - C_v)/C_p = 0 \quad \text{при} \quad T = 0. \tag{23.4}$$

Действительно, пусть при $T \to 0$ энтропия стремится к нулю по закону $S \sim T^n$. Из формулы (16.9) видно, что тогда $C_p - C_v \sim$ $\sim T^{2n+1}$, так что $(C_p - C_v)/C_p \sim T^{n+1}$ (следует иметь в виду, что сжимаемость $(\partial V/\partial P)_T$ остается при $T = 0$, вообще говоря, отличной от нуля конечной величиной).

Если известна теплоемкость тела во всем диапазоне изменения температуры, то энтропия может быть вычислена путем интегрирования, причем теорема Нернста позволяет установить значение постоянной интегрирования. Так, зависимость энтропии от температуры при заданном значении давления определится по формуле

$$S = \int_0^T \frac{C_p}{T}\, dT. \tag{23.5}$$

Для тепловой функции аналогичная формула гласит:

$$W = W_0 + \int_0^T C_p\, dT, \tag{23.6}$$

где W_0 — значение тепловой функции при $T = 0$. Для термодинамического потенциала $\Phi = W - TS$ соответственно имеем

$$\Phi = W_0 + \int_0^T C_p\, dT - T\int_0^T \frac{C_p}{T}\, dT. \tag{23.7}$$

§ 24. Зависимость термодинамических величин от числа частиц

Наряду с энергией и энтропией свойством аддитивности обладают также и такие термодинамические величины, как F,

Φ, W (как это следует непосредственно из их определения, если учесть, что давление и температура постоянны вдоль находящегося в равновесии тела). Это свойство позволяет сделать определенные заключения о характере зависимости всех этих величин от числа частиц в теле. Мы будем рассматривать здесь тела, состоящие из одинаковых частиц (молекул); все результаты могут быть непосредственно обобщены на тела, состоящие из различных частиц — смеси (см. § 85).

Аддитивность величины означает, что при изменении количества вещества (а с ним и числа частиц N) в некоторое число раз эта величина меняется во столько же раз. Другими словами, можно сказать, что аддитивная термодинамическая величина должна быть однородной функцией первого порядка относительно аддитивных переменных.

Выразим энергию тела в виде функции энтропии и объема, а также числа частиц. Так как S и V сами по себе тоже аддитивны, эта функция должна иметь вид

$$E = Nf\Big(\frac{S}{N}, \frac{V}{N}\Big), \tag{24.1}$$

что является наиболее общим видом однородной функции первого порядка от N, S и V. Свободная энергия F есть функция от N, T и V. Поскольку температура постоянна вдоль тела, а объем аддитивен, то из тех же соображений можно написать

$$F = Nf\Big(\frac{V}{N}, T\Big). \tag{24.2}$$

Совершенно аналогично для тепловой функции W, выраженной в виде функции от N, S и давления P, получим

$$W = Nf\Big(\frac{S}{N}, P\Big). \tag{24.3}$$

Наконец, для термодинамического потенциала как функции от N, P, T имеем

$$\Phi = Nf(P, T). \tag{24.4}$$

В предыдущем изложении мы по существу рассматривали число частиц как параметр, имеющий для каждого тела заданное постоянное значение. Будем теперь формально рассматривать N как еще одну независимую переменную. Тогда в выражения для дифференциалов термодинамических потенциалов должны быть добавлены члены, пропорциональные dN. Например, для полного дифференциала энергии будем писать:

$$dE = T\,dS - P\,dV + \mu\,dN, \tag{24.5}$$

где буквой μ мы обозначили частную производную

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{S,V}. \tag{24.6}$$

Величина μ называется *химическим потенциалом* тела. Аналогично имеем теперь

$$dW = T\,dS + V\,dP + \mu\,dN, \tag{24.7}$$

$$dF = -S\,dT - P\,dV + \mu\,dN, \tag{24.8}$$

$$d\Phi = -S\,dT + V\,dP + \mu\,dN \tag{24.9}$$

с тем же μ. Из этих формул следует, что

$$\mu = \left(\frac{\partial W}{\partial N}\right)_{S,P} = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N}\right)_{P,T}, \tag{24.10}$$

т. е. химический потенциал можно получить дифференцированием любой из величин E, W, F, Φ по числу частиц, однако при этом он окажется выраженным через различные переменные.

Дифференцируя Φ, написанное в виде (24.4), найдем, что $\mu = \partial\Phi/\partial N = f(P,T)$, т. е.

$$\Phi = N\mu. \tag{24.11}$$

Таким образом, химический потенциал тела (состоящего из одинаковых частиц) есть не что иное, как его термодинамический потенциал, отнесенный к одной молекуле. Будучи выражен в функции от P и T, химический потенциал не зависит от N. Для дифференциала химического потенциала можно, следовательно, сразу написать следующее выражение:

$$d\mu = -s\,dT + v\,dP, \tag{24.12}$$

где s и v — энтропия и объем, отнесенные к одной молекуле.

Если рассматривать (как мы до сих пор обычно делали) определенное количество вещества, то число частиц в нем есть заданная постоянная величина, а его объем — величина переменная. Выделим теперь внутри тела некоторый определенный объем и будем рассматривать то вещество, которое заключено в этом объеме; при этом переменной величиной будет число частиц N, а объем V будет постоянным. Тогда, например, равенство (24.8) сведется к

$$dF = -S\,dT + \mu\,dN.$$

Здесь независимыми переменными являются T и N; введем такой термодинамический потенциал, для которого второй независимой переменной было бы не N, а μ. Для этого подставляем $\mu\,dN = d(\mu N) - N\,d\mu$, и получаем

$$d(F - \mu N) = -S\,dT - N\,d\mu.$$

Но $\mu N = \Phi$, а $F - \Phi = -PV$. Таким образом, новый термодинамический потенциал (который мы обозначим буквой Ω) равен просто

$$\Omega = -PV, \tag{24.13}$$

причем

$$d\Omega = -S\,dT - N\,d\mu. \tag{24.14}$$

Число частиц получается дифференцированием Ω по химическому потенциалу при постоянных температуре и объеме:

$$N = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right)_{T,V} = V\left(\frac{\partial P}{\partial\mu}\right)_{T,V}. \tag{24.15}$$

Подобно тому, как было доказано равенство между собой небольших изменений E, W, F и Φ (при постоянных соответствующих парах величин) легко показать, что изменение $(\delta\Omega)_{T,\mu,V}$ при постоянных T, μ, V обладает тем же свойством. Иными словами,

$$(\delta E)_{S,V,N} = (\delta F)_{T,V,N} = (\delta\Phi)_{T,P,N} = (\delta W)_{S,P,N} = (\delta\Omega)_{T,V,\mu}. \tag{24.16}$$

Эти равенства уточняют и расширяют теорему о малых добавках (15.12).

Наконец, аналогично тому, как это было сделано в § 15 и 20 для свободной энергии и термодинамического потенциала, можно показать, что работа при обратимом процессе, происходящем при постоянных T, V и μ, равна изменению потенциала Ω. В состоянии же теплового равновесия потенциал Ω имеет минимальное значение по отношению ко всякому изменению состояния при постоянных T, V, μ.

З а д а ч а

Получить выражение для теплоемкости C_v в переменных T, μ, V.

Р е ш е н и е. Преобразуем производную $C_v = T(\partial S/\partial T)_{V,N}$ к переменным T, V, μ, для чего пишем (рассматривая V все время как постоянную):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_N = \frac{\partial(S,N)}{\partial(T,N)} = \frac{\partial(S,N)/\partial(T,\mu)}{\partial(T,N)/\partial(T,\mu)} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_\mu - \frac{(\partial S/\partial\mu)_T(\partial N/\partial T)_\mu}{(\partial N/\partial\mu)_T}.$$

Но $\left(\dfrac{\partial S}{\partial\mu}\right)_T = -\dfrac{\partial^2\Omega}{\partial T\,\partial\mu} = \left(\dfrac{\partial N}{\partial T}\right)_\mu$; поэтому

$$C_v = T\left\{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_\mu - \frac{(\partial N/\partial T)^2_\mu}{(\partial N/\partial\mu)_T}\right\}.$$

§ 25. Равновесие тела во внешнем поле

Рассмотрим тело, находящееся в постоянном (во времени) внешнем поле. Различные части тела находятся при этом в различных условиях, поэтому тело будет неоднородным. Одним из условий равновесия такого тела является по-прежнему постоянство температуры вдоль тела; давление же будет теперь различно в различных его точках.

Для вывода второго условия равновесия выделим из тела два определенных соприкасающихся объема и потребуем максимальности их энтропии $S = S_1 + S_2$ при неизменном состоянии остальных частей тела. Одно из необходимых условий максимума заключается в равенстве нулю производной $\partial S/\partial N_1$. Поскольку общее число частиц $N_1 + N_2$ в двух данных частях тела рассматривается как постоянное, имеем

$$\frac{\partial S}{\partial N_1} = \frac{\partial S_1}{\partial N_1} + \frac{\partial S_2}{\partial N_2}\frac{\partial N_2}{\partial N_1} = \frac{\partial S_1}{\partial N_1} - \frac{\partial S_2}{\partial N_2} = 0.$$

Но из равенства $dE = T\,dS + \mu\,dN$, написанного в виде

$$dS = \frac{dE}{T} - \frac{\mu}{T}dN,$$

мы видим, что производная $\partial S/\partial N$ (при постоянных E и V) равна $-\mu/T$. Таким образом, имеем: $\mu_1/T_1 = \mu_2/T_2$. Но при равновесии $T_1 = T_2$, так что и $\mu_1 = \mu_2$. Мы приходим, следовательно, к результату, что при равновесии во внешнем поле, кроме постоянства температуры, должно соблюдаться условие

$$\mu = \text{const}, \tag{25.1}$$

т. е. химические потенциалы всех частей тела должны быть равны друг другу. При этом химический потенциал каждой части есть функция ее температуры и давления, а также параметров, определяющих внешнее поле. Если поле отсутствует, то из постоянства μ и T автоматически следует и постоянство давления.

В поле тяготения потенциальная энергия молекулы u есть функция только координат x, y, z ее центра тяжести (и не зависит от расположения атомов внутри молекулы). В этом случае изменение термодинамических величин тела сводится к добавлению к его энергии потенциальной энергии молекул в поле. В частности, химический потенциал (термодинамический потенциал, отнесенный к одной молекуле) примет вид $\mu = \mu_0 + u(x, y, z)$, где $\mu_0(P, T)$ есть химический потенциал в отсутствие поля. Таким образом, условие равновесия в поле тяготения можно написать в виде

$$\mu_0(P, T) + u(x, y, z) = \text{const}. \tag{25.2}$$

В частности, в однородном поле тяжести $u = mgz$ (m — масса молекулы, g — ускорение силы тяжести, z — вертикальная координата). Дифференцируя равенство (25.2) по координате z при постоянной температуре, получим

$$v\,dP = -mg\,dz,$$

где $v = (\partial\mu_0/\partial P)_T$ — удельный объем. При небольших изменениях давления v можно считать постоянным. Вводя плотность $\rho = m/v$ и интегрируя, получим

$$P = \text{const} - \rho gz,$$

т. е. обычную формулу для гидростатического давления в несжимаемой жидкости.

§ 26. Вращающиеся тела

В состоянии теплового равновесия возможно, как мы видели в § 10, лишь равномерное поступательное движение и равномерное вращение тела как целого. Равномерное поступательное движение никакого особого рассмотрения не требует, так как согласно принципу относительности Галилея оно никак не сказывается на механических, а потому и термодинамических свойствах тела, и его термодинамические величины меняются лишь в том смысле, что к энергии добавляется кинетическая энергия тела.

Рассмотрим тело, равномерно вращающееся вокруг неподвижной оси с угловой скоростью $\boldsymbol{\Omega}$. Пусть $E(p,q)$ есть энергия тела в неподвижной системе координат, а $E'(p,q)$ — энергия в системе координат, вращающейся вместе с телом. Как известно из механики, эти величины связаны друг с другом соотношением

$$E'(p,q) = E(p,q) - \boldsymbol{\Omega}\mathbf{M}(p,q), \tag{26.1}$$

где $\mathbf{M}(p,q)$ — момент импульса тела[1]).

Таким образом, энергия $E'(p,q)$ зависит, как от параметра, от угловой скорости $\boldsymbol{\Omega}$, причем

$$\frac{\partial E'(p,q)}{\partial \Omega} = -\mathbf{M}(p,q).$$

[1]) См. I, § 39. Хотя произведенный там вывод формулы (39.13) основан на классической механике, но в квантовой теории в точности те же соотношения справедливы для операторов соответствующих величин. Поэтому все выводимые ниже термодинамические соотношения не зависят от того, какой механикой описывается движение частиц тела.

Усредняя это равенство по статистическому распределению и воспользовавшись формулой (11.3), получим

$$\left(\frac{\partial E'}{\partial \mathbf{\Omega}}\right)_S = -\mathbf{M}, \tag{26.2}$$

где $E' = \overline{E'(p,q)}$, $\mathbf{M} = \overline{\mathbf{M}(p,q)}$ — средние (термодинамические) энергия и момент импульса тела.

На основании этого соотношения мы можем написать дифференциал энергии вращающегося тела при заданном объеме в виде

$$dE' = T\,dS - \mathbf{M}\,d\mathbf{\Omega}. \tag{26.3}$$

Для свободной энергии $F' = E' - TS$ (во вращающейся системе координат) соответственно имеем

$$dF' = -S\,dT - \mathbf{M}\,d\mathbf{\Omega}. \tag{26.4}$$

Усредняя равенство (26.1), получим

$$E' = E - \mathbf{M}\mathbf{\Omega}. \tag{26.5}$$

Дифференцируя это равенство и подставляя (26.3), получим дифференциал энергии в неподвижной системе координат

$$dE = T\,dS + \mathbf{\Omega}\,d\mathbf{M}. \tag{26.6}$$

Для свободной энергии $F = E - TS$ соответственно имеем

$$dF = -S\,dT + \mathbf{\Omega}\,d\mathbf{M}. \tag{26.7}$$

Таким образом, в этих соотношениях независимой переменной является не угловая скорость, а момент импульса, причем

$$\mathbf{\Omega} = \left(\frac{\partial E}{\partial \mathbf{M}}\right)_S = \left(\frac{\partial F}{\partial \mathbf{M}}\right)_T. \tag{26.8}$$

Как известно из механики, равномерное вращение в известном смысле эквивалентно появлению двух силовых полей: поля центробежных сил и поля кориолисовых сил. Центробежные силы пропорциональны размерам тела (они содержат расстояние до оси вращения); силы же Кориолиса от размеров тела не зависят вовсе. Благодаря этому обстоятельству влияние последних на термодинамические свойства вращающегося макроскопического тела совершенно ничтожно по сравнению с влиянием первых, и ими обычно можно полностью пренебречь[1]). Поэтому условие теплового равновесия вращающегося тела получится

[1]) Можно показать, что в классической статистике кориолисовы силы вообще не влияют на статистические свойства тела — см. § 34.

просто подстановкой в (25.2) в качестве $u(x, y, z)$ центробежной энергии частиц:

$$\mu_0(P, T) - m\Omega^2 r^2/2 = \text{const}, \tag{26.9}$$

где μ_0 — химический потенциал покоящегося тела, m — масса молекулы, r — расстояние до оси вращения. По той же причине полную энергию вращающегося тела E можно написать в виде суммы его внутренней энергии (которую мы обозначим здесь через $E_{\text{вн}}$) и кинетической энергии вращения:

$$E = E_{\text{вн}} + M^2/2I, \tag{26.10}$$

где I — момент инерции тела относительно оси вращения. Надо иметь в виду, что вращение, вообще говоря, меняет распределение масс в теле, поэтому момент инерции и внутренняя энергия тела сами, вообще говоря, зависят от Ω (или от M). Лишь при достаточно медленном вращении эти величины можно считать постоянными, не зависящими от Ω.

Рассмотрим изолированное равномерно вращающееся твердое тело с заданным распределением масс в нем. Поскольку энтропия тела есть функция его внутренней энергии, то в данном случае

$$S = S(E - M^2/2I).$$

Вследствие замкнутости тела его полная энергия и момент вращения сохраняются, а энтропия должна иметь максимальное значение, возможное при данных M и E. Поэтому мы приходим к выводу, что равновесное вращение тела происходит вокруг оси, относительно которой момент инерции имеет наибольшее возможное значение. Тем самым автоматически подразумевается, что ось вращения во всяком случае является осью инерции тела. Последнее обстоятельство, впрочем, заранее очевидно: если тело вращается вокруг оси, не являющейся осью инерции, то, как известно из механики, ось вращения сама будет смещаться (прецессировать) в пространстве, т. е. вращение будет неравномерным, а потому и неравновесным.

§ 27. Термодинамические соотношения в релятивистской области

Релятивистская механика приводит к ряду изменений в обычных термодинамических соотношениях. Мы рассмотрим здесь те из этих изменений, которые представляют наибольший интерес.

Если микроскопическое движение частиц, составляющих тело, становится релятивистским, то общие термодинамические

соотношения не изменяются, но возникает важное неравенство между давлением и энергией тела

$$P < E/3V, \tag{27.1}$$

где E — энергия тела, включающая в себя энергию покоя входящих в его состав частиц [1]).

Принципиальный интерес представляют изменения, вносимые общей теорией относительности в условия теплового равновесия при учете создаваемого самим телом гравитационного поля. Рассмотрим неподвижное макроскопическое тело; его гравитационное поле будет, разумеется, постоянным. В постоянном гравитационном поле надо отличать сохраняющуюся энергию E_0 какой-либо малой части тела от энергии E, измеренной наблюдателем, находящимся в данном месте; эти две величины связаны друг с другом соотношением

$$E_0 = E\sqrt{g_{00}},$$

где g_{00} — временная компонента метрического тензора (см. II, § 88; формула (88.9) с $v = 0$, $mc^2 = E$). Но по самому смыслу приведенного в § 9 доказательства постоянства температуры вдоль находящегося в равновесии тела ясно, что должна быть постоянна величина, получающаяся дифференцированием энтропии по сохраняющейся энергии E_0. Температура же T, измеренная наблюдателем, находящимся в данной точке пространства, получается дифференцированием энтропии по энергии E и, следовательно, будет различна в разных точках тела.

Для вывода количественного соотношения замечаем, что энтропия по существу своего определения зависит исключительно от внутреннего состояния тела и потому не изменяется при появлении гравитационного поля (в той мере, в какой это поле не влияет на внутренние свойства тела, — условие, которое фактически всегда выполнено). Поэтому производная по энтропии от сохраняющейся энергии E_0 будет равна $T\sqrt{g_{00}}$ и, таким образом, одно из условий теплового равновесия требует постоянства вдоль тела величины [2])

$$T\sqrt{g_{00}} = \text{const}. \tag{27.2}$$

[1]) См. II, § 35. Напомним, однако, что общего доказательства этого неравенства, пригодного для всех существующих в природе (не только электромагнитных) типов взаимодействия между частицами, в настоящее время не существует.

[2]) Уравнение (27.2) теряет смысл в точках, где g_{00} обращается в нуль. Такая ситуация имеет место в окрестностях так называемых *черных дыр* (см. II, § 102). Обсуждение термодинамических свойств этих объектов можно найти в сборнике статей: Черные дыры. —М.: Мир, 1978. (*Примеч. ред.*)

Аналогичным образом видоизменяется второе условие равновесия — постоянство химического потенциала. Химический потенциал определяется как производная от энергии по числу частиц. Поскольку число частиц, разумеется, гравитационным полем не изменяется, то для химического потенциала, измеренного в каждой данной точке, получаем такое же соотношение, как и для температуры:

$$\mu\sqrt{g_{00}} = \text{const}. \tag{27.3}$$

Заметим, что соотношения (27.2), (27.3) можно написать в виде

$$T = \text{const} \cdot \frac{dx^0}{ds}, \qquad \mu = \text{const} \cdot \frac{dx^0}{ds}, \tag{27.4}$$

позволяющем рассматривать тело не только в той системе отсчета, в которой оно неподвижно, но и в таких, в которых оно движется (вращается как целое). При этом производная dx^0/ds должна браться по мировой линии, описываемой данной точкой тела.

В слабом (ньютоновском) гравитационном поле $g_{00} = 1 + 2\varphi/c^2$, где φ — гравитационный потенциал (см. II, § 87). Подставляя это выражение в (27.2) и извлекая корень, найдем в том же приближении

$$T = \text{const} \cdot \Big(1 - \frac{\varphi}{c^2}\Big). \tag{27.5}$$

Имея в виду, что $\varphi < 0$, находим, что при равновесии температура выше в тех местах тела, в которых $|\varphi|$ больше, т. е. в глубине тела. При предельном переходе к нерелятивистской механике ($c \to \infty$) (27.5) переходит, как и следовало, в $T = \text{const}$.

Аналогичным образом можно преобразовать условие (27.3), причем надо иметь в виду, что релятивистский химический потенциал при предельном переходе к классической механике переходит не непосредственно в обычное (нерелятивистское) выражение для химического потенциала в отсутствие поля, которое мы обозначим здесь символом μ_0, а в $\mu_0 + mc^2$, где mc^2 — энергия покоя отдельной частицы тела. Поэтому имеем

$$\mu\sqrt{g_{00}} \approx (\mu_0 + mc^2)\Big(1 + \frac{\varphi}{c^2}\Big) \approx \mu_0 + mc^2 + m\varphi,$$

так что условие (27.3) переходит в

$$\mu_0 + m\varphi = \text{const},$$

что совпадает, как и следовало, с (25.2).

Наконец, укажем полезное соотношение, являющееся непосредственным следствием условий (27.2) и (27.3). Разделив одно

на другое, найдем, что $\mu/T = \text{const}$, откуда следует: $d\mu/\mu = dT/T$. С другой стороны, согласно (24.12), при постоянном (равном единице) объеме имеем

$$dP = S\,dT + N\,d\mu,$$

где S, N — энтропия и число частиц единицы объема тела. Подставляя сюда $dT = (T/\mu)d\mu$ и замечая, что $\mu N + ST = \Phi + ST = \varepsilon + P$ (ε — энергия, отнесенная к единице объема), найдем искомое соотношение[1])

$$\frac{d\mu}{\mu} = \frac{dP}{\varepsilon + P}. \tag{27.6}$$

[1]) В нерелятивистском случае, положив $\mu \approx mc^2$, $\varepsilon \approx \rho c^2 \gg P$ (ρ — плотность), получим $d\mu = v\,dP$ ($v = m/\rho$ — объем, отнесенный к одной частице), как и должно было быть при $T = \text{const}$.

Г Л А В А III

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ГИББСА

§ 28. Распределение Гиббса

Перейдем теперь к поставленной в гл. I задаче о нахождении функции распределения для любого макроскопического тела, являющегося малой частью какой-либо большой замкнутой системы (подсистемой). Наиболее удобный и общий способ подхода к решению этой задачи основан на применении ко всей системе микроканонического распределения.

Выделим из замкнутой системы интересующее нас тело и будем рассматривать систему как составленную из двух частей: из данного тела и всей остальной ее области, которую мы будем называть по отношению к телу «средой».

Микроканоническое распределение (6.6) напишется в виде

$$d\omega = \text{const} \cdot \delta(E + E' - E^{(0)})d\Gamma\, d\Gamma', \tag{28.1}$$

где E, $d\Gamma$ и E', $d\Gamma'$ относятся соответственно к телу и среде, а $E^{(0)}$ — заданное значение энергии замкнутой системы; этому значению должна быть равна сумма $E+E'$ энергий тела и среды.

Нашей целью является нахождение вероятности ω_n такого состояния всей системы, при котором данное тело находится в некотором определенном квантовом состоянии (с энергией E_n), т. е. в состоянии, описанном микроскопическим образом. Микроскопическим же состоянием среды мы при этом не интересуемся, т. е. будем считать, что она находится в некотором макроскопически описанном состоянии. Пусть $\Delta\Gamma'$ есть статистический вес макроскопического состояния среды; обозначим также через $\Delta E'$ интервал значений энергии среды, соответствующий интервалу $\Delta\Gamma'$ квантовых состояний в указанном в § 7 смысле.

Искомую вероятность w_n мы найдем, заменив в (28.1) $d\Gamma$ единицей, положив $E = E_n$ и проинтегрировав по $d\Gamma'$:

$$w_n = \text{const} \cdot \int \delta(E_n + E' - E^{(0)})d\Gamma'.$$

Пусть $\Gamma'(E')$ — полное число квантовых состояний среды с энергией, меньшей или равной E'. Поскольку подынтегральное

выражение зависит только от E', можно перейти к интегрированию по dE', написав:

$$d\Gamma' = \frac{d\Gamma'(E')}{dE'}dE'.$$

Производную $d\Gamma'/dE'$ заменяем (ср. § 7) отношением

$$\frac{d\Gamma'}{dE'} = \frac{e^{S'(E')}}{\Delta E'},$$

где $S'(E')$ — энтропия среды как функция ее энергии (функцией E' является, конечно, также и $\Delta E'$). Таким образом,

$$w_n = \text{const} \cdot \int \frac{e^{S'}}{\Delta E'}\delta(E' + E_n - E^{(0)})dE'.$$

Благодаря наличию δ-функции интегрирование сводится к замене E' на $E^{(0)} - E_n$, и получаем

$$w_n = \text{const} \cdot \left(\frac{e^{S'}}{\Delta E'}\right)_{E'=E^{(0)}-E_n}. \tag{28.2}$$

Учтем теперь, что вследствие малости тела его энергия E_n мала по сравнению с $E^{(0)}$. Величина $\Delta E'$ относительно очень мало меняется при незначительном изменении E'; поэтому в ней можно просто положить $E' = E^{(0)}$, после чего она превратится в не зависящую от E_n постоянную. В экспоненциальном же множителе $e^{S'}$ надо разложить $S'(E^{(0)} - E_n)$ по степеням E_n, сохранив также и линейный член:

$$S'(E^{(0)} - E_n) = S'(E^{(0)}) - E_n\frac{dS'(E^{(0)})}{dE^{(0)}}.$$

Но производная от энтропии S' по энергии есть не что иное, как $1/T$, где T — температура системы (температура тела и среды одинакова, так как система предполагается находящейся в равновесии).

Таким образом, получаем окончательно для w_n следующее выражение:

$$w_n = A\exp\left(-\frac{E_n}{T}\right), \tag{28.3}$$

где A — не зависящая от E_n нормировочная постоянная. Это — одна из важнейших формул статистики; она определяет статистическое распределение любого макроскопического тела, являющегося сравнительно малой частью некоторой большой замкнутой системы. Распределение (28.3) называется *распределением Гиббса* или *каноническим распределением*; оно было

открыто Гиббсом (J. W. Gibbs) для классической статистики в 1901 г.

Нормировочная постоянная A определяется условием $\sum w_n = 1$, откуда

$$\frac{1}{A} = \sum_n e^{-E_n/T}. \tag{28.4}$$

Среднее значение любой физической величины f, характеризующей данное тело, может быть вычислено с помощью распределения Гиббса по формуле

$$\bar{f} = \sum_n w_n f_{nn} = \frac{\sum\limits_n f_{nn} e^{-E_n/T}}{\sum\limits_n e^{-E_n/T}}. \tag{28.5}$$

В классической статистике выражение, в точности соответствующее формуле (28.3), получается для функции распределения в фазовом пространстве:

$$\rho(p, q) = Ae^{-E(p,q)/T}, \tag{28.6}$$

где $E(p, q)$ — энергия тела как функция его координат и импульсов [1]). Нормировочная постоянная A определяется условием

$$\int \rho \, dp \, dq = A \int e^{-E(p,q)/T} dp \, dq = 1. \tag{28.7}$$

На практике часто приходится иметь дело со случаями, когда квазиклассическим является не все микроскопическое движение частиц, а лишь движение, соответствующее части степеней свободы, в то время как по остальным степеням свободы движение является квантовым (так, например, может быть квазиклассическим поступательное движение молекул при квантовом характере внутримолекулярного движения атомов). В таком случае уровни энергии тела можно написать в виде функций от квазиклассических координат и импульсов: $E_n = E_n(p, q)$, где n обозначает совокупность квантовых чисел, определяющих «квантовую часть» движения, для которого значения p и q играют роль параметров. Формула распределения Гиббса напишется тогда в виде

$$dw_n(p, q) = Ae^{-E_n(p,q)/T} dp_{\text{кл}} dq_{\text{кл}}, \tag{28.8}$$

[1]) Во избежание недоразумений лишний раз напомним, что w_n (или ρ) являются монотонными функциями энергии и отнюдь не должны иметь максимума при $E = \overline{E}$. Острый максимум при $E = \overline{E}$ имеет функция распределения по энергии, получающаяся умножением w_n на $d\Gamma(E)/dE$.

где $dp_{\text{кл}}dq_{\text{кл}}$ — произведение дифференциалов «квазиклассических» координат и импульсов.

Наконец, необходимо сделать следующее замечание по поводу круга вопросов, для решения которых можно применять распределение Гиббса. Мы все время говорили о последнем как о статистическом распределении для подсистемы, каковым оно в действительности и является. Весьма важно, однако, что это же распределение можно с полным успехом применять и для определения основных статистических свойств замкнутых тел. Действительно, такие свойства тела, как значения его термодинамических величин или распределения вероятностей для координат и скоростей отдельных его частиц, очевидно, не зависят от того, рассматриваем ли мы тело как замкнутое или как помещенное в воображаемый термостат (§ 7). В последнем случае, однако, тело становится «подсистемой», и распределение Гиббса применимо к нему буквально. Отличие замкнутого тела от незамкнутого проявляется при применении распределения Гиббса по существу лишь при рассмотрении сравнительно мало интересного вопроса о флуктуациях полной энергии тела. Распределение Гиббса дает для средней флуктуации этой величины отличное от нуля значение, которое для тела, находящегося в среде, имеет реальный смысл, а для замкнутого тела — совершенно фиктивно, так как энергия такого тела по определению постоянна и не флуктуирует.

Возможность применения (в указанном смысле) распределения Гиббса к замкнутым телам видна также и из того, что оно по существу очень слабо отличается от микроканонического (и в то же время несравненно удобнее для проведения конкретных расчетов). Действительно, микроканоническое распределение эквивалентно, грубо говоря, признанию равновероятными всех микросостояний тела, отвечающих заданному значению его энергии. Каноническое же распределение «размазано» по некоторому интервалу значений энергии, ширина которого (порядка величины средней флуктуации энергии), однако, для макроскопического тела ничтожно мала.

§ 29. Распределение Максвелла

Энергия $E(p, q)$ в формуле распределения Гиббса классической статистики всегда может быть представлена как сумма двух частей — кинетической и потенциальной энергий. Из них первая есть квадратичная функция от импульсов атомов[1]),

[1]) Предполагается, что мы пользуемся декартовыми координатами.

а вторая — функция от их координат, причем вид этой функции зависит от закона взаимодействия частиц внутри тела (и от внешнего поля, если такое имеется). Если кинетическую и потенциальную энергии обозначить соответственно как $K(p)$ и $U(q)$, то $E(p,q) = K(p) + U(q)$, и вероятность $dw = \rho(p,q)dp\,dq$ напишется в виде

$$dw = A\exp\Big(-\frac{U(q)}{T} - \frac{K(p)}{T}\Big)dp\,dq,$$

т. е. разбивается на произведение двух множителей, из которых один зависит только от координат, а другой — только от импульсов. Это означает, что вероятности для импульсов и координат независимы друг от друга в том смысле, что определенные значения импульсов никак не влияют на вероятности тех или иных значений координат, и обратно. Таким образом, вероятность различных значений импульсов может быть написана в виде

$$dw_p = ae^{-K(p)/T}dp, \tag{29.1}$$

а распределение вероятности для координат

$$dw_q{}^{-U(q)/T}dq. \tag{29.2}$$

Так как сумма вероятностей всех возможных значений импульсов (и то же самое для координат) должна быть равна единице, то каждая из вероятностей dw_p и dw_q должна быть нормирована, т. е. их интегралы по всем возможным для данного тела значениям импульсов или координат должны быть равны единице. Из этих условий можно определить постоянные a и b в (29.1) и (29.2).

Займемся изучением распределения вероятностей для импульсов, еще раз подчеркнув при этом весьма существенный факт, что в классической статистике такое распределение нисколько не зависит от рода взаимодействия частиц внутри системы или от рода внешнего поля и потому распределение может быть выражено в виде, пригодном для любых тел[1]).

Кинетическая энергия всего тела равна сумме кинетических энергий каждого из входящих в него атомов, и вероятность опять разбивается на произведение множителей, из которых каждый зависит от импульсов только одного из атомов. Это вновь означает, что вероятности импульсов различных атомов не зависят друг от друга, т. е. импульс одного из них никак не влияет на вероятности импульсов всех других. Поэтому можно

[1]) В квантовой статистике это утверждение, вообще говоря, не справедливо.

писать распределение вероятностей для импульсов каждого атома в отдельности.

Для атома с массой m кинетическая энергия равна $\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2m}$, где p_x, p_y, p_z — декартовы составляющие его импульса, а распределение вероятностей имеет вид

$$dw_p = a \exp\Big[-\frac{1}{2mT}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)\Big] dp_x dp_y dp_z.$$

Постоянная a определяется условием нормировки. Интегрирования по dp_x, dp_y, dp_z разделяются и производятся с помощью известной формулы

$$\int\limits_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}.$$

В результате находим $a = (2\pi mT)^{-3/2}$, и мы получаем окончательное распределение вероятностей для импульсов в виде

$$dw_p = \frac{1}{(2\pi mT)^{3/2}} \exp\Big[-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mT}\Big] dp_x dp_y dp_z. \tag{29.3}$$

Переходя от импульсов к скоростям ($\mathbf{p} = m\mathbf{v}$), можно написать аналогичное распределение для скоростей:

$$dw_{\mathbf{v}} = \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2T}\right] dv_x dv_y dv_z. \tag{29.4}$$

Это — так называемое *распределение Максвелла* (*J. C. Maxwell*, 1860). Заметим, что оно снова распадается на произведение трех независимых множителей:

$$dw_{v_x} = \sqrt{\frac{m}{2\pi T}} e^{-mv_x^2/2T} dv_x, \ldots, \tag{29.5}$$

каждый из которых определяет распределение вероятностей для отдельной компоненты скорости.

Если тело состоит из молекул (например, многоатомный газ), то наряду с распределением Максвелла для отдельных атомов такое же распределение имеет место и для поступательного движения молекул как целых. Действительно, из кинетической энергии молекулы можно выделить в виде слагаемого энергию поступательного движения, в результате чего искомое распределение выделится в виде выражения (29.4), в котором под m надо будет понимать полную массу молекулы, а под v_x, v_y, v_z —

компоненты скорости ее центра инерции. Подчеркнем, что распределение Максвелла для поступательного движения молекул может иметь место вне зависимости от характера внутримолекулярного движения атомов (и вращения молекулы), в том числе и в случае, когда последнее должно описываться квантовым образом[1]).

Выражение (29.4) написано в декартовых координатах в «пространстве скоростей». Если от декартовых координат перейти к сферическим, то получится

$$dw_{\mathbf{v}} = \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} e^{-mv^2/2T} v^2 \sin\theta \cdot d\theta\, d\varphi\, dv, \tag{29.6}$$

где v — абсолютная величина скорости, а θ и φ — полярный угол и азимут, определяющие направление скорости. Интегрируя по углам, найдем распределение вероятностей для абсолютной величины скорости

$$dw_v = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} e^{-mv^2/2T} v^2 dv. \tag{29.7}$$

Иногда бывает удобно пользоваться цилиндрическими координатами в пространстве скоростей. Тогда

$$dw_{\mathbf{v}} = \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{m(v_z^2 + v_r^2)}{2T}\right] v_r dv_r dv_z d\varphi, \tag{29.8}$$

где v_z — компонента скорости по оси z, v_r — перпендикулярная к оси z компонента скорости, а φ — угол, определяющий направление последней.

Вычислим среднее значение кинетической энергии атома. Согласно определению средних значений и пользуясь (29.5), находим для любой декартовой компоненты скорости[2])

$$\overline{v_x^2} = \sqrt{\frac{m}{2\pi T}} \int\limits_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 e^{-mv_x^2/2T} dv_x = \frac{T}{m}. \tag{29.9}$$

[1]) Распределение Максвелла справедливо, очевидно, и для так называемого броуновского движения взвешенных в жидкости частиц.

[2]) Приведем для справок значения часто встречающихся при применениях распределения Максвелла интегралов вида

$$I_n = \int\limits_0^\infty e^{\alpha x^2} x^n dx.$$

Подстановка $\alpha x^2 = y$ дает

$$I_n = \frac{1}{2}\alpha^{-\frac{n+1}{2}} \int\limits_0^\infty e^{-y} y^{\frac{n-1}{2}} dy = \frac{1}{2}\alpha^{-\frac{n+1}{2}} \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right),$$

Поэтому среднее значение кинетической энергии атома равно $3T/2$. Можно, следовательно, сказать, что средняя кинетическая энергия всех частиц тела в классической статистике всегда равна $3NT/2$, где N — полное число частиц.

З а д а ч и

1. Найти среднее значение n-й степени абсолютной величины скорости.

Р е ш е н и е. Пользуясь (29.7), находим

$$\langle v^n\rangle = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2}\int\limits_0^\infty e^{-mv^2/2T}v^{n+2}dv\,\frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{2T}{m}\right)^{n/2}\Gamma\left(\frac{n+3}{2}\right).$$

В частности, если n — четное число ($n=2r$), то

$$\langle v^{2r}\rangle = \left(\frac{T}{m}\right)^r(2r+1)!!$$

Если же $n=2r+1$, то

$$\langle v^{2r+1}\rangle = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{2T}{m}\right)^{\frac{2r+1}{2}}(r+1)!$$

2. Найти средний квадрат флуктуации скорости.

Р е ш е н и е. Пользуясь результатом задачи 1 для $n=1$ и $n=2$, находим

$$\langle(\Delta v)^2\rangle = \overline{v^2} - v^2\frac{T}{m}\left(3-\frac{8}{\pi}\right).$$

3. Найти среднюю энергию, средний квадрат энергии и средний квадрат флуктуации кинетической энергии атома.

Р е ш е н и е. Пользуясь результатами задачи 1, находим

$$\overline{\varepsilon} = \frac{m}{2}\overline{v^2} = \frac{3T}{2},\quad \overline{\varepsilon^2} = \frac{15}{4}T^2,\quad \langle(\Delta\varepsilon)^4\rangle = \frac{3}{2}T^2.$$

4. Найти распределение вероятностей для кинетической энергии атома.

Р е ш е н и е.

$$dw_\varepsilon = \frac{2}{\sqrt{\pi T^3}}e^{-\varepsilon/T}\sqrt{\varepsilon}\,d\varepsilon.$$

где $\Gamma(x)$ — гамма-функция. В частности, если $n=2r$, $r>0$, то

$$I_{2r} = \frac{(2r-1)!!}{2^{r+1}}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha^{2r+1}}},$$

где $(2r-1)!! = 1\cdot3\cdot5\ldots(2r-1)$. Если $r=0$, то

$$I_0 = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}.$$

Если же $n=2r+1$, то

$$I_{2r+1} = \frac{r!}{2\alpha^{r+1}}.$$

Тот же интеграл в пределах от $-\infty$ до $+\infty$ равен в последнем случае нулю, а в первых двух — удвоенному интегралу от 0 до ∞.

5. Найти распределение вероятностей для угловых скоростей вращения молекул.

Р е ш е н и е. По тем же причинам, что и для поступательного движения, можно писать (в классической статистике) распределение вероятностей для вращения каждой молекулы в отдельности. Кинетическая энергия вращения молекулы, рассматриваемой как твердое тело (что возможно в силу малости внутримолекулярных колебаний атомов), равна

$$\varepsilon_{\text{вр}} = \frac{1}{2}(I_1\Omega_1^2 + I_2\Omega_2^2 + I_3\Omega_3^2)\frac{1}{2}\left(\frac{M_1^2}{I_1} + \frac{M_2^2}{I_2} + \frac{M_3^2}{I_3}\right),$$

где I_1, I_2, I_3 — главные моменты инерции, Ω_1, Ω_2, Ω_3 — проекции угловой скорости на главные оси инерции, а $M_1 = I_1\Omega_1$, $M_2 = I_2\Omega_2$, $M_3 = I_3\Omega_3$ — компоненты момента вращения, играющие роль обобщенных импульсов для скоростей Ω_1, Ω_2, Ω_3. Нормированное распределение вероятностей для компонент момента есть

$$dw_{\mathbf{M}} = (2\pi T)^{-3/2}(I_1I_2I_3)^{-1/2}\exp\left[-\frac{1}{2T}\left(\frac{M_1^2}{I_1}I_1 + \frac{M_2^2}{I_2} + \frac{M_3^2}{I_3}\right)\right]dM_1dM_2dM_3,$$

а для угловой скорости

$$dw_{\Omega} = (2\pi T)^{-3/2}(I_1I_2I_3)^{1/2}\exp\left[-\frac{1}{2T}(I_1\Omega_1^2 + I_2\Omega_2^2 + I_3\Omega_3^2)\right]d\Omega_1d\Omega_2d\Omega_3.$$

6. Найти средние квадраты абсолютной величины угловой скорости и момента вращения молекулы.

Р е ш е н и е. С помощью найденных распределений получим

$$\langle\Omega^2\rangle = T\left(\frac{1}{I_1} + \frac{1}{I_2} + \frac{1}{I_3}\right), \quad \langle M^2\rangle = T(I_1 + I_2 + I_3).$$

§ 30. Распределение вероятностей для осциллятора

Рассмотрим тело, атомы которого совершают малые колебания относительно некоторых положений равновесия. Речь может идти о колебаниях атомов кристалла или о колебаниях атомов в молекулах газа (в последнем случае движение молекулы как целого не влияет на колебания атомов в ней и не сказывается на результатах).

Как известно из механики, функция Гамильтона (энергия) системы, состоящей из произвольного числа частиц, совершающих малые колебания, может быть представлена в виде суммы

$$E(p,q) = \frac{1}{2}\sum_{\alpha}(p_\alpha^2 + \omega_\alpha^2 q_\alpha^2),$$

где q_α — так называемые нормальные координаты колебаний (в точках равновесия $q_\alpha = 0$), $p_\alpha = \dot{q}_\alpha$ — соответствующие им обобщенные импульсы, а ω_α — частоты колебаний. Другими словами, $E(p,q)$ распадается на сумму независимых членов, каждый из которых соответствует отдельному нормальному колебанию

(или, как говорят, осциллятору). В квантовой механике то же самое имеет место для оператора Гамильтона системы, так что каждый осциллятор квантуется независимо, и уровни энергии системы представляются суммами

$$\sum_\alpha \hbar\omega_\alpha\Big(n_\alpha + \frac{1}{2}\Big)$$

(n_α — целые числа).

В силу этих обстоятельств распределение Гиббса для системы в целом распадается на произведение независимых множителей, каждый из которых определяет статистическое распределение для отдельного осциллятора. На этом основании мы рассматриваем ниже отдельный осциллятор.

Определим распределение вероятностей для координаты q осциллятора[1]) (индекс α, указывающий номер осциллятора, в дальнейшем везде опускаем). В классической статистике этот вопрос решался бы совсем просто: поскольку потенциальная энергия осциллятора есть $(1/2)\omega^2 q^2$, то распределение вероятностей энергия дается формулой

$$dw_q = Ae^{-\omega^2 q^2/2T}dq,$$

или, определяя A из условия нормировки,

$$dw_q = \frac{\omega}{\sqrt{2\pi T}}e^{-\omega^2 q^2/2T}dq \tag{30.1}$$

(интегрирование по dq можно производить ввиду быстрой сходимости интеграла в пределах от $-\infty$ до $+\infty$).

Обратимся к решению поставленной задачи в квантовом случае. Пусть $\psi_n(q)$ — волновые функции стационарных состояний осциллятора, соответствующие уровням энергии

$$\varepsilon_n = \hbar\omega\Big(n + \frac{1}{2}\Big).$$

Если осциллятор находится в n-м состоянии, то квантовомеханическое распределение вероятностей для его координаты определяется квадратом ψ_n^2 (в данном случае функции ψ_n вещественны, и поэтому мы пишем просто ψ_n^2 вместо квадрата модуля $|\psi_n|^2$). Искомое статистическое распределение вероятностей получится, если умножить ψ_n^2 на вероятность w_n найти осциллятор в n-м состоянии, а затем суммировать по всем возможным состояниям.

[1]) Нормальная координата q имеет размерность см $\cdot$ г$^{1/2}$.

Согласно распределению Гиббса w_n имеет вид

$$w_n = ae^{-\varepsilon_n/T},$$

где a — постоянная. Таким образом, получаем формулу

$$dw_q = a\,dq\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\varepsilon_n/T}\psi_n^2, \tag{30.2}$$

которая находится, разумеется, в полном соответствии с общей формулой (5.8).

Для вычисления стоящей здесь суммы можно применить следующий прием. Вводим обозначение $dw_q = \rho_q dq$ и составляем производную

$$\frac{d\rho_q}{dq} = 2a\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\varepsilon_n/T}\psi_n\frac{d\psi_n}{dq}.$$

Введя оператор импульса $\widehat{p} = -i\hbar d/dq$ и помня, что импульс осциллятора имеет отличные от нуля матричные элементы лишь для переходов с $n \to n \pm 1$ (см. III, § 23), пишем:

$$\frac{d\psi_n}{dq} = \frac{i}{\hbar}\widehat{p}\psi_n = \frac{i}{\hbar}(p_{n-1,n}\psi_{n-1} + p_{n+1,n}\psi_{n+1}) =$$

$$= \frac{\omega}{\hbar}(q_{n-1,n}\psi_{n-1} - q_{n+1,n}\psi_{n+1})$$

(использованы соотношения

$$p_{n-1,n} = -i\omega q_{n-1,n}, \qquad p_{n+1,n} = i\omega q_{n+1,n}$$

между матричными элементами импульса и координаты). Таким образом, имеем

$$\frac{d\rho_q}{dq} = \frac{2a\omega}{\hbar}\left\{\sum_{n=0}^{\infty} q_{n-1,n}\psi_n\psi_{n-1}e^{-\varepsilon_n/T} - \sum_{n=0}^{\infty} q_{n+1,n}\psi_n\psi_{n+1}e^{-\varepsilon_n/T}\right\}.$$

В первой сумме меняем обозначение индекса суммирования ($n \to n+1$) и, принимая во внимание соотношения

$$\varepsilon_{n+1} = \varepsilon_n + \hbar\omega, \quad q_{n+1,n} = q_{n,n+1}, \quad q_{-1,0} = 0,$$

находим

$$\frac{d\rho_q}{dq} = -\frac{2a\omega}{\hbar}(1 - e^{-\hbar\omega/T})\sum_{n=0}^{\infty} q_{n,n+1}\psi_n\psi_{n+1}e^{-\varepsilon_n/T}.$$

Аналогичным образом найдем равенство

$$q\rho_q = a(1 + e^{-\hbar\omega/T})\sum_{n=0}^{\infty} q_{n,n+1}\psi_n\psi_{n+1}e^{-\varepsilon_n/T}.$$

Сравнив оба равенства, получим уравнение

$$\frac{d\rho_q}{dq} = -\Big(\frac{2\omega}{\hbar}\,\mathrm{th}\,\frac{\hbar\omega}{2T}\Big)q\rho_q,$$

откуда

$$\rho_q = \mathrm{const}\cdot\exp\Big(-q^2\frac{\omega}{\hbar}\,\mathrm{th}\,\frac{\hbar\omega}{2T}\Big).$$

Определяя постоянную из условия нормировки, получим окончательно следующую формулу (*F. Block*, 1932):

$$dw_q = \Big(\frac{\omega}{\pi\hbar}\,\mathrm{th}\,\frac{\hbar\omega}{2T}\Big)^{1/2}\exp\Big(-q^2\frac{\omega}{\hbar}\,\mathrm{th}\,\frac{\hbar\omega}{2T}\Big)dq. \tag{30.3}$$

Таким образом, и в квантовом случае вероятности различных значений координаты осциллятора распределены по закону вида $\exp(-\alpha q^2)$, но с другим по сравнению с классической статистикой значением коэффициента α. В предельном случае $\hbar\omega \ll T$, когда квантование уже не играет роли, формула (30.3), как и следовало, переходит в (30.1).

В обратном предельном случае $\hbar\omega \gg T$ формула (30.3) переходит в

$$dw_q = \sqrt{\frac{\omega}{\pi\hbar}}e^{-q^2\omega/\hbar}dq,$$

т. е. в чисто квантовое распределение вероятностей координаты в нормальном состоянии осциллятора[1]). Это соответствует тому, что при $T \ll \hbar\omega$ колебания осциллятора практически не возбуждены.

Распределение вероятностей для импульса осциллятора можно написать по аналогии с (30.3), не проводя вычислений заново. Дело в том, что задача о квантовании осциллятора полностью симметрична в отношении координаты и импульса, и волновые функции осциллятора в p-представлении совпадают с его обычными координатными волновыми функциями (с заменой q на p/ω; см. III, § 23, задача 1). Поэтому искомое распределение есть

$$dw_p = \Big(\frac{1}{\pi\hbar\omega}\,\mathrm{th}\,\frac{\hbar\omega}{2T}\Big)^{1/2}\exp\Big(-\frac{p^2}{\hbar\omega}\,\mathrm{th}\,\frac{\hbar\omega}{2T}\Big)dp. \tag{30.4}$$

В классическом предельном случае ($\hbar\omega \ll T$) оно переходит в обычное распределение Максвелла

$$dw_p = (2\pi T)^{-1/2}e^{-p^2/2T}dp. \tag{30.5}$$

[1]) Это есть квадрат модуля волновой функции нормального состояния осциллятора.

З а д а ч а

Определить координатную матрицу плотности гармонического осциллятора.

Р е ш е н и е. Координатная матрица плотности осциллятора, отвечающая статистическому равновесию, определяется формулой

$$\rho(q,q') = a\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\varepsilon_n/T}\psi_n(q')\psi_n(q)$$

(ср. примеч. на с. 33). Положим $q = r+s$, $q' = r-s$ и вычислим производную $(\partial\rho/\partial s)_r$. Подобно аналогичному вычислению в тексте, получим

$$\frac{\partial\rho}{\partial s} = \frac{\partial\rho}{\partial q} - \frac{\partial\rho}{\partial q'} = -\frac{a\omega}{\hbar}(1+e^{-\hbar\omega/T})\sum_{n=0}^{\infty} q_{n,n+1}[\psi_{n+1}(q)\psi_n(q') - \psi_n(q)\psi_{n+1}(q')].$$

Вычислив таким же образом величину $s\rho = (q-q')\rho/2$ и сравнив с найденной производной, получим

$$\left(\frac{\partial\rho}{\partial s}\right)_r = -s\rho\frac{2\omega}{\hbar}\operatorname{cth}\frac{\hbar\omega}{2T},$$

откуда

$$\rho(q,q') = A(r)\exp\left(-s^2\frac{\omega}{\hbar}\operatorname{cth}\frac{\hbar\omega}{2T}\right).$$

Функция $A(r)$ определяется требованием, чтобы при $s=0$, т. е. при $q=q'=r$, «диагональные элементы» матрицы плотности $\rho(q,q)$ совпадали с (30.3). Окончательно имеем

$$\rho(q,q') = \left(\frac{\omega}{\pi\hbar}\operatorname{th}\frac{\hbar\omega}{2T}\right)^{1/2}\exp\left\{-\frac{\omega(q+q')^2}{4\hbar}\operatorname{th}\frac{\hbar\omega}{2T} - \frac{\omega(q-q')^2}{4\hbar}\operatorname{cth}\frac{\hbar\omega}{2T}\right\}.$$

§ 31. Свободная энергия в распределении Гиббса

Согласно формуле (7.9) энтропия тела может быть вычислена как среднее значение логарифма его функции распределения:

$$S = -\langle\ln w_n\rangle.$$

Подставив сюда распределение Гиббса (28.3), получим

$$S = -\ln A + \frac{\overline{E}}{T},$$

откуда $\ln A = (\overline{E} - TS)/T$. Но средняя энергия $\overline{E}$ есть как раз то, что понимается под энергией в термодинамике, поэтому $\overline{E} - TS = F$ и $\ln A = F/T$, т. е. нормировочная постоянная распределения непосредственно связана со свободной энергией тела.

Таким образом, распределение Гиббса можно написать в виде

$$w_n = \exp \frac{F - E_n}{T}, \tag{31.1}$$

в котором оно наиболее часто и применяется. Тем же способом получим в классическом случае с помощью (7.12) выражение

$$\rho = (2\pi\hbar)^{-s} \exp \frac{F - E(p,q)}{T}. \tag{31.2}$$

Условие нормировки для распределения (31.1) гласит:

$$\sum_n w_n = e^{F/T} \sum_n e^{-E_n/T} = 1,$$

или

$$F = -T \ln \sum_n e^{-E_n/T}. \tag{31.3}$$

Эта формула является основой для термодинамических применений распределения Гиббса. Она дает в принципе возможность вычислить термодинамические функции любого тела, если известен его энергетический спектр.

Стоящую в (31.3) под знаком логарифма сумму обычно называют *статистической суммой*. Она представляет собой не что иное, как след оператора $\exp(-\widehat{H}/)$, где $\widehat{H}$ — гамильтониан данного тела[1]):

$$Z \equiv \sum_n e^{-E_n/T} = \mathrm{Sp}(e^{-\widehat{H}/}). \tag{31.4}$$

Такая форма записи обладает тем преимуществом, что для вычисления следа можно пользоваться любой полной системой волновых функций.

Аналогичная формула в классической статистике получается из условия нормировки для распределения (31.2). Предварительно, однако, необходимо учесть следующее обстоятельство, которое было несущественно до тех пор, пока мы интересовались функцией распределения как таковой и не связывали нормировочный коэффициент с определенной количественной характеристикой тела — его свободной энергией. Если, например, переменить местами два одинаковых атома, то после такой перестановки микросостояние тела будет изображаться другой

[1]) В соответствии с общими правилами под $\exp(-\widehat{H}/)$ понимается оператор, собственные функции которого совпадают с собственными функциями оператора $\widehat{H}$, а собственные значения равны $\exp(-E_n/T)$.

фазовой точкой, получающейся из первоначальной заменой координат и импульсов одного атома координатами и импульсами другого. С другой стороны, ввиду одинаковости переставляемых атомов оба состояния тела физически тождественны. Таким образом, одному и тому же физическому микросостоянию тела в фазовом пространстве соответствует целый ряд точек. Между тем, при интегрировании распределения (31.2) каждое состояние должно, разумеется, учитываться лишь однократно[1]). Другими словами, мы должны интегрировать лишь по тем областям фазового пространства, которые соответствуют физически различным состояниям тела; мы будем отмечать это обстоятельство штрихом у знака интеграла.

Таким образом, получим формулу

$$F = -T \ln \int' e^{-E(p,q)/T} d\Gamma; \tag{31.5}$$

здесь и везде в аналогичных случаях ниже символом $d\Gamma$ обозначается элемент объема фазового пространства, деленный на $(2\pi\hbar)^s$:

$$d\Gamma = \frac{dp\,dq}{(2\pi\hbar)^s}. \tag{31.6}$$

Таким образом, статистическая сумма квантовой формулы (31.3) заменяется *статистическим интегралом*. Как уже указывалось в § 29, классическая энергия $E(p, q)$ всегда может быть представлена в виде суммы кинетической $K(p)$ и потенциальной $U(q)$ энергий. Кинетическая энергия есть квадратичная функция импульсов, и интегрирование по ним может быть произведено в общем виде. Поэтому задача о вычислении статистического интеграла в действительности сводится к задаче об интегрировании функции $\exp[-U(q)/T]$ по координатам.

При фактическом вычислении статистического интеграла обычно бывает удобным расширить область интегрирования, вводя при этом соответствующий поправочный множитель. Пусть, например, речь идет о газе, состоящем из N одинако-

[1]) Это обстоятельство становится в особенности очевидным, если рассматривать классический статистический интеграл как предел квантовой статистической суммы. В последней суммирование производится по всем различным квантовым состояниям, и никакого вопроса вообще не возникает (напомним, что в силу квантовомеханического принципа симметрии волновых функций квантовое состояние вообще не меняется от перестановок одинаковых частиц).

С чисто классической точки зрения необходимость такого понимания статистического интегрирования связана с тем, что в противном случае нарушилась бы мультипликативность статистического веса, а с ним и аддитивность энтропии и других термодинамических величин.

вых атомов. Тогда можно производить интегрирование по координатам каждого атома независимо, распространив интегрирование по всему занимаемому газом объему; результат, однако, надо будет разделить на число возможных перестановок N атомов, т. е. на $N!$. Другими словами, интеграл $\int'$ можно заменить деленным на $N!$ интегралом по всему фазовому пространству:

$$\int' \dots d\Gamma = \frac{1}{N!} \int \dots d\Gamma. \tag{31.7}$$

Аналогичным образом удобно расширить область интегрирования для газа, состоящего из N одинаковых молекул: по координатам молекул как целых (по координатам их центров инерции) интегрируем независимо по всему объему, а по внутримолекулярным координатам атомов — в каждой молекуле по ее собственному «объему» (т. е. по небольшой области, в которой могут еще с заметной вероятностью находиться составляющие молекулу атомы); после этого интеграл снова должен быть поделен на $N!$.

З а д а ч и

1. Потенциальная энергия взаимодействия частиц тела есть однородная функция n-го порядка от их координат. Воспользовавшись соображениями подобия, определить, какой вид должна иметь свободная энергия такого тела в классической статистике.

Р е ш е н и е. В статистическом интеграле

$$Z = \int' \exp\left(-\frac{K(p)+U(q)}{T}\right) d\Gamma$$

заменим все q на λq и все p на $\lambda^{n/2}p$ (где λ — произвольная постоянная). Если одновременно заменить T на $\lambda^n T$, то подынтегральное выражение останется неизменным. Изменятся, однако, пределы интегрирования по координатам — линейные размеры области интегрирования изменятся в $1/\lambda$ раз, что сводится к подобному изменению объема в λ^{-3} раз; для того чтобы оставить пределы интегрирования неизменными, надо, следовательно, одновременно заменить V на $\lambda^3 V$. После всех этих замен интеграл умножится еще на $\lambda^{3N(1+n/2)}$ от преобразования переменных в $d\Gamma$ ($s = 3N$ координат и столько же импульсов; N — число частиц в теле). Таким образом, мы приходим к выводу, что при замене

$$V \to \lambda^3 V, \qquad T \to \lambda^n T$$

статистический интеграл

$$Z \to \lambda^{3N\left(1+\frac{n}{2}\right)} Z.$$

Наиболее общий вид функции $Z(V,T)$, обладающей этим свойством, есть

$$Z = T^{3N\left(\frac{1}{2}+\frac{1}{n}\right)} f\left(VT^{-\frac{3}{n}}\right),$$

где f — произвольная функция одной переменной.

Отсюда находим для свободной энергии выражение вида

$$F = -3\left(\frac{1}{2}+\frac{1}{n}\right)NT\ln T + NT\varphi\left(\frac{VT^{-3/n}}{N}\right), \tag{1}$$

в которое входит всего одна неизвестная функция от одной переменной (число N введено во второй член в (1) таким образом, чтобы F обладало должным свойством аддитивности).

2. Вывести теорему вириала для макроскопического тела, у которого потенциальная энергия взаимодействия частиц есть однородная функция n-го порядка от их координат.

Р е ш е н и е. Следуя методу вывода теоремы вириала в механике (см. I, § 10), вычисляем производную по времени от суммы $\sum \mathbf{rp}$, где $\mathbf{r}$ и $\mathbf{p}$ — радиусы-векторы и импульсы частиц тела. Имея в виду, что $\dot{\mathbf{r}} = \partial K(p)/\partial \mathbf{p}$ и что $K(p)$ есть однородная функция второго порядка от импульсов, находим

$$\frac{d}{dt}\sum \mathbf{rp} = \sum \mathbf{p}\frac{\partial K(p)}{\partial \mathbf{p}} + \sum \mathbf{r}\dot{\mathbf{p}} = 2K(p) + \sum \mathbf{r}\dot{\mathbf{p}}.$$

Частицы тела совершают движение в конечной области пространства со скоростями, не обращающимися в бесконечность. Поэтому величина $\sum \mathbf{rp}$ ограничена, и среднее значение ее производной по времени обращается в нуль, так что

$$2K + \left\langle \sum \mathbf{r}\dot{\mathbf{p}} \right\rangle = 0$$

(где $K = \langle K(p)\rangle$). Производные $\dot{\mathbf{p}}$ определяются силами, действующими на частицы тела. При суммировании по всем частицам надо учесть наряду с силами взаимодействия этих частиц друг с другом также и силы, действующие на тело (по его поверхности) со стороны окружающих тел:

$$\left\langle \sum \mathbf{r}\dot{\mathbf{p}} \right\rangle = -\left\langle \sum \mathbf{r}\frac{\partial U(q)}{\partial \mathbf{r}} \right\rangle - P\oint \mathbf{r}\, d\mathbf{f} = -nU - 3PV$$

(интеграл по поверхности преобразуем в интеграл по объему и замечаем, что $\operatorname{div}\mathbf{r} = 3$). Таким образом, получим $2K - nU - 3PV = 0$ или, вводя полную энергию $E = U + K$,

$$(n+2)K = nE + 3PV. \tag{2}$$

Это и есть искомая теорема. Она справедлива не только в классической, но и в квантовой теории. В классическом случае средняя кинетическая энергия $K = 3NT/2$ и соотношение (2) дают

$$E + \frac{3}{n}PV = 3\left(\frac{1}{2}+\frac{1}{n}\right)NT. \tag{3}$$

Эту формулу можно было бы вывести и из выражения (1) для свободной энергии, полученного в задаче 1.

В случае взаимодействия частиц по закону Кулона ($n = -1$) имеем из (2)

$$K = -E + 3PV.$$

Это соотношение является предельным случаем релятивистского соотношения

$$E - 3PV = \sum mc^2\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}},$$

в котором энергия E включает в себя также и энергию покоя частиц тела (см. II, § 35).

§ 32. Термодинамическая теория возмущений

При конкретном вычислении термодинамических величин бывают случаи, когда энергия $E(p,q)$ тела содержит относительно малые члены, которыми можно в исходном приближении пренебречь. Роль таких малых членов может играть, например, потенциальная энергия частиц тела во внешнем поле (об условиях, позволяющих считать какие-либо члены малыми, см. ниже).

В этих случаях допустима своего рода теория возмущений для вычисления термодинамических величин (*R. Peierls*, 1932). Покажем сначала, как это должно быть сделано в случае применимости классического распределения Гиббса.

Напишем энергию $E(p,q)$ в виде

$$E(p,q) = E_0(p,q) + V(p,q), \tag{32.1}$$

где V изображает собой малые члены. Для вычисления свободной энергии тела пишем:

$$e^{-F/T} = \int' e^{-\frac{E_0(p,q)+V(p,q)}{T}}\, d\Gamma \approx \int' e^{-E_0/T}\Big(1 - \frac{V}{T} + \frac{V^2}{2T^2}\Big)\, d\Gamma, \tag{32.2}$$

причем в разложении по степеням V здесь и ниже мы ограничиваемся членами второго порядка, имея в виду вычислить поправки лишь первого и второго приближений. Логарифмируя и снова разлагая в ряд, с той же точностью имеем

$$F = F_0 \int' \Big(V - \frac{V^2}{2T}\Big) e^{\frac{F_0 - E_0(p,q)}{T}}\, d\Gamma + \frac{1}{2T}\left[\int' V\, e^{\frac{F_0 - E_0(p,q)}{T}}\, d\Gamma\right]^2,$$

где F_0 обозначает «невозмущенную» свободную энергию, вычисленную при $V = 0$.

Получившиеся интегралы представляют собой средние значения соответствующих величин, вычисленные с помощью «невозмущенного» распределения Гиббса. Понимая усреднение в этом смысле и замечая, что $\overline{V^2} - \overline{V}^2 = \langle (V - \overline{V})^2 \rangle$, пишем окончательно:

$$F = F_0 + \overline{V} - \frac{1}{2T}\langle (V - \overline{V})^2 \rangle. \tag{32.3}$$

Таким образом, поправка первого приближения к свободной энергии равна просто среднему значению возмущающей энергии V. Поправка же второго приближения всегда отрицательна и определяется средним квадратом отклонения V от своего среднего значения. В частности, если среднее значение $\overline{V}$ обращается в нуль, то в результате возмущения свободная энергия уменьшается.

Сравнение члена второго порядка с членом первого порядка в (32.3) позволяет выяснить условие применимости изложенного метода возмущений. При этом надо иметь в виду, что как среднее значение $\overline{V}$, так и средний квадрат $\langle (V-\overline{V})^2 \rangle$ оба, грубо говоря, пропорциональны числу частиц (см. сказанное в § 2 о средних квадратичных флуктуациях термодинамических величин макроскопических тел). Поэтому можно сформулировать искомое условие как требование малости отнесенной к одной частице энергии возмущения по сравнению с T [1]).

Произведем теперь аналогичные вычисления для квантового случая. Вместо (32.1) здесь надо писать аналогичное выражение для гамильтониана

$$\widehat{H} = \widehat{H}_0 + \widehat{V}.$$

Согласно квантовой теории возмущений (см. III, § 38) уровни энергии возмущенной системы, с точностью до поправок второго приближения, определяются выражением

$$E_n = E_n^{(0)} + V_{nn} + \sum_m{}' \frac{|V_{nm}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}, \tag{32.4}$$

где $E_n^{(0)}$ — невозмущенные уровни энергии (по предположению — невырожденные); штрих у знака суммы означает, что должен быть опущен член с $m = n$. Это выражение надо подставить в формулу

$$e^{-F/T} = \sum_n e^{-E_n/T}$$

и произвести такое же разложение, какое было произведено выше. Простое вычисление приводит к следующему результату:

$$F = F_0 + \sum_n V_{nn} w_n + \sum_n \sum_m{}' \frac{|V_{nm}|^2 w_n}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} - \\ - \frac{1}{2T} \sum_n V_{nn}^2 w_n + \frac{1}{2T} \Big(\sum_n V_{nn} w_n \Big)^2, \tag{32.5}$$

где $w_n = \exp\{(F_0 - E_n^{(0)}/T)\}$ — невозмущенное распределение Гиббса.

[1]) При разложении подынтегрального выражения в (32.2) мы, строго говоря, разлагали по величине V/T, пропорциональной числу частиц и потому отнюдь не малой. Однако логарифмирование и повторное разложение приводят ко взаимному сокращению больших членов, в результате чего получается ряд по степеням малой величины.

Диагональный матричный элемент V_{nn} есть не что иное, как среднее значение возмущающей энергии V в данном (n-м) квантовом состоянии. Поэтому сумма

$$\sum_n V_{nn} w_n \equiv \overline{V}_{nn}$$

есть полностью усредненное значение V — усредненное как по квантовому состоянию тела, так и по (невозмущенному) статистическому распределению по различным квантовым состояниям. Этим значением определяется поправка первого приближения к свободной энергии — результат, формально совпадающий с полученным выше классическим.

Формулу (32.5) можно переписать в виде

$$F = F_0 + \overline{V}_{nn} - \frac{1}{2}\sum_n \sum_m{}' \frac{|V_{nm}|^2 (w_m - w_n)}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} - \frac{1}{2T}\langle (V_{nn} - \overline{V}_{nn})^2 \rangle. \quad (32.6)$$

Все члены второго порядка в этом выражении отрицательны (поскольку $w_m - w_n$ имеет тот же знак, что и $E_n^{(0)} - E_m^{(0)}$). Таким образом, поправка второго приближения к свободной энергии отрицательна и в квантовом случае.

Как и в классическом случае, условие применимости этого метода заключается в малости энергии возмущения (отнесенной к одной частице) по сравнению с T. Между тем условие применимости обычной квантовомеханической теории возмущений (дающей выражение (32.4) для E_n) заключается, как известно, в малости матричных элементов возмущения по сравнению с разностями соответствующих уровней энергии; грубо говоря, энергия возмущения должна быть мала по сравнению с разностями тех уровней энергии, между которыми в основном возможны переходы [1]).

Эти два условия отнюдь не совпадают друг с другом — температура не имеет никакого отношения к уровням энергии тела. Может оказаться, что энергия возмущения мала по сравнению с T, но в то же время не мала или даже велика по сравнению с существенными разностями уровней энергии. В таких случаях «теория возмущений» для термодинамических величин (т. е. формула (32.6)) будет применима, между тем как теория возмущений для самих уровней энергии (т. е. формула (32.4)) оказывается неприменимой; другими словами, пределы сходимости разложения, представляемого формулой (32.6), могут оказаться

[1]) Это, вообще говоря, переходы, при которых меняются состояния лишь небольшого числа частиц тела.

шире, чем пределы сходимости разложения (32.4), из которого оно было выведено.

Возможны, конечно, и обратные случаи (при достаточно низких температурах).

Формула (32.6) значительно упрощается, если не только энергия возмущения, но и разности уровней энергии малы по сравнению с T. Разлагая разность $w_m - w_n$ в (32.6) по степеням $(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})/T$, найдем в этом случае

$$F = F_0 + \overline{V}_{nn} - \frac{1}{2T}\Big\{\sum_m{}' \langle |V_{nm}|^2\rangle + \langle (V_{nn} - \overline{V}_{nn})^2\rangle\Big\}.$$

Но по правилу умножения матриц имеем

$$\sum_m{}' |V_{nm}|^2 + V_{nn}^2 = \sum_m |V_{nm}|^2 = \sum_m V_{nm}V_{mn} = (V^2)_{nn},$$

и мы получаем выражение, формально полностью совпадающее с формулой (32.3). Таким образом, в этом случае квантовомеханическая формула формально переходит в классическую[1]).

§ 33. Разложение по степеням $\hbar$

Формула (31.5) представляет собой по существу первый, основной член разложения квантовомеханического выражения (31.3) для свободной энергии по степеням $\hbar$ в квазиклассическом случае. Представляет существенный интерес вычисление также и следующего неисчезающего члена этого разложения (*E. Wigner, G. E. Uhlenbeck, L. Cropper*, 1932).

Задача о вычислении свободной энергии сводится к вычислению статистической суммы. Для этой цели воспользуемся тем, что последняя представляет собой след оператора $e^{-\beta\widehat{H}}$ (см. (31.4)); вводим обозначение $\beta = 1/T$ для упрощения записи громоздких выражений. Вычисление же следа оператора может производиться с помощью любой полной системы ортогональных и нормированных волновых функций. В качестве таковых удобно выбрать волновые функции свободного движения системы из N невзаимодействующих частиц, находящихся в некотором большом (но конечном) объеме V.

[1]) Более мощные методы так называемой диаграммной техники, позволяющие рассматривать весь ряд теории возмущений для термодинамических величин, будут изложены в томе IX этого курса.

Эти функции имеют вид

$$\psi_p = \frac{1}{\sqrt{V^N}} \exp\Big(\frac{i}{\hbar} \sum_i p_i q_i\Big), \tag{33.1}$$

где q_i — декартовы координаты частиц, а p_i — соответствующие им импульсы; мы нумеруем их индексом, пробегающим значения $i = 1, 2, \ldots, s$, где $s = 3N$ — число степеней свободы системы N частиц.

Дальнейшие вычисления относятся в равной степени к системам, содержащим как одинаковые, так и различные частицы (атомы). Для того чтобы учесть в общем виде возможное различие частиц, припишем массе частицы индекс, указывающий номер степени свободы: m_i (разумеется, значения трех m_i, соответствующих одной и той же частице, во всяком случае одинаковы).

Наличие одинаковых частиц в теле приводит в квантовой теории к необходимости учесть так называемые обменные эффекты. Это значит, прежде всего, что волновые функции (33.1) должны были бы быть симметризованы или антисимметризованы по координатам частиц — смотря по тому, какой статистике подчиняются частицы. Оказывается, однако, что этот эффект приводит к появлению в свободной энергии лишь экспоненциально малых членов и потому не представляет никакого интереса. Кроме того, квантовомеханическая тождественность частиц сказывается на способе, которым должно производиться суммирование по различным значениям импульсов частиц — с этим нам придется столкнуться в дальнейшем, например при вычислении статистических сумм для квантового идеального газа. Этот эффект приводит к появлению в свободной энергии члена третьего порядка по $\hbar$ (см. ниже) и потому тоже не сказывается на членах порядка $\hbar^2$, которые будут нами здесь вычислены. Таким образом, при вычислениях мы можем вовсе не учитывать никаких обменных эффектов.

В каждой из волновых функций (33.1) импульсы p_i имеют определенные постоянные значения. Все возможные значения каждого из p_i образуют густой дискретный ряд (расстояния между соседними значениями обратно пропорциональны линейным размерам занимаемого системой объема). Поэтому суммирование матричных элементов $(e^{-\beta\widehat{H}})_{pp}$ по всем возможным значениям импульсов можно заменить интегрированием по $dp = dp_1 dp_2 \ldots dp_s$, учтя при этом, что число квантовых состояний, «приходящихся» на объем $V^N dp$ фазового пространства (все значения координат каждой частицы в объеме V и значения импульсов в dp), равно $V^N dp/(2\pi\hbar)^s$.

Введем обозначение

$$I = \exp\Big(-\frac{i}{\hbar}\sum p_i q_i\Big)\exp(-\beta\widehat{H})\exp\Big(\frac{i}{\hbar}\sum p_i q_i\Big). \tag{33.2}$$

Интересующие нас матричные элементы получаются интегрированием по всем координатам:

$$(e^{-\beta\widehat{H}})_{pp} = \frac{1}{V^N}\int I\,dq. \tag{33.3}$$

Искомая же статистическая сумма получится отсюда интегрированием еще и по импульсам.

Всего мы должны, следовательно, проинтегрировать I по фазовому пространству, точнее, по тем его областям, которые соответствуют физически различным состояниям тела, как это было объяснено в § 31; как и там, отмечаем это обстоятельство штрихом у знака интеграла:

$$Z \equiv \sum_n e^{-\beta E_n} = \int' I\,d\Gamma. \tag{33.4}$$

Начнем с вычисления величины I, применив для этого следующий прием. Образуем производную

$$\frac{\partial I}{\partial\beta} = -\exp\Big(-\frac{i}{\hbar}\sum p_i q_i\Big)\widehat{H}\exp\Big(\frac{i}{\hbar}\sum p_i q_i\Big)I$$

(оператор H действует на все расположенные справа от него множители). Раскроем правую часть равенства, воспользовавшись явным выражением для гамильтониана тела:

$$\widehat{H} = \sum_i \frac{\widehat{p}_i^2}{2m_i} + U = -\frac{\hbar^2}{2}\sum_i \frac{1}{m_i}\frac{\partial^2}{\partial q_i^2} + U, \tag{33.5}$$

где $U = U(q_1, q_2, \ldots, q_s)$ — потенциальная энергия взаимодействия всех частиц в теле. С помощью (33.5) получим после простого вычисления следующее уравнение для I:

$$\frac{\partial I}{\partial\beta} = -E(p,q)I + \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i}\Big(\frac{2i}{\hbar}p_i\frac{\partial I}{\partial q_i} + \frac{\partial^2 I}{\partial q_i^2}\Big),$$

где

$$E(p,q) = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + U \tag{33.6}$$

— обычное классическое выражение для энергии тела.

Это уравнение должно быть решено при очевидном условии: $I = 1$ при $\beta = 0$. Подстановкой

$$I = e^{-\beta E(p,q)}\chi \tag{33.7}$$

оно приводится к виду

$$\frac{d\chi}{d\beta}=\sum_i\frac{\hbar}{2m_i}\Big[-\frac{2i\beta p_i}{\hbar}\frac{\partial U}{\partial q_i}\chi+\frac{2ip_i}{\hbar}\frac{\partial\chi}{\partial q_i}-$$

$$-\beta\chi\frac{\partial^2U}{\partial q_i^2}+\beta^2\chi\Big(\frac{\partial U}{\partial q_i}\Big)^2-2\beta\frac{\partial\chi}{\partial q_i}\frac{\partial U}{\partial q_i}+\frac{\partial^2\chi}{\partial q_i^2}\Big] \quad (33.8)$$

с граничным условием $\chi=1$ при $\beta=0$.

Имея в виду получить разложение по степеням $\hbar$, решаем уравнение (33.8) методом последовательных приближений:

$$\chi=1+\hbar\chi_1+\hbar^2\chi_2+\dots, \quad (33.9)$$

где $\chi_1=0$, $\chi_2=0,\dots$ при $\beta=0$. Подставляя это разложение в уравнение (33.8) и отделяя члены с различными степенями $\hbar$, получим уравнения

$$\frac{\partial\chi_1}{\partial\beta}=-i\beta\sum_i\frac{p_i}{m_i}\frac{\partial U}{\partial q_i},$$

$$\frac{\partial\chi_2}{\partial\beta}=\sum_i\frac{1}{2m_i}\Big[-2i\beta p_i\frac{\partial U}{\partial q_i}\chi_1+2ip_i\frac{\partial\chi_1}{\partial q_i}-\beta\frac{\partial^2U}{\partial q_i^2}+\beta^2\Big(\frac{\partial U}{\partial q_i}\Big)^2\Big].$$

Из первого уравнения определяется χ_1, а затем из второго — χ_2. В результате простого вычисления получаем

$$\chi_1=-\frac{i\beta^2}{2}\sum_i\frac{p_i}{m_i}\frac{\partial U}{\partial q_i},$$

$$\chi_2=-\frac{\beta^4}{8}\Big(\sum_i\frac{p_i}{m_i}\frac{\partial U}{\partial q_i}\Big)^2+\frac{\beta^3}{6}\sum_i\sum_k\frac{p_i}{m_i}\frac{p_k}{m_k}\frac{\partial^2U}{\partial q_i\partial q_k}+$$

$$+\frac{\beta^3}{6}\sum_i\frac{1}{m_i}\Big(\frac{\partial U}{\partial q_i}\Big)^2-\frac{\beta^2}{4}\sum_i\frac{1}{m_i}\frac{\partial^2U}{\partial q_i^2}. \quad (33.10)$$

Искомая статистическая сумма (33.4) равна интегралу

$$Z=\int'(1+\hbar\chi_1+\hbar^2\chi_2)e^{-\beta E(p,q)}d\Gamma. \quad (33.11)$$

Легко видеть, что член первого порядка по $\hbar$ в этом интеграле исчезает. Действительно, в этом члене подынтегральное выражение есть нечетная функция импульсов ($E(p,q)$ квадратична по импульсам, а χ_1 согласно (33.10) есть их линейная функция) и потому при интегрировании по импульсам обращается в нуль. Таким образом, переписываем (33.11) в виде

$$Z=(1+\hbar^2\langle\chi_2\rangle)\int'e^{-\beta E(p,q)}d\Gamma,$$

где мы ввели значение $\langle\chi_2\rangle$, усредненное с помощью классического распределения Гиббса:

$$\langle\chi_2\rangle = \frac{\int' \chi_2 e^{-\beta E(p,q)} d\Gamma}{\int' e^{-\beta E(p,q)} d\Gamma}.$$

Подставляя это выражение для статистической суммы в формулу (31.3), получаем для свободной энергии

$$F = F_{\text{кл}} - \frac{1}{\beta}\ln(1 + \hbar^2\langle\chi_2\rangle),$$

или с той же точностью

$$F = F_{\text{кл}} - \frac{\hbar^2}{\beta}\langle\chi_2\rangle, \tag{33.12}$$

где $F_{\text{кл}}$ — свободная энергия в классической статистике (формула (31.5)).

Таким образом, следующий после классического член в разложении свободной энергии оказывается второго порядка по $\hbar$. Это обстоятельство не случайно. В уравнение (33.8), которое мы решаем методом последовательных приближений, квантовая постоянная входит только в виде $i\hbar$; поэтому и получающееся разложение есть разложение по степеням $i\hbar$. В свободную же энергию, которая есть величина вещественная, могут войти только вещественные степени $i\hbar$. Поэтому производимое здесь разложение свободной энергии (не учитывающее обменных эффектов) есть разложение по четным степеням $\hbar$.

Нам остается вычислить среднее значение $\langle\chi_2\rangle$. Мы видели в § 29, что в классической статистике распределения вероятностей для координат и импульсов независимы. Поэтому усреднения по импульсам и по координатам можно производить раздельно.

Среднее значение произведения двух различных импульсов равно, очевидно, нулю. Среднее же значение квадрата p_i^2 равно m_i/β. Поэтому можно написать:

$$\langle p_i p_k\rangle = \frac{m_i}{\beta}\delta_{ik},$$

где $\delta_{ik} = 1$ при $i = k$ и 0 при $i \neq k$. Осуществив с помощью этой формулы усреднение по импульсам, получим

$$\langle\chi_2\rangle = \frac{\beta^3}{24}\sum_i \frac{1}{m_i}\left\langle\left(\frac{\partial U}{\partial q_i}\right)^2\right\rangle - \frac{\beta^2}{12}\sum_i \frac{1}{m_i}\left\langle\frac{\partial^2 U}{\partial q_i^2}\right\rangle. \tag{33.13}$$

Оба члена здесь могут быть объединены в один, так как входящие сюда средние значения связаны соотношением

$$\left\langle\frac{\partial^2 U}{\partial q_i^2}\right\rangle = \beta\left\langle\left(\frac{\partial U}{\partial q_i}\right)^2\right\rangle. \tag{33.14}$$

В справедливости этого равенства легко убедиться, замечая, что

$$\int \frac{\partial^2 U}{\partial q_i^2} e^{-\beta U}\, dq_i = \frac{\partial U}{\partial q_i}\, e^{-\beta U} + \beta \int \Big(\frac{\partial U}{\partial q_i}\Big)^2 e^{-\beta U}\, dq_i.$$

Первый член в правой части даст выражение, представляющее собой поверхностный эффект; ввиду макроскопичности тела им можно полностью пренебречь по сравнению со вторым членом, дающим объемный эффект.

Подставив полученное таким образом выражение для $\langle \chi_2 \rangle$ в формулу (33.12) и заменив β на $1/T$, найдем окончательно для свободной энергии

$$F = F_{\text{кл}} + \frac{\hbar^2}{24T^2} \sum_i \frac{1}{m_i} \Big\langle \Big(\frac{\partial U}{\partial q_i}\Big)^2 \Big\rangle. \tag{33.15}$$

Мы видим, что поправка к классическому значению оказывается величиной всегда положительной, определяющейся средними квадратами действующих на частицы сил. Эта поправка убывает с увеличением массы частиц и с возрастанием температуры.

Согласно сказанному выше следующий член производимого здесь разложения был бы четвертого порядка. Это обстоятельство дает возможность совершенно независимым образом вычислить член порядка $\hbar^3$, возникающий в свободной энергии благодаря особенностям суммирования по импульсам, связанным с квантовомеханической тождественностью частиц. Этот член формально совпадает с поправочным членом, возникающим при аналогичном вычислении для идеального газа, и определяется формулой (56.14):

$$F^{(3)} = \pm \frac{\pi^{3/2}}{2g} \frac{N^2 \hbar^3}{V T^{1/2} m^{3/2}} \tag{33.16}$$

(для тела, состоящего из N одинаковых частиц). Верхний знак относится к статистике Ферми, а нижний — к статистике Бозе; g есть полная кратность вырождения по направлениям моментов — как электронного, так и ядерного.

Полученные формулы позволяют также получить поправочные члены в функциях распределения вероятностей координат и импульсов атомов тела. Согласно общим результатам, полученным в § 5, распределение вероятностей импульсов получается интегрированием I по dq (см. (5.10)):

$$dw_p = \text{const} \cdot dp \int I\, dq.$$

Член $\chi_1 e^{-\beta E(p,q)}$ в I содержит полную производную по координатам и при интегрировании по ним дает величину, которая

представляет собой поверхностный эффект и может быть опущена. Таким образом, имеем

$$dw_p = \text{const} \cdot \exp\Big(-\beta \sum \frac{p_i^2}{2m_i}\Big) dp \int (1 + \hbar^2 \chi_2) e^{-\beta U} dq.$$

Третий и четвертый члены в выражении (33.10) для χ_2 в результате интегрирования по координатам дадут малую постоянную (не содержащую импульсов) величину, которой в том же приближении можно пренебречь. Вынося также в постоянный коэффициент множитель $\int e^{-\beta U} dq$, получим

$$dw_p = \text{const} \cdot \exp\Big(-\beta \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i}\Big) \Big[1 - \hbar^2 \frac{\beta^4}{8} \sum_{i,k} \frac{p_i p_k}{m_i m_k} \Big\langle \frac{\partial U}{\partial q_i} \frac{\partial U}{\partial q_k} \Big\rangle + \\ + \hbar^2 \frac{\beta^3}{6} \sum_{i,k} \frac{p_i p_k}{m_i m_k} \Big\langle \frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_k} \Big\rangle \Big] dp.$$

Входящие сюда средние значения связаны соотношениями

$$\Big\langle \frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_k} \Big\rangle = \beta \Big\langle \frac{\partial U}{\partial q_i} \frac{\partial U}{\partial q_k} \Big\rangle$$

(аналогичными (33.14)). Поэтому имеем

$$dw_p = \text{const} \cdot \exp\Big(-\beta \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i}\Big) \Big[1 - \frac{\hbar^2 \beta^4}{24} \sum_{i,k} \frac{p_i p_k}{m_i m_k} \Big\langle \frac{\partial U}{\partial q_i} \frac{\partial U}{\partial q_k} \Big\rangle \Big] dp. \tag{33.17}$$

Это выражение удобно переписать окончательно в следующем виде:

$$dw_p = \text{const} \cdot \exp\Big\{ -\frac{1}{T} \Big[\sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} - \frac{\hbar^2}{24 T^3} \sum_{i,k} \frac{p_i p_k}{m_i m_k} \Big\langle \frac{\partial U}{\partial q_i} \frac{\partial U}{\partial q_k} \Big\rangle \Big] \Big\} dp, \tag{33.18}$$

заменив с той же точностью квадратные скобки в (33.17) соответствующим экспоненциальным выражением.

Таким образом, мы видим, что поправка к классической функции распределения для импульсов сводится к тому, что в экспоненте к кинетической энергии прибавляется квадратичное по импульсам выражение с коэффициентами, зависящими от закона взаимодействия частиц в теле.

Если мы хотим найти распределение вероятностей для какого-либо одного из импульсов p_i, надо проинтегрировать (33.17) по всем остальным импульсам. При этом все члены с квадратами p_k^2, $k \neq i$, дадут такие постоянные величины, которыми

можно пренебречь по сравнению с 1, а члены с произведениями различных импульсов вообще обратятся в нуль. В результате найдем, снова переходя к экспоненциальному виду,

$$dw_{pi} = \text{const} \cdot \exp\Big\{-\frac{p_i^2}{2m_iT}\Big[1 - \frac{\hbar^2}{12T^3m_i}\Big\langle\Big(\frac{\partial U}{\partial q_i}\Big)^2\Big\rangle\Big]\Big\}dp_i. \quad (33.19)$$

Мы видим, что получается распределение, отличающееся от максвелловского лишь заменой истинной температуры T на некоторую более высокую «эффективную температуру»:

$$T_{\text{эф}} = T + \frac{\hbar^2}{12m_iT^2}\Big\langle\Big(\frac{\partial U}{\partial q_i}\Big)^2\Big\rangle.$$

Аналогичным путем можно вычислить исправленную функцию распределения для координат. Она получается интегрированием I по импульсам:

$$dw_q = \text{const} \cdot dq \int I\, dp.$$

Те же вычисления, с помощью которых было получено выражение (33.13), приведут к следующему результату:

$$dw_q = \text{const} \cdot \exp\Big\{-\frac{1}{T}\Big[U - \frac{\hbar^2}{24T^2}\sum_i \frac{1}{m_i}\Big(\frac{\partial U}{\partial q_i}\Big)^2 + \\ + \frac{\hbar^2}{12T}\sum_i \frac{1}{m_i}\frac{\partial^2 U}{\partial q_i^2}\Big]\Big\}dq. \quad (33.20)$$

§ 34. Распределение Гиббса для вращающихся тел

Вопрос о термодинамических соотношениях для вращающихся тел рассматривался уже в § 26. Выясним теперь, каким образом должно быть сформулировано для вращающихся тел распределение Гиббса; этим будет полностью исчерпан вопрос об их статистических свойствах. Что касается равномерного поступательного движения, то в силу принципа относительности Галилея оно, как уже указывалось в § 26, влияет на статистические свойства лишь тривиальным образом и потому не нуждается в особом рассмотрении.

В системе координат, вращающейся вместе с телом, справедливо обычное распределение Гиббса; в классической статистике

$$\rho = (2\pi\hbar)^{-s} \exp\frac{F' - E'(p,q)}{T}, \quad (34.1)$$

где $E'(p,q)$ — энергия тела в этой системе как функция координат и импульсов его частиц, а F' — свободная энергия в этой же системе (отнюдь не совпадающая, однако, со свободной энергией покоящегося тела!). Энергия $E'(p,q)$ связана с энергией $E(p,q)$ в неподвижной системе соотношением

$$E'(p,q) = E(p,q) - \mathbf{\Omega M}(p,q), \tag{34.2}$$

где $\mathbf{\Omega}$ — угловая скорость вращения, а $\mathbf{M}(p,q)$ — момент импульса тела (см. § 26). Подставляя (34.2) в (34.1), найдем распределение Гиббса для вращающегося тела в виде [1])

$$\rho = (2\pi\hbar)^{-s} \exp\left[\frac{F' - E(p,q) + \mathbf{\Omega M}(p,q)}{T}\right]. \tag{34.3}$$

В классической статистике распределение Гиббса для вращающегося тела можно представить и в другом виде. Для этого воспользуемся следующим выражением для энергии тела во вращающейся системе координат:

$$E' = \sum \frac{mv'^2}{2} - \frac{1}{2}\sum m[\mathbf{\Omega r}]^2 + U, \tag{34.4}$$

где $\mathbf{v}'$ — скорости частиц относительно вращающейся системы, а $\mathbf{r}$ — их радиусы-векторы (см. I, § 39). Обозначив символом

$$E_0(\mathbf{v}', \mathbf{r}) = \sum \frac{mv'^2}{2} + U \tag{34.5}$$

не зависящую от $\mathbf{\Omega}$ часть энергии, получим распределение Гиббса в виде

$$\rho = (2\pi\hbar)^{-s} \exp\left\{\frac{1}{T}\left[F' - E_0(\mathbf{v}', \mathbf{r}) + \frac{1}{2}\sum m[\mathbf{\Omega r}]^2\right]\right\}.$$

Функция ρ определяет вероятность, отнесенную к элементу фазового пространства $dx_1 dy_1 dz_1 \dots dp'_{1x} dp'_{1y} dp'_{1z} \dots$, где $\mathbf{p}' = m\mathbf{v}' + m[\mathbf{\Omega r}]$ — импульсы частиц тела (см. I, § 39). Поскольку при нахождении дифференциалов импульсов координаты должны считаться постоянными, то $d\mathbf{p}' = m\, d\mathbf{v}'$, и мы можем написать распределение вероятностей, выраженное через координаты и скорости частиц:

$$dw = \exp\left\{\frac{F'}{T} - \frac{1}{T}\left[E_0(\mathbf{v}', \mathbf{r}) - \sum \frac{m}{2}[\mathbf{\Omega r}]^2\right]\right\} \times \\ \times\, dx_1 dy_1 dz_1 \dots dv'_{1x} dv'_{1y} dv'_{1z} \dots, \tag{34.6}$$

[1]) Распределение (34.3), как и обычное распределение Гиббса, находится в полном соответствии с результатом, полученным еще в § 4 с помощью теоремы Лиувилля (формула (4.2)): логарифм функции распределения является линейной функцией энергии и момента тела.

где буквой C мы обозначили для краткости множитель $(2\pi\hbar)^{-s}$ вместе с произведением масс частиц, возникающим при переходе от дифференциалов импульсов к дифференциалам скоростей.

Для неподвижного тела мы имели бы

$$dw = C \exp \frac{F - E_0(\mathbf{v}, \mathbf{r})}{T}\, dx_1 dy_1 dz_1 \ldots dv_{1x} dv_{1y} dv_{1z} \ldots \qquad (34.7)$$

с тем же самым выражением (34.5) для $E_0(\mathbf{v}, \mathbf{r})$ — теперь как функции от скоростей в неподвижной системе координат. Таким образом, мы видим, что распределение Гиббса по координатам и скоростям для вращающегося тела отличается от распределения для неподвижного тела только дополнительной потенциальной энергией, равной

$$-\frac{1}{2} \sum m[\mathbf{\Omega r}]^2.$$

Другими словами, для статистических свойств тела вращение оказывается эквивалентным появлению некоторого внешнего поля, соответствующего центробежным силам. Кориолисовы же силы не влияют на эти свойства.

Необходимо, однако, подчеркнуть, что последний результат относится только к классической статистике. В квантовом случае для вращающегося тела справедливо выражение

$$\widehat{w} = \exp \frac{F' - \widehat{H} + \mathbf{\Omega}\widehat{\mathbf{M}}}{T} \qquad (34.8)$$

для статистического оператора, аналогичное выражению (34.3). Формально можно привести этот оператор к виду, соответствующему (34.6), причем скорости $\mathbf{v}'$ заменятся операторами $\widehat{\mathbf{v}}' = \widehat{\mathbf{p}}'/m - [\mathbf{\Omega r}]$. Однако компоненты этого векторного оператора уже не будут коммутировать друг с другом, как это имеет место для оператора $\widehat{\mathbf{v}}$ скорости в неподвижной системе; поэтому статистические операторы, соответствующие выражениям (34.6) и (34.7), будут, вообще говоря, существенно отличаться друг от друга, даже помимо присутствия в одном из них центробежной энергии.

§ 35. Распределение Гиббса с переменным числом частиц

До сих пор мы всегда молчаливо подразумевали, что число частиц в теле есть некоторая заданная постоянная величина.

При этом мы сознательно оставляли в стороне тот факт, что в действительности между различными подсистемами может происходить обмен частицами. Другими словами, число частиц N в подсистеме неизбежно будет флуктуировать, колеблясь вокруг своего среднего значения. Чтобы точно сформулировать, что мы подразумеваем здесь под числом частиц, назовем подсистемой заключенную в определенном объеме часть системы; тогда под N мы будем понимать число частиц, находящихся в этом объеме [1]).

Таким образом, возникает вопрос об обобщении распределения Гиббса на тела с переменным числом частиц. Мы будем писать здесь формулы для тел, состоящих из одинаковых частиц; дальнейшее обобщение на системы, содержащие различные частицы, очевидно (§ 85).

Функция распределения зависит теперь не только от энергии квантового состояния, но и от числа частиц N в теле, причем, конечно, самые уровни энергии E_{nN} тоже различны при разных N (это обстоятельство отмечено индексом N). Вероятность телу содержать N частиц и находиться при этом в n-м состоянии обозначим через w_{nN}.

Вид этой функции можно определить в точности тем же способом, каким была получена в § 28 функция w_n. Разница заключается лишь в том, что энтропия среды будет теперь функцией не только от ее энергии E', но и от числа частиц N' в ней: $S' = S'(E', N')$. Написав $E' = E^{(0)} - E_{nN}$ и $N' = N^{(0)} - N$ (N — число частиц в теле, $N^{(0)}$ — заданное полное число частиц во всей замкнутой системе, большое по сравнению с N), будем иметь, согласно (28.2),

$$w_{nN} = \text{const} \cdot \exp\{S'(E^{(0)} - E_{nN},\ N^{(0)} - N)\}$$

(величину $\Delta E'$, как и в § 28, рассматриваем как постоянную).

Далее, разлагаем S' по степеням E_{nN} и N, снова ограничиваясь линейными членами. Из равенства (24.5), написанного в виде

$$dS = \frac{dE}{T} + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN,$$

следует, что

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N} = \frac{1}{T}, \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V} = -\frac{\mu}{T}.$$

[1]) Уже при выводе распределения Гиббса в § 28 мы по существу рассматривали подсистемы именно в этом смысле; при переходе от формулы (28.2) к (28.3) мы дифференцировали энтропию, подразумевая объем тела (а потому и среды) постоянным.

Поэтому

$$S'(E^{(0)}-E_{nN},N^{(0)}-N)\approx S'(E^{(0)},N^{(0)})-\frac{E_{nN}}{T}+\frac{\mu N}{T},$$

причем химический потенциал μ (как и температура) для тела и среды совпадают в силу условий равновесия.

Таким образом, мы получаем для функции распределения следующее выражение:

$$w_{nN}=A\exp\frac{\mu N-E_{nN}}{T}. \tag{35.1}$$

Нормировочная постоянная A может быть выражена через термодинамические величины подобно тому, как это было сделано в § 31. Вычисляем энтропию тела:

$$S=-\langle\ln w_{nN}\rangle=-\ln A-\frac{\mu\overline{N}}{T}+\frac{\overline{E}}{T},$$

откуда

$$T\ln A=\overline{E}-TS-\mu\overline{N}.$$

Но $\overline{E}-TS=F$, а разность $F-\mu\overline{N}$ есть термодинамический потенциал Ω. Таким образом, $T\ln A=\Omega$, и можно переписать (35.1) в виде

$$w_{nN}=A\exp\frac{\Omega+\mu N-E_{nN}}{T}. \tag{35.2}$$

Это и есть окончательная формула распределения Гиббса с переменным числом частиц[1]).

Условие нормировки для распределения (35.2) требует равенства единице результата суммирования w_{nN} сначала по всем квантовым состояниям (при данном N) и затем по всем значениям N:

$$\sum_N\sum_n w_{nN}=e^{\Omega/T}\sum_N\bigl(e^{\mu N/T}\sum_n e^{-E_{nN}/T}\bigr)=1.$$

Отсюда получаем для термодинамического потенциала Ω следующее выражение:

$$\Omega=-T\ln\sum_N\bigl[e^{\mu N/T}\sum_n e^{-E_{nN}/T}\bigr]. \tag{35.3}$$

Эта формула наряду с формулой (31.3) может служить для вычисления термодинамических величин конкретных тел. Формула (31.3) дает свободную энергию тела как функцию T, N и V, а (35.3) — потенциал Ω как функцию T, μ и V.

[1]) Это распределение иногда называют *большим каноническим*.

В классической статистике пишем распределение вероятностей в виде

$$dw_N = \rho_N dp^{(N)} dq^{(N)},$$

где

$$\rho_N = (2\pi\hbar)^{-s} \exp \frac{\Omega + \mu N - E_N(p,q)}{T}. \tag{35.4}$$

Переменную N мы пишем в виде индекса у функции распределения; такой же индекс мы приписываем элементу фазового объема, подчеркивая этим, что каждому значению N соответствует свое фазовое пространство (со своим числом измерений $2s$). Формула для Ω напишется соответственно в виде

$$\Omega = -T \ln \left\{ \sum_N e^{\mu N/T} \int' e^{-E_N(p,q)/T} d\Gamma_N \right\}. \tag{35.5}$$

Наконец, скажем несколько слов о связи между выведенным здесь распределением Гиббса с переменным числом частиц (35.2) и прежним распределением (31.1). Прежде всего ясно, что при определении всех статистических свойств тела, кроме только флуктуаций полного числа частиц в нем, оба эти распределения полностью эквивалентны. При пренебрежении флуктуациями числа N мы получаем $\Omega + \mu N = F$, и распределение (35.2) вообще совпадает с (31.1). Связь между распределениями (31.1) и (35.2) в известном смысле аналогична связи между микроканоническим и каноническим распределениями. Описание подсистемы с помощью микроканонического распределения эквивалентно пренебрежению флуктуациями ее полной энергии; каноническое же распределение в его обычной форме (31.1) учитывает эти флуктуации. В то же время последнее не учитывает флуктуаций числа частиц; можно сказать, что оно является «микроканоническим по числу частиц». Распределение же (35.2) является «каноническим» как по энергии, так и по числу частиц.

Таким образом, все три распределения — микроканоническое и обе формы распределения Гиббса принципиально пригодны для определения термодинамических свойств тела. Разница, с этой точки зрения, заключается лишь в степени математического удобства. Фактически микроканоническое распределение является самым неудобным и никогда для указанной цели не применяется. Наиболее же удобным обычно оказывается распределение Гиббса с переменным числом частиц.

§ 36. Вывод термодинамических соотношений из распределения Гиббса

Распределение Гиббса играет основную роль во всей статистике, поэтому изложим здесь еще один способ его обоснования.

Это распределение было по существу выведено нами еще в § 4 и 6 непосредственно из теоремы Лиувилля. Мы видели, что применение теоремы Лиувилля (вместе с соображениями о мультипликативности функций распределения подсистем) позволяет сделать заключение о том, что логарифм функции распределения подсистемы должен быть линейной функцией ее энергии:

$$\ln w_n = \alpha + \beta E_n, \tag{36.1}$$

причем коэффициенты β одинаковы для всех подсистем данной замкнутой системы (см. (6.4), а в классическом случае — аналогичное соотношение (4.5)). Отсюда

$$w_n = \exp(\alpha + \beta E_n);$$

если ввести формальным образом обозначения $\beta = -1/T$, $\alpha = F/T$, то это выражение совпадает по форме с распределением Гиббса (31.1). Остается показать, что из самого распределения Гиббса, т. е. чисто статистическим образом, можно вывести основные термодинамические соотношения.

Мы уже видели, что величина β, а потому и T, должна быть одинаковой для всех частей находящейся в равновесии системы. Далее, очевидно, что должно быть $\beta < 0$, т. е. $T > 0$; в противном случае нормировочная сумма $\sum w_n$ неизбежно разойдется (поскольку благодаря наличию кинетической энергии частиц энергия E_n может принимать сколь угодно большие значения). Все эти свойства совпадают с основными свойствами термодинамической температуры.

Для вывода же количественного соотношения исходим из условия нормировки

$$\sum_n \exp \frac{F - E_n}{T} = 1.$$

Продифференцируем это равенство, рассматривая его левую часть как функцию T и некоторых величин $\lambda_1, \lambda_2, \ldots$, характеризующих внешние условия, в которых находится рассматриваемое тело; эти величины могут, например, определять форму и размеры занимаемого телом объема. Уровни энергии E_n зависят от значений $\lambda_1, \lambda_2, \ldots$, как от параметров.

Производя дифференцирование, пишем:

$$\sum_n \frac{w_n}{T}\left[dF - \frac{\partial E_n}{\partial \lambda} d\lambda - \frac{F - E_n}{T} dT\right] = 0$$

(для краткости рассматриваем здесь всего один внешний параметр λ). Отсюда

$$dF \sum_n w_n = d\lambda \sum_n w_n \frac{\partial E_n}{\partial \lambda} + \frac{dT}{T}\Big(F - \sum_n w_n E_n\Big).$$

В левой части равенства $\sum w_n = 1$, а в правой

$$\sum_n w_n E_n = \overline{E}, \qquad \sum_n w_n \frac{\partial E_n}{\partial \lambda} = \overline{\frac{\partial E_n}{\partial \lambda}}.$$

Учитывая также, что $F - \overline{E} = -TS$ и что [1])

$$\overline{\frac{\partial E_n}{\partial \lambda}} = \frac{\overline{\partial \widehat{H}}}{\partial \lambda}, \tag{36.2}$$

получаем окончательно

$$dF = -S\,dT + \overline{\frac{\partial \widehat{H}}{\partial \lambda}} d\lambda.$$

Это и сеть общий вид дифференциала свободной энергии.

Таким же образом может быть получено и распределение Гиббса с переменным числом частиц. Если рассматривать число частиц как динамическую переменную, то ясно, что оно тоже будет (для замкнутой системы) «интегралом движения» и к тому же аддитивным. Поэтому надо будет писать:

$$\ln w_{nN} = \alpha + \beta E_n + \gamma N, \tag{36.3}$$

где γ, как и β, должно быть одинаковым для всех частей равновесной системы. Положив

$$\alpha = \frac{\Omega}{T}, \quad \beta = -\frac{1}{T}, \quad \gamma = \frac{\mu}{T},$$

получим распределение вида (35.2), после чего тем же способом, как и выше, можно получить выражение для дифференциала потенциала Ω.

[1]) Если гальмитониан $\widehat{H}$ (а с ним и его собственные значения E_n) зависит от некоторого параметра λ, то

$$\frac{\partial E_n}{\partial \lambda} = \left(\frac{\partial \widehat{H}}{\partial \lambda}\right)_{nn}$$

(см. III, (11, 16)), откуда после статистического усреднения получается формула (36.2).

ГЛАВА IV

ИДЕАЛЬНЫЙ ГАЗ

§ 37. Распределение Больцмана

Одним из важнейших объектов изучения статистической физики является так называемый *идеальный газ*. Под этим названием подразумевают газ, взаимодействие между частицами (молекулами) которого настолько слабо, что им можно пренебречь. Физически допустимость такого пренебрежения может быть обеспечена либо малостью взаимодействия частиц при любых расстояниях между ними, либо достаточной разреженностью газа. В последнем, наиболее важном случае, разреженность газа приводит к тому, что его молекулы почти всегда находятся на значительных расстояниях друг от друга, на которых силы взаимодействия уже достаточно малы.

Отсутствие взаимодействия между молекулами позволяет свести квантовомеханическую задачу об определении уровней энергии E_n всего газа в целом к задаче об определении уровней энергии отдельной молекулы. Эти уровни мы будем обозначать символом e_k, где индекс k представляет собой совокупность квантовых чисел, определяющих состояние молекулы. Энергии E_n выразятся тогда в виде сумм энергий каждой из молекул.

Надо, однако, иметь в виду, что даже при отсутствии непосредственного силового взаимодействия в квантовой механике имеет место своеобразное взаимное влияние частиц, находящихся в одинаковом квантовом состоянии (так называемые обменные эффекты). Так, если частицы подчиняются статистике Ферми, то это влияние проявляется в том, что в каждом квантовом состоянии может находиться одновременно не более одной частицы[1]); аналогичное влияние, проявляющееся иным образом, имеет место и для частиц, подчиняющихся статистике Бозе.

[1]) Подчеркнем, что, говоря о квантовом состоянии отдельной частицы, мы всегда будем иметь в виду состояния, полностью определенные набором значений всех квантовых чисел (в том числе направлением момента частицы, если она обладает таковым). Их не следует смешивать с квантовыми уровнями энергии — одному и тому же уровню энергии может соответствовать ряд различных квантовых состояний (если уровень вырожден).

Обозначим символом n_k число частиц в газе, находящихся в k-м квантовом состоянии; числа n_k называют *числами заполнения* различных квантовых состояний. Поставим задачу о вычислении средних значений $\overline{n}_k$ этих чисел, причем обратимся к подробному изучению чрезвычайно важного случая, когда все числа

$$\overline{n}_k \ll 1. \tag{37.1}$$

Физически этот случай соответствует достаточно разреженному газу. В дальнейшем будет установлен критерий, обеспечивающий выполнение этого условия, но уже сейчас укажем, что фактически оно выполняется для всех обычных молекулярных или атомных газов. Это условие нарушилось бы лишь при таких больших плотностях, при которых вещество фактически уже ни в какой мере нельзя было бы рассматривать как идеальный газ.

Условие $\overline{n}_k \ll 1$ для средних чисел заполнения означает, что в каждый момент времени в каждом квантовом состоянии фактически находится не более одной частицы. В связи с этим можно пренебрегать не только непосредственным силовым взаимодействием частиц, но и их косвенным квантовомеханическим взаимным влиянием, упомянутым выше. Это обстоятельство в свою очередь позволяет применить к отдельным молекулам формулу распределения Гиббса.

Действительно, распределение Гиббса было выведено нами для тел, являющихся относительно малыми, но в то же время макроскопическими частями каких-либо больших замкнутых систем. Макроскопичность тел давала возможность считать их квазизамкнутыми, т. е. в известном смысле пренебречь их взаимодействием с другими частями системы. В рассматриваемом случае квазизамкнутыми являются отдельные молекулы газа, хотя они отнюдь не представляют собой макроскопических тел.

Применив к молекулам газа формулу распределения Гиббса, мы можем утверждать, что вероятность молекуле находиться в k-м состоянии, а потому и среднее число $\overline{n}_k$ молекул в этом состоянии, пропорциональны $\exp(-\varepsilon_k/T)$:

$$\overline{n}_k {}^{-\varepsilon_k/T}, \tag{37.2}$$

где a — постоянная, определяющаяся условием нормировки

$$\sum_k = \overline{n}_k = N \tag{37.3}$$

(N — полное число частиц в газе). Распределение молекул идеального газа по различным состояниям, определяемое формулой (37.2), называется *распределением Больцмана*; оно было открыто Больцманом (L. Boltzmann) для классической статистики в 1877 г.

Постоянный коэффициент в (37.2) может быть выражен через термодинамические величины газа. Для этого дадим еще один вывод этой формулы, основанный на применении распределения Гиббса к совокупности всех частиц газа, находящихся в данном квантовом состоянии. Мы имеем право сделать это (даже если числа $\overline{n}_k$ не малы), поскольку непосредственного силового взаимодействия между этими и остальными частицами (как и между всеми вообще частицами идеального газа) нет, а квантовомеханические обменные эффекты имеют место лишь для частиц, находящихся в одном и том же состоянии. Полагая в общей формуле распределения Гиббса с переменным числом частиц (35.2) $E = n_k\varepsilon_k$, $N = n_k$ и приписывая индекс k величине Ω, получим распределение вероятностей различных значений n_k в виде

$$w_{n_k} = \exp\frac{\Omega_k + n_k(\mu - \varepsilon_k)}{T}\,. \tag{37.4}$$

В частности, $w_0 = \exp(\Omega_k/T)$ есть вероятность полного отсутствия частиц в данном состоянии. В интересующем нас здесь случае, когда $\overline{n}_k \ll 1$, вероятность w_0 близка к единице; поэтому в выражении w_1 для вероятности наличия одной частицы в k-м состоянии можно положить, опуская члены высшего порядка малости, $\exp(\Omega_k/T) = 1$. Тогда

$$w_1 = \exp\frac{\mu - \varepsilon_k}{T}\,.$$

Что же касается вероятностей значений $n_k > 1$, то они в том же приближении должны быть положены равными нулю. Поэтому

$$\overline{n}_k = \sum_{n_k} w_{n_k} n_k = w_1 \cdot 1,$$

и мы получаем распределение Больцмана в виде

$$\overline{n}_k = \exp\frac{\mu - \varepsilon_k}{T}\,. \tag{37.5}$$

Таким образом, коэффициент в формуле (37.2) оказывается выраженным через химический потенциал газа.

§ 38. Распределение Больцмана в классической статистике

Если бы движение молекул газа (и атомов в них) подчинялось классической механике, мы могли бы ввести вместо распределения по квантовым состояниям распределение молекул

по фазовому пространству, т. е. по импульсам и координатам. Пусть dN — среднее число молекул, «заключенных» в элементе объема фазового пространства молекулы

$$dp\,dq = dp_1 \dots dp_r dq_1 \dots dq_r$$

(r — число степеней свободы молекулы). Напишем его в виде

$$dN = n(p,q)\,d\tau, \qquad d\tau = \frac{dp\,dq}{(2\pi\hbar)^r} \tag{38.1}$$

и будем называть $n(p,q)$ плотностью в фазовом пространстве (хотя $d\tau$ отличается множителем $(2\pi\hbar)^{-r}$ от элемента объема фазового пространства). Мы получим теперь вместо (37.5)

$$n(p,q) = \exp\frac{\mu - \varepsilon(p,q)}{T}, \tag{38.2}$$

где $\varepsilon(p,q)$ — энергия молекулы как функция координат и импульсов ее атомов.

Обычно, однако, квазиклассичным оказывается не все движение молекулы, а лишь движение, соответствующее части ее степеней свободы. В частности, в газе, не находящемся во внешнем поле, всегда квазиклассично поступательное движение молекул. При этом кинетическая энергия поступательного движения входит в энергию ε_k молекулы как независимое слагаемое, а остальная часть энергии вовсе не содержит координат x, y, z и импульсов p_x, p_y, p_z центра инерции молекулы. Это обстоятельство позволяет выделить из общей формулы распределения Больцмана множитель, определяющий распределение молекул газа по указанным переменным. Распределение молекул по занимаемому газом объему будет, очевидно, просто однородным, а для числа молекул, приходящихся на единицу объема и имеющих импульсы (поступательного движения) в заданных интервалах dp_x, dp_y, dp_z, получим формулу распределения Максвелла

$$dN_{\mathbf{p}} = \frac{N}{V(2\pi mT)^{3/2}} \exp\Big[-\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2mT}\Big] dp_x\,dp_y\,dp_z, \tag{38.3}$$

$$dN_{\mathbf{v}} = \frac{N}{V}\Big(\frac{m}{2\pi T}\Big)^{3/2} \exp\Big[-\frac{m(v_x^2+v_y^2+v_z^2)}{2T}\Big] dv_x\,dv_y\,dv_z \tag{38.4}$$

(m — масса молекулы), нормированную на N/V частиц в единице объема.

Рассмотрим далее газ, находящийся во внешнем поле, в котором потенциальная энергия молекулы есть функция только от координат ее центра инерции: $u = u(x,y,z)$ (таково, например, гравитационное поле). Если, как это практически всегда

имеет место, поступательное движение в этом поле квазиклассично, то (x, y, z) входит в энергию молекулы в качестве независимого слагаемого. Максвелловское распределение по скоростям молекул остается, разумеется, неизменным, а распределение по координатам центра инерции определится формулой

$$dN_{\mathbf{r}} = n_0 e^{-u(x,y,z)/T} dV. \tag{38.5}$$

Эта формула дает число молекул в элементе пространственного объема $dV = dx\, dy\, dz$; величина же

$$n(\mathbf{r}) = n_0 e^{-u(x,y,z)/T} \tag{38.6}$$

представляет собой плотность числа частиц. Постоянная n_0 есть плотность в точках, где $u = 0$. Формула (38.6) называется *формулой Больцмана.*

В частности, в однородном поле тяжести, направленном вдоль оси z, $u = mgz$, и распределение плотности газа определяется так называемой *барометрической формулой*

$$n(z) = n_0 e^{-mgz/T}, \tag{38.7}$$

где n_0 — плотность на уровне $z = 0$.

На больших расстояниях от Земли ее гравитационное поле должно описываться точным ньютоновским выражением, причем потенциальная энергия u обращается на бесконечности в нуль. Согласно формуле (38.6) плотность газа должна была бы иметь при этом на бесконечности отличное от нуля конечное значение. Однако конечное количество газа не может быть распределено по бесконечному объему с нигде не исчезающей плотностью. Это значит, что в гравитационном поле газ (атмосфера) не может находиться в равновесии и должен непрерывно рассеиваться в пространство.

З а д а ч и

1. Найти плотность газа в цилиндре с радиусом R и длиной l, вращающемся вокруг оси с угловой скоростью Ω (всего в цилиндре N молекул).

Р е ш е н и е. В § 34 было указано, что вращение тела как целого эквивалентно внешнему полю с потенциальной энергией $-\frac{1}{2}m\Omega^2 r^2$ (r — расстояние до оси вращения). Поэтому плотность газа есть

$$n(r)^{m\Omega^2 r^2/2T}.$$

Нормировка дает

$$n(r) = \frac{Nm\Omega^2 e^{m\Omega^2 r^2/2T}}{2\pi T l(e^{m\Omega^2 R^2/2T} - 1)}.$$

2. Найти распределение частиц по импульсам для релятивистского идеального газа.

Р е ш е н и е. Энергия релятивистской частицы выражается через ее импульс через $\varepsilon = c\sqrt{m^2c^2+p^2}$ (c — скорость света). Нормированное распределение по импульсам есть

$$dN_p = \frac{N}{V}\frac{\exp\left(-\dfrac{c\sqrt{m^2c^2+p^2}}{T}\right)}{2\left(\dfrac{T}{mc^2}\right)^2 K_1\left(\dfrac{mc^2}{T}\right)+\dfrac{T}{mc^2}K_0\left(\dfrac{mc^2}{T}\right)}\frac{dp_x\,dp_y\,dp_z}{4\pi(mc)^3},$$

где K_0, K_1 — функции Макдональда (функции Ганкеля от мнимого аргумента). При вычислении нормировочного интеграла использованы формулы:

$$\int_0^\infty e^{-z\operatorname{ch} t}\operatorname{sh}^2 t\,dt = \frac{1}{z}K_1(z),$$

$$K_1'(z) = -\frac{1}{z}K_1(z) - K_0(z).$$

§ 39. Столкновения молекул

Молекулы газа, заключенного в сосуде, сталкиваются при своем движении с его стенками. Вычислим среднее число ударов молекул газа об единицу поверхности стенки за единицу времени.

Выберем какой-нибудь элемент поверхности стенки сосуда и введем систему координат с осью z, направленной перпендикулярно к этому элементу поверхности (который можно теперь написать в вид $dx\,dy$). Из молекул газа в единицу времени долетят до стенки сосуда, т. е. столкнутся с ней, только те, координаты z которых не больше, чем компонента v_z их скорости по этой оси (которая, конечно, должна к тому же быть направлена к стенке, а не в противоположную сторону).

Число $d\nu_{\mathbf{v}}$ столкновений молекул в единицу времени (отнесенное к единице площади поверхности стенки), при которых компоненты скорости лежат в заданных интервалах dv_x, dv_y, dv_z, получится, следовательно, умножением распределения (38.4) на объем цилиндра с основанием $1\,\text{см}^2$ и высотой, равной v_z. Мы получим тогда

$$d\nu_{\mathbf{v}} = \frac{N}{V}\left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2}\exp\left[-\frac{m}{2T}(v_x^2+v_y^2+v_z^2)\right]v_z\,dv_x\,dv_y\,dv_z. \quad (39.1)$$

Отсюда легко найти полное число ν ударов молекул газа об единицу поверхности стенки сосуда в единицу времени. Для этого проинтегрируем (39.1) по всем скоростям v_z от 0 до ∞ и по v_x и v_y от $-\infty$ до $+\infty$ (по v_z не надо интегрировать от $-\infty$ до 0,

так как при $v_z < 0$ молекула летит в сторону, противоположную стенке, и, следовательно, не столкнется с ней). Это дает

$$\nu = \frac{N}{V}\sqrt{\frac{T}{2\pi m}} = \frac{P}{\sqrt{2\pi m T}} \tag{39.2}$$

(плотность газа выражена через его давление согласно уравнению Клапейрона).

Формулу (39.1) можно написать в сферических координатах в пространстве скоростей, вводя вместо v_x, v_y, v_z абсолютную величину скорости v и полярные углы θ и φ, определяющие ее направление. Если выбрать полярную ось по оси z, то $v_z = v\cos\theta$ и

$$d\nu_{\mathbf{v}} = \frac{N}{V}\Big(\frac{m}{2\pi T}\Big)^{3/2}\exp\Big(-\frac{mv^2}{2T}\Big)v^3\sin\theta\cos\theta d\theta\, d\varphi\, dv. \tag{39.3}$$

Рассмотрим теперь столкновения молекул газа друг с другом. Для этого необходимо найти предварительно распределение молекул по их скоростям (скорость есть везде скорость центра инерции) относительно друг друга. При этом мы выбираем какую-нибудь из молекул газа и рассматриваем движение всех остальных молекул относительно этой, т. е. для каждой молекулы мы рассматриваем не ее абсолютную скорость v (относительно стенок сосуда), а скорость v' относительно некоторой другой молекулы. Другими словами, вместо того чтобы иметь дело с отдельными молекулами, мы каждый раз рассматриваем относительное движение пары молекул, причем не интересуемся движением их общего центра инерции.

Из механики известно, что энергия относительного движения двух частиц (с массами m_1 и m_2) равна $m'v'^2/2$, где $m' = m_1m_2/(m_1+m_2)$ — их «приведенная масса», а v' — относительная скорость. Поэтому распределение молекул идеального газа по относительным скоростям имеет такой же вид, как и распределение по абсолютным скоростям, но только вместо m стоит приведенная масса m'. Поскольку все молекулы одинаковы, $m' = m/2$, мы получаем для числа молекул в единице объема, обладающих скоростью относительно данной молекулы, лежащей между v' и $v'+dv'$, выражение

$$dN_{v'} = \frac{N}{V}\frac{\pi}{2}\Big(\frac{m}{\pi T}\Big)^{3/2}\exp\Big(-\frac{mv'^2}{4T}\Big)v'^2dv'. \tag{39.4}$$

Столкновения молекул друг с другом могут сопровождаться различными процессами: отклонением их (рассеянием) на определенный угол, распадом на атомы и т. д. Процессы, происходящие при столкновениях, принято характеризовать их эффективными сечениями. Именно, *эффективным сечением* или просто

сечением для некоторого процесса, происходящего при столкновении данной частицы с другими, называется отношение вероятности такого столкновения в единицу времени к плотности потока частиц (плотностью потока называется количество соответствующих частиц в единице объема, помноженное на их скорость). Поэтому число столкновений (в единицу времени) данной частицы с другими, сопровождающихся некоторым процессом с сечением σ, равно

$$\nu' = \frac{N}{V}\frac{\pi}{2}\left(\frac{m}{\pi T}\right)^{3/2}\int\limits_0^\infty \exp\left(-\frac{mv'^2}{4T}\right)\sigma v'^3 dv'. \tag{39.5}$$

Полное число таких столкновений, происходящих в единицу времени во всем объеме газа, равно, очевидно, $\nu' N/2$.

З а д а ч и

1. Найти число ударов молекул газа об единицу поверхности стенки в единицу времени, при которых угол между направлением скорости молекулы и нормалью к поверхности лежит между θ и $\theta + d\theta$.

Р е ш е н и е.

$$d\nu_\theta = (N/V)[2T/(m\pi)]^{1/2}\sin\theta\cos\theta\, d\theta.$$

2. Найти число ударов молекул газа об единицу поверхности стенки в единицу времени, при которых абсолютная величина скорости лежит между v и $v + dv$.

Р е ш е н и е.

$$d\nu_v = (N/V)\pi[m/(2\pi T)]^{3/2}e^{-mv^2/2T}v^3\, dv.$$

3. Найти полную кинетическую энергию $E_{\text{уд}}$ молекул газа, ударяющихся об единицу поверхности стенки в единицу времени.

Р е ш е н и е.

$$E_{\text{уд}} = (N/V)\sqrt{2T^3/(m\pi)} = P\sqrt{2T/(m\pi)}.$$

4. Найти число столкновений одной молекулы с остальными в единицу времени. При этом молекулы считаются твердыми шарами радиуса r.

Р е ш е н и е. Сечение столкновений молекул друг с другом будет теперь $\sigma = \pi(2r)^2 = 4\pi r^2$ (так как столкновение происходит всякий раз, когда молекулы проходят друг мимо друга на расстоянии, меньшем $2r$). Подставляя это в (39.5), находим

$$\nu = 16r^2\sqrt{(\pi T)/m}(N/V) = 16r^2\sqrt{\pi/(mT)}P.$$

§ 40. Неравновесный идеальный газ

Распределение Больцмана может быть выведено еще и совсем иным способом, непосредственно из условия максимальности энтропии газа в целом, рассматриваемого как замкнутая система. Этот вывод представляет существенный самостоятельный интерес, поскольку он основан на методе, дающем

возможность вычислить энтропию газа, находящегося в произвольном неравновесном макроскопическом состоянии.

Всякое макроскопическое состояние идеального газа можно характеризовать следующим образом. Распределим все квантовые состояния отдельной частицы газа по группам, каждая из которых содержит близкие состояния (обладающие, в частности, близкими энергиями), причем как число состояний в каждой группе, так и число находящихся в них частиц все же очень велики. Перенумеруем эти группы состояний номерами $j = 1, 2, \ldots$, и пусть G_j есть число состояний в j-й группе, а N_j — число частиц в этих состояниях. Тогда набор чисел N_j будет полностью характеризовать макроскопическое состояние газа.

Задача о вычислении энтропии газа сводится к задаче об определении статистического веса $\Delta\Gamma$ данного макроскопического состояния, т. е. числа микроскопических способов, которыми это состояние может быть осуществлено. Рассматривая каждую группу из N_j частиц как независимую систему и обозначая символом $\Delta\Gamma_j$ ее статистический вес, можем написать:

$$\Delta\Gamma = \prod_j \Delta\Gamma_j. \tag{40.1}$$

Таким образом, задача сводится к вычислению $\Delta\Gamma_j$.

В статистике Больцмана средние числа заполнения всех квантовых состояний малы по сравнению с единицей. Это значит, что числа N_j частиц должны быть малы по сравнению с числами G_j состояний ($N_j \ll G_j$), но, конечно, сами по себе все же очень велики. Как было объяснено в § 37, малость средних чисел заполнения позволяет считать, что все частицы распределяются по различным состояниям совершенно независимо друг от друга. Помещая каждую из N_j частиц в одно из G_j состояний, получим всего $G_j^{N_j}$ возможных распределений, среди которых, однако, есть тождественные, отличающиеся лишь перестановкой частиц (частицы все одинаковы). Число перестановок N_j частиц есть $N_j!$, и таким образом, статистический вес распределения N_j частиц по G_j состояниям равен

$$\Delta\Gamma_j = G_j^{N_j}/N_j!. \tag{40.2}$$

Энтропия газа вычисляется как логарифм статистического веса

$$S = \ln \Delta\Gamma = \sum_j \ln \Delta\Gamma_j.$$

Подставив (40.2), имеем

$$S = \sum_j (N_j \ln G_j - \ln N_j!).$$

Имея в виду, что числа N_j велики, воспользуемся для $\ln N_j!$ приближенной формулой [1])

$$\ln N! \approx N \ln(N/e) \tag{40.3}$$

и получим

$$S = \sum_j N_j \ln \frac{eG_j}{N_j}. \tag{40.4}$$

Эта формула решает поставленную задачу, определяя энтропию идеального газа, находящегося в произвольном макроскопическом состоянии, определяющемся набором чисел N_j. Перепишем ее, введя средние числа $\overline{n}_j$ частиц в каждом из квантовых состояний j-й группы: $\overline{n}_j = N_j/G_j$. Тогда

$$S = \sum_j G_j \overline{n}_j \ln \frac{e}{\overline{n}_j}. \tag{40.5}$$

Если движение частиц квазиклассично, то в этой формуле можно перейти к распределению частиц по фазовому пространству. Разделим фазовое пространство частицы на участки $\Delta p^{(j)} \Delta q^{(j)}$, каждый из которых мал, но содержит все же большое число частиц. Числа квантовых состояний, приходящихся на эти участки, равны

$$G_j = \frac{\Delta p^{(j)} \Delta q^{(j)}}{(2\pi\hbar)^r} = \Delta\tau^{(j)} \tag{40.6}$$

(r — число степеней свободы частицы), а числа частиц в этих состояниях напишем в виде $N_j = n(p,q)\Delta\tau^{(j)}$, где $n(p,q)$ — плотность распределения частиц в фазовом пространстве. Подставляем эти выражения в (40.5), после чего, имея в виду, что участки $\Delta\tau^{(j)}$ малы, а их число велико, заменяем суммирование по j интегрированием по всему фазовому пространству частицы:

$$S = \int n \ln \frac{e}{n} d\tau. \tag{40.7}$$

В состоянии равновесия энтропия должна иметь максимальное значение (в применении к идеальному газу это утверждение иногда называют *H-теоремой Больцмана*). Покажем, каким образом из этого требования можно найти функцию распределения частиц газа в состоянии статистического равновесия. Задача заключается в нахождении таких $\overline{n}_j$, при которых

[1]) При большом N можно приближенно заменить сумму $\ln N! = \ln 1 + \ln 2 + \ldots + \ln N$ интегралом $\int_0^N \ln x\, dx$, откуда и получается (40.3).

сумма (40.5) имеет максимальное значение, возможное при дополнительных условиях

$$\sum_j N_j = \sum_j G_j \overline{n}_j = N,$$
$$\sum_j \varepsilon_j N_j = \sum_j \varepsilon_j G_j \overline{n}_j = E,$$

выражающих постоянство полного числа частиц N и полной энергии E газа. Следуя известному методу неопределенных множителей Лагранжа, надо приравнять нулю производные

$$\frac{\partial}{\partial \overline{n}_j}(S + \alpha N + \beta E) = 0, \tag{40.8}$$

где α, β — некоторые постоянные. Произведя дифференцирование, найдем

$$G_j(-\ln \overline{n}_j + \alpha + \beta\varepsilon_j) = 0,$$

откуда $\ln \overline{n}_j = \alpha + \beta\varepsilon_j$ или

$$\overline{n}_j = \exp(\alpha + \beta\varepsilon_j).$$

Это — не что иное, как известное уже нам распределение Больцмана, причем постоянные α и β связаны с T и μ посредством соотношений[1]) $\alpha = \mu/T$, $\beta = -1/T$.

§ 41. Свободная энергия больцмановского идеального газа

Применим общую формулу (31.3)

$$F = -T \ln \sum_n e^{-E_n/T} \tag{41.1}$$

для вычисления свободной энергии идеального газа, подчиняющегося статистике Больцмана.

Написав энергию E_n в виде суммы энергий ε_k, мы можем свести суммирование по всем состояниям газа к суммированию по всем состояниям отдельной молекулы. Каждое состояние газа будет определяться набором N (N — число молекул в газе)

[1]) Эти значения α и β можно предвидеть заранее: уравнения (40.8) могут быть записаны в виде соотношения между дифференциалами

$$dS + \alpha\, dN + \beta\, dE = 0,$$

которое должно совпадать с выражением дифференциала внутренней энергии (при заданном объеме) $dE = T\, dS + \mu\, dN$.

значений ε_k, которые в больцмановском случае можно считать все различными между собой (в каждом молекулярном состоянии — не более одной молекулы). Написав $e^{-E_n/T}$ в виде произведения множителей $e^{-\varepsilon_k/T}$ для каждой из молекул и суммируя независимо по всем состояниям каждой молекулы, мы получим выражение

$$\Big(\sum_k e^{-\varepsilon_k/T}\Big)^N. \tag{41.2}$$

Набор возможных значений ε_k для всех молекул газа одинаков, а потому одинаковы и суммы $\sum \exp(-\varepsilon_k/T)$.

Необходимо, однако, иметь в виду следующее обстоятельство. Все наборы N различных значений ε_k, отличающиеся лишь распределением одинаковых молекул газа по уровням ε_k, соответствуют одному и тому же квантовому состоянию газа. В статистической же сумме в формуле (41.1) каждое из состояний должно учитываться лишь один раз [1]). Поэтому мы должны еще разделить выражение (41.2) на число возможных перестановок N молекул друг с другом, т. е. на $N!$ [2]).

Таким образом,

$$\sum_n e^{-E_n/T} = \frac{1}{N!}\Big(\sum_k e^{-\varepsilon_k/T}\Big)^N. \tag{41.3}$$

Подставляя это выражение в (41.1), получаем

$$F = -TN\ln\sum_k e^{-\varepsilon_k/T} + T\ln N!.$$

Поскольку N — очень большое число, то для $\ln N!$ можно воспользоваться формулой (40.3). В результате получим следующую формулу:

$$F = -NT\ln\Big[\frac{e}{N}\sum_k e^{-\varepsilon_k/T}\Big], \tag{41.4}$$

которая позволяет вычислить свободную энергию любого газа, состоящего из одинаковых частиц и подчиняющегося статистике Больцмана.

В классической статистике формула (41.4) должна быть написана в виде

$$F = -NT\ln\frac{e}{N}\int e^{-\varepsilon(p,q)/T}d\tau, \tag{41.5}$$

[1]) Ср. примеч. на с. 117.

[2]) Существенно, что в статистике Больцмана роль членов, содержащих одинаковые ε_k, в выражении (41.2) относительно мала.

где интегрирование производится по фазовому пространству молекулы, а $d\tau$ определено в (38.1).

§ 42. Уравнение состояния идеального газа

В § 38 уже было отмечено, что поступательное движение молекул газа всегда квазиклассично, причем энергию молекулы можно написать в виде

$$\varepsilon_k(p_x, p_y, p_z) = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} + \varepsilon'_k, \tag{42.1}$$

где первый член есть кинетическая энергия ее поступательного движения, а через ε'_k обозначены уровни энергии, соответствующие вращению молекулы и ее внутреннему состоянию; ε'_k не зависит ни от скоростей, ни от координат центра инерции молекулы (мы предполагаем, что никакого внешнего поля нет).

Статистическую сумму под знаком логарифма в формуле (41.4) мы должны заменить теперь выражением

$$\sum_k \iint \exp\Big(-\frac{\varepsilon_k(\mathbf{p})}{T}\Big) \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} dV = V\Big(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\Big)^{3/2} \sum_k e^{-\varepsilon'_k/T} \tag{42.2}$$

(интегрирование по $dV = dx\,dy\,dz$ производится по всему объему газа V). Для свободной энергии получаем

$$F = -NT \ln\Big[\frac{eV}{N}\Big(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\Big)^{3/2} \sum_k e^{-\varepsilon'_k/T}\Big]. \tag{42.3}$$

Стоящая здесь сумма, разумеется, не может быть вычислена в общем виде, без каких-либо предположений о свойствах молекул. Существенно, однако, что она представляет собой функцию только от температуры. Поэтому зависимость свободной энергии от объема полностью определяется формулой (42.3), что дает возможность получить из нее ряд существенных общих результатов о свойствах идеального газа (не находящегося во внешнем поле).

Выделяя в (42.3) член, содержащий объем, напишем эту формулу в виде

$$F = -NT \ln \frac{eV}{N} + Nf(T), \tag{42.4}$$

где $f(T)$ — некоторая функция температуры.

Для давления газа получаем отсюда

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{NT}{V},$$

или

$$PV = NT. \tag{42.5}$$

Мы получили, таким образом, известное уравнение состояния идеального газа (*уравнение Клапейрона*). Если температура измеряется в градусах, то[1])

$$PV = NkT. \tag{42.5а}$$

Зная F, можно найти также и другие термодинамические величины. Так, термодинамический потенциал равен

$$\Phi = -NT \ln \frac{eV}{N} + Nf\,(T) + PV.$$

Заменяя V через P и T согласно (42.5) (Φ должно быть выражено как функция от P и T) и вводя новую функцию температуры $\chi(T) = f(T) - T \ln T$, получаем

$$\Phi = NT \ln P + N\chi(T). \tag{42.6}$$

Энтропия определяется как

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = N \ln \frac{eV}{N} - Nf'(T) \tag{42.7}$$

или как функция P и T

$$S = -\frac{\partial \Phi}{\partial T} = -N \ln P - N\chi'(T). \tag{42.8}$$

Наконец, энергия равна

$$E = F + TS = Nf(T) - NTf'(T). \tag{42.9}$$

Мы видим, что энергия является функцией только от температуры газа (то же самое относится и к тепловой функции $W = E + PV = E + NT$). Это обстоятельство, впрочем, заранее очевидно — поскольку молекулы идеального газа предполагаются не взаимодействующими друг с другом, то изменение их среднего взаимного расстояния при изменении общего объема газа не может сказаться на его энергии.

[1]) Для грамм-молекулы газа ($N = 6,023 \cdot 10^{23}$ — число Авогадро) произведение $R = Nk$ называется *газовой постоянной*:

$$R = 8,314 \cdot 10^7 \text{ эрг} \cdot \text{град}^{-1}.$$

Вместе с E и W функциями только от температуры являются и теплоемкости $C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$ и $C_p = \left(\frac{\partial W}{\partial T}\right)_P$. В дальнейшем нам будет удобно пользоваться теплоемкостями, отнесенными к одной молекуле; будем обозначать их малыми буквами c:

$$C_v = Nc_v, \qquad C_p = Nc_p. \tag{42.10}$$

Поскольку для идеального газа $W - E = NT$, то разность $c_p - c_v$ имеет универсальное значение[1])

$$c_p - c_v = 1. \tag{42.11}$$

З а д а ч и

1. Найти работу, производимую над идеальным газом при изотермическом изменении объема от V_1 до V_2 (или давления от P_1 до P_2).

Р е ш е н и е. Искомая работа R равна изменению свободной энергии газа, и согласно (42.4) имеем

$$R = F_2 - F_1 = NT \ln \frac{V_1}{V_2} = NT \ln \frac{P_2}{P_1}.$$

Количество тепла, поглощаемое при этом же процессе, есть

$$Q = T(S_2 - S_1) = NT \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Последнее следует, впрочем, и непосредственно из того, что $R + Q$ есть изменение энергии, равное нулю для идеального газа при изотермическом процессе.

2. Два одинаковых идеальных газа с одинаковыми температурами T и числами частиц N, но с разными давлениями P_1 и P_2 находятся в двух сосудах. Затем сосуды соединяются; определить изменение энтропии.

Р е ш е н и е. До соединения сосудов энтропия обоих газов, равная сумме их энтропий, равна $S_0 = -N \ln P_1 P_2 - 2N\chi'(T)$. После соединения сосудов температура газов остается той же (как это следует из сохранения энергии обоих газов). Давление же определяется из соотношения

$$\frac{1}{P} = \frac{V_1 + V_2}{2NT} = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{P_1} + \frac{1}{P_2}\right).$$

Энтропия теперь равна

$$S = 2N \ln \frac{P_1 + P_2}{2P_1 P_2} - 2N\chi'(T).$$

Таким образом, изменение энтропии

$$\Delta S = N \ln \frac{(P_1 + P_2)^2}{4P_1 P_2}.$$

[1]) Напомним, что поскольку теплоемкость есть производная от энергии (количества тепла) по температуре, то при переходе к обычным единицам (градусам) в формулах надо производить замену: $C \to C/k$. Так, формула (42.11) в обычных единицах имеет вид $c_p - c_v = k$.

3. Найти энергию идеального газа, находящегося в цилиндрическом сосуде (радиуса R и длины l), вращающемся вокруг своей оси с угловой скоростью Ω.

Р е ш е н и е. Согласно § 34 вращение эквивалентно появлению внешнего «центробежного» поля с потенциальной энергией $u = -m\Omega^2 r^2/2$ (r — расстояние частицы до оси вращения).

При наличии внешнего поля в подынтегральном выражении в (42.2) появится лишний множитель $e^{-u/T}$, соответственно чему в аргументе логарифма в (42.3) объем V заменится на интеграл $\int e^{-u/T} dV$. Поэтому имеем следующую формулу:

$$F = F_0 - NT \ln \frac{1}{V} \int e^{-u/T} dV,$$

где F_0 — свободная энергия газа в отсутствие внешнего поля.

В данном случае имеем с помощью этой формулы для свободной энергии (во вращающейся системе координат)

$$F' = F_0 - NT \ln \frac{1}{\pi R^2 l} \int_0^l \int_0^R e^{m\Omega^2 r^2/2T} 2\pi r \, dr \, dz =$$

$$= F_0 - NT \ln \left[\frac{2T}{m\Omega^2 R^2} (e^{m\Omega^2 R^2/2T} - 1) \right].$$

Момент импульса газа

$$M = -\frac{\partial F'}{\partial \Omega} = -\frac{2NT}{\Omega} + \frac{NmR^2\Omega}{1 - e^{-m\Omega^2 R^2/2T}}.$$

Энергия во вращающейся вместе с телом системе

$$E' = F' - T\frac{\partial F'}{\partial T} = E_0 - \frac{Nm\Omega^2 R^2}{2(1 - e^{-m\Omega^2 R^2/2T})} + NT,$$

а энергия в покоящейся системе координат (см. (26.5))

$$E = E' + M\Omega = E_0 + \frac{Nm\Omega^2 R^2}{2(1 - e^{-m\Omega^2 R^2/2T})} - NT$$

(E_0 — энергия покоящегося газа).

§ 43. Идеальный газ с постоянной теплоемкостью

Мы увидим в дальнейшем, что в целом ряде важных случаев теплоемкость газа оказывается — в более или менее значительных интервалах температуры — величиной постоянной, не зависящей от температуры. Имея в виду это обстоятельство, мы вычислим здесь в общем виде термодинамические величины такого газа.

Дифференцируя выражение (42.9) для энергии, найдем, что функция $f(T)$ связана с теплоемкостью c_v соотношением $-Tf''(T) = c_v$. Интегрируя это соотношение, получим

$$f(T) = -c_v T \ln T - \zeta T + \varepsilon_0,$$

где ζ и ε_0 — постоянные. Подставляя его в (42.4), получим для свободной энергии следующее окончательное выражение:

$$F = N\varepsilon_0 - NT\ln\frac{eV}{N} - Nc_vT\ln T - N\zeta T. \tag{43.1}$$

Постоянная ζ называется *химической постоянной газа.* Для энергии получим

$$E = N\varepsilon_0 + Nc_vT, \tag{43.2}$$

т. е. линейную функцию температуры.

Термодинамический потенциал Φ газа получается прибавлением к (43.1) величины $PV = NT$, причем надо еще выразить объем газа через давление и температуру:

$$\Phi = N\varepsilon_0 + NT\ln P - Nc_p\ln T - N\zeta T. \tag{43.3}$$

Тепловая функция $W = E + PV$ равна

$$W = N\varepsilon_0 + Nc_pT. \tag{43.4}$$

Наконец, дифференцируя (43.1) и (43.3) по температуре, получим энтропию, выраженную соответственно через T и V или T и P:

$$S = N\ln\frac{eV}{N} + Nc_v\ln T + (\zeta + c_v)N, \tag{43.5}$$

$$S = -N\ln P + Nc_p\ln T + (\zeta + c_p)N. \tag{43.6}$$

Из этих выражений для энтропии можно, в частности, непосредственно получить зависимость, связывающую объем, температуру и давление идеального газа (с постоянной теплоемкостью) при его адиабатическом расширении или сжатии (так называемая *адиабата Пуассона*). Поскольку при адиабатическом процессе остается постоянной энтропия, то из (43.6) имеем: $-N\ln P + Nc_p\ln T = \text{const}$, откуда $T^{c_p}/P = \text{const}$ или, используя (42.11),

$$T^\gamma P^{1-\gamma} = \text{const}. \tag{43.7}$$

где γ обозначает постоянное отношение

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v}. \tag{43.8}$$

Используя также уравнение состояния $PV = NT$, получим соотношения между T и V и между P и V

$$TV^{\gamma-1} = \text{const}, \qquad PV^\gamma = \text{const}. \tag{43.9}$$

Задачи

1. Два одинаковых идеальных газа с одинаковыми давлениями P и числом частиц N, но с разными температурами T_1 и T_2, находятся в сосудах с объемами V_1 и V_2. Затем сосуды соединяются. Найти изменение энтропии.

Р е ш е н и е. До соединения сосудов энтропия обоих газов (равная сумме их энтропий) была, согласно (43.6), равна

$$S_0 = -2N \ln P + Nc_p \ln T_1 T_2 \,^{1}).$$

После соединения сосудов температуры газов выравниваются. Сумма энергий обоих газов остается постоянной. Пользуясь выражением (43.2) для энергии, находим

$$T = (T_1 + T_2)/2$$

(T — температура после выравнивания).

После соединения сосудов газ имеет $2N$ частиц и занимает объем $V_1 + V_2 = N(T_1 + T_2)/P$. Его давление теперь равно $2NT/(V_1 + V_2) = P$, т. е. остается тем же. Энтропия при этом равна

$$S = -2N \ln P + 2Nc_p \ln \frac{T_1 + T_2}{2}.$$

Изменение энтропии

$$\Delta S = S - S_0 = Nc_p \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2}.$$

2. Найти работу, производимую над идеальным газом при адиабатическом сжатии.

Р е ш е н и е. При адиабатическом процессе количество тепла $Q = 0$, так что $R = E_2 - E_1$, где $E_2 - E_1$ — изменение энергии при процессе. Согласно (43.2) находим: $R = Nc_v(T_2 - T_1)$, где T_2 и T_1 — температуры газа после и до процесса; R можно выразить через начальный и конечный объемы V_1 и V_2, пользуясь соотношением (43.9):

$$R = Nc_v T_1 \left[\left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1} - 1 \right] = Nc_v T_2 \left[1 - \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma - 1} \right].$$

3. Найти количество тепла, получаемого газом при процессе, происходящем при постоянном объеме (изохорном).

Р е ш е н и е. Поскольку в данном случае работа $R = 0$, то имеем

$$Q = E_2 - E_1 = Nc_v(T_2 - T_1).$$

4. Найти работу и количество тепла при процессе, происходящем при постоянном давлении (изобарном).

Р е ш е н и е. При постоянном давлении имеем

$$R = -P(V_2 - V_1), \quad Q = W_2 - W_1,$$

откуда

$$R = N(T_1 - T_2), \quad Q = Nc_p(T_2 - T_1).$$

5. Найти работу, совершаемую над газом, и количество тепла, получаемое им при сжатии от объема V_1 до объема V_2, согласно уравнению $PV^n = a$ (политропический процесс).

Р е ш е н и е. Работа

$$R = -\int_{V_1}^{V_2} P \, dV = \frac{a}{n-1}(V_2^{1-n} - V_1^{1-n}).$$

Поскольку сумма количества тепла и работы равна полному изменению

[1]) Несущественные при решении задач постоянные члены в энтропии и энергии мы везде опускаем.

энергии, имеем: $Q = Nc_v(T_2 - T_1) - R$, и так как $T = PV/N = (a/N)V^{1-n}$, то

$$Q = a\left(c_v + \frac{1}{1-n}\right)(V_2^{1-n} - V_1^{1-n}).$$

6. Найти работу, производимую над идеальным газом, и количество тепла, получаемое им, когда газ совершает круговой процесс (т. е. после процесса возвращается в исходное состояние), состоящий из двух изохорных и двух изобарных процессов: газ переходит из состояния с давлением и объемом P_1, V_1 в состояние с P_1, V_2, далее в состояние с P_2, V_2, далее с P_2 V_1 и, наконец, опять с P_1, V_1.

Р е ш е н и е. Изменение энергии при круговом процессе равно нулю, так как исходное состояние совпадает с конечным. Поэтому работа и количество тепла, получаемые при таком процессе, равны друг другу с обратными знаками ($R = -Q$). Для того чтобы найти R в данном случае, замечаем, что при изохорных процессах работа равна нулю, а при двух изобарных, соответственно, $-P_1(V_2 - V_1)$ и $-P_2(V_1 - V_2)$. Таким образом,

$$R = (V_2 - V_1)(P_2 - P_1).$$

7. То же для кругового процесса, состоящего из двух изохорных и двух изотермических (последовательные состояния газа имеют объем и температуру: 1) V_1, T_1; 2) V_1, T_2; 3) V_2, T_2; 4) V_2, T_1; 5) V_1, T_1).

Р е ш е н и е.

$$R = (T_2 - T_1)N \ln \frac{V_1}{V_2}.$$

8. То же для цикла из двух изотермических и двух адиабатических процессов (последовательные состояния имеют энтропию, температуру и давление: 1) S_1, T_1 P_1; 2) S_1, T_2; 3) S_2, T_2 P_2; 4) S_2, T_1; 5) S_1, T_1, P_1).

Р е ш е н и е.

$$Q = (T_2 - T_1)(S_2 - S_1) = (T_2 - T_1)\left(N \ln \frac{P_1}{P_2} + Nc_p \ln \frac{T_2}{T_1}\right).$$

9. То же для цикла из двух изобарных и двух изотермических процессов (последовательные состояния: 1) P_1, T_1; 2) P_1, T_2; 3) P_2, T_2; 4) P_2, T_1; 5) P_1, T_1).

Р е ш е н и е. Работа, произведенная над газом при изобарных процессах, равна (см. задачу 4) $N(T_1 - T_2)$ и $N(T_2 - T_1)$, а при изотермических $NT_2 \ln \dfrac{P_2}{P_1}$ и $NT_1 \ln \dfrac{P_1}{P_2}$. Сумма их равна

$$R = N(T_2 - T_1) \ln \frac{P_2}{P_1}.$$

10. То же для цикла из двух изобарных и двух адиабатических процессов (последовательные состояния газа: 1) P_1, S_1, T_1; 2) P_1, S_2; 3) P_2, S_2, T_2; 4) P_2, S_1; 5) P_1, S_1, T_1).

Р е ш е н и е. Температура во втором состоянии есть $T_2\left(\dfrac{P_2}{P_1}\right)^{(1-\gamma)/\gamma}$, а в четвертом $T_1\left(\dfrac{P_1}{P_2}\right)^{(1-\gamma)/\gamma}$ (их можно найти из T_1 и T_2 с помощью соотношения (43.7)). Количество тепла, получаемое газом при адиабатических

процессах, равно нулю, а при изобарных (см. задачу 4)

$$Nc_p\left[T_2\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{(1-\gamma)/\gamma}-T_1\right] \quad \text{и} \quad Nc_p\left[T_1\left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{(1-\gamma)/\gamma}-T_2\right].$$

Таким образом,

$$Q=Nc_pT_1\left[\left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{(1-\gamma)/\gamma}-1\right]+Nc_pT_2\left[\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{(1-\gamma)/\gamma}-1\right].$$

11. То же для цикла из двух изохорных и двух адиабатических процессов (последовательные состояния: 1) V_1, S_1, T_1; 2) V_1, S_2; 3) V_2, S_2, T_2; 4) V_2, S_1; 5) V_1, S_1, T_1).

Р е ш е н и е. С помощью результата задачи 2 находим

$$R=Nc_vT_2\left[1-\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1}\right]+Nc_vT_1\left[1-\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}\right].$$

12. Определить максимальную работу, которую можно получить при соединении сосудов с двумя одинаковыми идеальными газами, имеющими одинаковые температуру T_0 и число частиц N, но разные объемы V_1 и V_2.

Р е ш е н и е. Максимальная работа совершается, если процесс происходит обратимо, т. е. остается постоянной энтропия; при этом работа равна разности энергий до и после процесса (§ 19). До соединения сосудов энтропия обоих газов, равная сумме их энтропий, была, согласно (43.5), равна

$$S_0=N\ln\frac{e^2V_1V_2}{N^2}+2Nc_v\ln T_0.$$

После соединения сосудов мы имеем газ, состоящий из $2N$ частиц, занимающий объем V_1+V_2 при некоторой температуре T. Его энтропия

$$S=2N\ln\frac{e(V_1+V_2)}{2N}+2Nc_v\ln T_0.$$

Из условия $S_0=S$ находим температуру T:

$$T=T_0\left[\frac{4V_1V_2}{(V_1+V_2)^2}\right]^{(\gamma-1)/2}.$$

Энергия обоих газов до соединения сосудов была $E_0=2Nc_vT_0$. После соединения $E=2Nc_vT$. Поэтому максимальная работа

$$R_{\max}=E_0-E=2Nc_v(T_0-T)=2Nc_vT_0\left[1-\left(\frac{4V_1V_2}{(V_1+V_2)^2}\right)^{(\gamma-1)/2}\right].$$

13. То же, что в предыдущей задаче, если до соединения сосудов газы имели одинаковое давление P_0 и разные температуры T_1 и T_2.

Р е ш е н и е. Аналогично решению задачи 12 находим

$$R_{\max}=Nc_v\left\{T_1+T_2-2^\gamma\sqrt{T_1T_2}\left[\frac{T_1T_2}{(T_1+T_2)^2}\right]^{(\gamma-1)/2}\right\}.$$

14. Найти минимальную работу, которую надо произвести над идеальным газом для того, чтобы сжать его от давления P_1 до давления P_2 при постоянной температуре, равной температуре среды ($T=T_0$).

Р е ш е н и е. Согласно (20.2) минимальная работа $R_{\min}=(E_2-E_1)-$ $-T_0(S_2-S_1)+P_0(V_2-V_1)$, где индексы 1 и 2 показывают, что величины относятся к газу до и после сжатия. В данном случае энергия E не меняется

(так как температура постоянна), т. е. $E_2 - E_1 = 0$. Пользуясь (43.6), находим изменение энтропии при изменении давления от P_1 до P_2: $S_2 - S_1 = N \ln \dfrac{P_1}{P_2}$, изменение же объема: $V_2 - V_1 = NT_0 \left(\dfrac{1}{P_2} - \dfrac{1}{P_1} \right)$. Отсюда находим

$$R_{\min} = NT_0 \left[\ln \frac{P_2}{P_1} + P_0 \left(\frac{1}{P_2} - \frac{1}{P_1} \right) \right].$$

15. Определить максимальную работу, которую можно получить с помощью идеального газа при охлаждении от температуры T до температуры среды T_0 при постоянном объеме.

Р е ш е н и е. По общей формуле (20.3) находим

$$R_{\max} = Nc_v(T - T_0) + Nc_v T_0 \ln \frac{T_0}{T}.$$

16. То же для газа, охлаждающегося от температуры T до температуры среды T_0 и в то же время расширяющегося так, что его давление меняется от P до давления среды P_0.

Р е ш е н и е.

$$R_{\max} = Nc_v(T - T_0) + NT_0 \ln \frac{P}{P_0} + Nc_p T_0 \ln \frac{T_0}{T} + N \left(T \frac{P_0}{P} - T_0 \right).$$

17. Из большого теплоизолированного резервуара газ с температурой T_0 вытекает в пустой теплоизолированный сосуд, причем давление газа в резервуаре поддерживается постоянным. Найти изменение температуры газа в этом процессе.

Р е ш е н и е. Энергия E газа в сосуде складывается из энергии E_0, которую он имел в резервуаре, и работы, произведенной над ним при «изгнании» из резервуара. Поскольку состояние газа в резервуаре можно считать стационарным, мы получаем условие $W_0 = E$ (ср. § 18). Отсюда температура газа в сосуде

$$T = \gamma T_0.$$

§ 44. Закон равнораспределения

Прежде чем приступить к подробному вычислению термодинамических величин газов с учетом различных квантовых эффектов, полезно рассмотреть эту же задачу с точки зрения чисто классической статистики. В дальнейшем мы увидим, в каких случаях и в какой мере получающиеся при этом результаты могут быть применены к реальным газам.

Молекула представляет собой конфигурацию атомов, совершающих малые колебания около определенных положений равновесия, соответствующих минимуму потенциальной энергии их взаимодействия. Последняя имеет при этом вид

$$u = \varepsilon_0 + \sum_{i,k=1}^{r_{\text{кол}}} a_{ik} q_i q_k,$$

где ε_0 — потенциальная энергия взаимодействия атомов, когда все они находятся в положениях равновесия; второй же член есть квадратичная функция координат, определяющих отклонения атомов от положений равновесия. Число $r_{\text{кол}}$ координат в этой функции есть число колебательных степеней свободы молекулы.

Последнее можно определить по числу n атомов в молекуле. Именно, n-атомная молекула имеет всего $3n$ степеней свободы. Из них три соответствуют поступательному движению молекулы как целого и три — ее вращению как целого. Если все атомы расположены по одной прямой (в частности, у двухатомной молекулы), то вращательных степеней свободы всего две. Таким образом, нелинейная n-атомная молекула имеет всего $3n-6$ колебательных степеней свободы, а линейная $3n-5$. При $n=1$ колебательных степеней свободы, конечно, совсем нет, так как все три степени свободы атома соответствуют поступательному движению.

Полная энергия ε молекулы есть сумма потенциальной и кинетической энергий. Последняя является квадратичной функцией от всех импульсов, число которых равно полному числу $3n$ степеней свободы молекулы. Поэтому энергия ε имеет вид $\varepsilon = \varepsilon_0 + f_{\text{II}}(p,q)$, где $f_{\text{II}}(p,q)$ — квадратичная функция импульсов и координат; полное число переменных в этой функции есть $l=6n-6$ (для нелинейной молекулы) или $l=6n-5$ (для линейной); у одноатомного газа $l=3$, так как координаты вообще не входят в выражение для энергии.

Подставляя это выражение для энергии в формулу (41.5), имеем

$$F = -NT\ln\frac{e\cdot e^{-\varepsilon_0/T}}{N}\int e^{-f_{\text{II}}(p,q)/T}d\tau.$$

Для того чтобы определить температурную зависимость входящего сюда интеграла, произведем подстановку $p=p'\sqrt{T}$, $q=q'\sqrt{T}$ для всех l переменных, от которых зависит функция $f_{\text{II}}(p,q)$. Вследствие квадратичности этой функции будет:

$$f_{\text{II}}(p,q) = Tf_{\text{II}}(p',q'),$$

и T в показателе подынтегрального выражения сократится. Преобразование же дифференциалов этих переменных, входящих в $d\tau$, даст множитель $T^{l/2}$, который выносится за знак интеграла. Интегрирование по колебательным координатам q производится по той области их значений, которая соответствует колебаниям атомов внутри молекулы. Поскольку, однако, подынтегральная функция быстро уменьшается с увеличением q, то интегрирование можно распространить на всю область от $-\infty$ до $+\infty$, как и для всех импульсов. Сделанная нами заме-

на переменных не изменит тогда пределов интегрирования, и весь интеграл будет некоторой не зависящей от температуры постоянной. Учитывая также, что интегрирование по координатам центра инерции молекулы дает занимаемый газом объем V, получим в результате для свободной энергии выражение вида

$$F = -NT \ln \frac{AV^{-\varepsilon_0/T} T^{l/2}}{N}$$

(A — постоянная). Раскрывая логарифм, мы получим в точности выражение типа (43.1) с постоянной теплоемкостью, равной

$$c_v = \frac{l}{2}. \tag{44.1}$$

Соответственно темплоемкость $c_p = c_v + 1$ равна

$$c_p = \frac{l+2}{2}. \tag{44.2}$$

Таким образом, чисто классический идеальный газ должен обладать постоянной теплоемкостью. Формула (44.1) позволяет при этом высказать следующее правило: на каждую переменную в энергии $\varepsilon(p, q)$ молекулы приходится по равной доле $1/2$ в теплоемкости c_v газа ($k/2$ в обычных единицах), или, что то же, по равной доле $T/2$ в его энергии. Это правило называют *законом равнораспределения*.

Имея в виду, что от поступательных и вращательных степеней свободы в энергию $\varepsilon(p, q)$ входят только соответствующие им импульсы, мы можем сказать, что каждая из этих степеней свободы вносит в теплоемкость вклад, равный $1/2$. От каждой же колебательной степени свободы в энергию $\varepsilon(p, q)$ входит по две переменных (координата и импульс), и ее вклад в теплоемкость равен 1.

Для рассматриваемой модели легко найти в общем виде распределение молекул газа по их энергиям. Для удобства условимся сейчас отсчитывать энергию молекулы от значения ε_0, т. е. исключим эту постоянную из выражения для $\varepsilon(p, q)$. Рассмотрим объем фазового пространства молекулы, точки которого соответствуют значениям $\varepsilon(p, q)$, меньшим (или равным) некоторого заданного значения ε. Другими словами, определим интеграл $\tau(\varepsilon) = \int d\tau$, взятый по области $\varepsilon(p, q) \leqslant \varepsilon$. Согласно сказанному выше $\varepsilon(p, q)$ есть квадратичная функция l переменных. Введем вместо тех l из величин p, q, от которых зависит энергия $\varepsilon(p, q)$, новые переменные $p' = p/\sqrt{\varepsilon}$, $q' = q/\sqrt{\varepsilon}$. Тогда условие $\varepsilon(p, q) \leqslant \varepsilon$ перейдет в

$$\varepsilon(p', q') \leqslant 1,$$

а $\int d\tau$ перейдет в $\varepsilon^{l/2}\int d\tau'$. Интеграл $\int d\tau'$ не зависит, очевидно, от ε, так что $\tau = \text{const}\cdot\varepsilon^{l/2}$. Отсюда

$$d\tau(\varepsilon) = \text{const}\cdot\varepsilon^{l/2-1}d\varepsilon,$$

и распределение вероятностей для энергии

$$dw_\varepsilon{}^{-\varepsilon/T}\varepsilon^{l/2-1}d\varepsilon.$$

Определяя A из условия нормировки, находим

$$dw_\varepsilon = \frac{1}{T^{l/2}\Gamma(l/2)}e^{-\varepsilon/T}\varepsilon^{l/2-1}d\varepsilon. \tag{44.3}$$

З а д а ч а

Найти теплоемкость идеального газа в ультрарелятивистском случае (энергия частицы связана с ее импульсом соотношением $\varepsilon = cp$, где c — скорость света).

Р е ш е н и е. Согласно (41.5) имеем

$$F = -NT\ln\frac{eV}{N(2\pi\hbar)^3}\int\limits_0^\infty e^{-cp/T}4\pi p^2dp.$$

Производя интегрирование, получим

$$F = -NT\ln\frac{AVT^3}{N}$$

(A — постоянная). Отсюда получим для теплоемкости значение

$$c_v = 3,$$

в два раза превышающее темплоемкость нерелятивистского одноатомного газа.

§ 45. Одноатомный идеальный газ

Полное вычисление свободной энергии (а с нею и остальных термодинамических величин) идеального газа требует конкретного вычисления статистической суммы, стоящей в аргументе логарифма в формуле (42.3)

$$Z = \sum_k e^{-\varepsilon'_k/T}.$$

Здесь ε'_k представляют собой уровни энергии атома или молекулы (исключается кинетическая энергия поступательного движения частицы). Если производить суммирование лишь по всем различным уровням энергии, то надо учесть, что уровень может быть вырожденным, и тогда соответствующий член должен войти в сумму по всем состояниям столько раз, какова кратность

вырождения. Обозначим последнюю символом g_k; в этой связи кратность вырождения уровня часто называют его *статистическим весом*. Опуская для краткости штрих у ε'_k, напишем интересующую нас статистическую сумму в виде

$$Z = \sum_k g_k e^{-\varepsilon_k/T}. \tag{45.1}$$

Свободная энергия газа

$$F = -NT \ln\left[\frac{eV}{N}\left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} Z\right]. \tag{45.2}$$

Переходя к рассмотрению одноатомных газов, сделаем, прежде всего, следующее существенное замечание. По мере повышения температуры в газе увеличивается число атомов, находящихся в возбужденных состояниях, в том числе и в состояниях непрерывного спектра, соответствующих ионизации атома. При не слишком высоких температурах число ионизованных атомов в газе относительно совершенно ничтожно. Существенно, однако, что газ оказывается практически полностью ионизованным уже при температурах, для которых T порядка величины энергии ионизации $I_{\text{ион}}$ (а не только при $T \gg I_{\text{ион}}$ — см. об этом § 104). Поэтому неионизованный газ имеет смысл рассматривать лишь при температурах, удовлетворяющих условию $T \ll I_{\text{ион}}$ [1]).

Как известно, атомные термы (отвлекаясь от их тонкой структуры) располагаются таким образом, что расстояние от нормального до первого возбужденного уровня сравнимо по величине с энергией ионизации. Поэтому при температурах $T \ll I_{\text{ион}}$ в газе будут практически отсутствовать не только ионизованные, но и возбужденные атомы, так что можно считать все атомы находящимися в нормальном состоянии.

Рассмотрим, прежде всего, простейший случай атомов, которые в своем нормальном состоянии не обладают ни орбитальным моментом, ни спином ($L = S = 0$); таковы, например, атомы благородных газов. При этом нормальный уровень не вырожден, и статистическая сумма сводится к одному члену: $Z = \exp(-\varepsilon_0/T)$. Для одноатомных газов обычно полагают $\varepsilon_0 = 0$, т. е. отсчитывают энергию от нормального уровня атома; тогда $Z = 1$. Разлагая логарифм в (45.2) на сумму нескольких членов, мы получим для свободной энергии выражение

[1]) Для различных атомов значения температуры $I_{\text{ион}}/k$ лежат между $5 \cdot 10^4$ K (атомы щелочных металлов) и $28 \cdot 10^4$ K (гелий).

типа (43.1) с постоянной теплоемкостью

$$c_v = \frac{3}{2} \tag{45.3}$$

и химической постоянной

$$\zeta = \frac{3}{2} \ln \frac{m}{2\pi\hbar^2} \tag{45.4}$$

(*O. Sackur*, *H. Tetrode*, 1912).

Полученное значение теплоемкости целиком связано с поступательными степенями свободы атома — по $1/2$ на каждую степень свободы; напомним, что поступательное движение частиц газа всегда является квазиклассическим. «Электронные степени свободы» в данных условиях (отсутствие в газе возбужденных атомов), естественно, вообще не сказываются на термодинамических величинах[1]).

Полученные выражения позволяют вывести критерий применимости статистики Больцмана. В этой статистике предполагаются малыми числа

$$\overline{n}_k = e^{(\mu-\varepsilon_k)/T} \ll 1$$

(см. (37.1)). Достаточно, очевидно, потребовать выполнения условия

$$e^{\mu/T} \ll 1.$$

Для химического потенциала $\mu = \Phi/N$ имеем из (43.3) со значениями c_v и ζ из (45.3), (45.4)

$$\mu = T \ln\Big[\frac{P}{T^{5/2}}\Big(\frac{2\pi\hbar^2}{m}\Big)^{3/2}\Big] = T \ln\Big[\frac{N}{V}\Big(\frac{2\pi\hbar^2}{mT}\Big)^{3/2}\Big]. \tag{45.5}$$

Поэтому получаем критерий

$$\frac{N}{V}\Big(\frac{\hbar^2}{mT}\Big)^{3/2} \ll 1. \tag{45.6}$$

[1]) Электронная часть термодинамических величин, разумеется, ни при каких условиях не может рассматриваться классическим образом. Отметим в этой связи то обстоятельство (по существу молчаливо подразумевавшееся нами уже ранее), что в классической статистике атомы должны рассматриваться как частицы, не обладающие внутренним строением. Невозможность применения к внутриатомным явлениям статистики, основанной на классической механике, лишний раз видна из нелепости, к которой привела бы подстановка в классические формулы распределения энергии взаимодействия электронов с ядром атома. Последняя имеет вид $-a/r$, где r — расстояние электрона до ядра, a — постоянная. При подстановке мы получили бы в распределении множитель $\exp(a/rT)$, обращающийся при $r = 0$ в бесконечность; это означало бы, что в тепловом равновесии все электроны должны были бы «упасть» на ядро.

Это условие требует при заданной температуре достаточной разреженности газа. Подстановка числовых значений обнаруживает, что фактически для всех атомарных (и молекулярных) газов это условие могло бы нарушиться лишь при таких плотностях, при которых становится существенным взаимодействие частиц, и газ уже все равно нельзя считать идеальным.

Полезно указать следующее наглядное истолкование полученного критерия. Поскольку большинство атомов обладает энергией порядка T, а потому импульсом $\sim \sqrt{mT}$, то можно сказать, что все атомы занимают в фазовом пространстве объем $\sim V(mT)^{3/2}$. На этот объем приходится $\sim V(mT)^{3/2}/\hbar^3$ квантовых состояний. В больцмановском случае это число должно быть велико по сравнению с числом N частиц, откуда и получается (45.6).

Наконец, сделаем следующее замечание. Полученные в этом параграфе формулы на первый взгляд находятся в противоречии с теоремой Нернста: ни энтропия, ни теплоемкость не обращаются в нуль при $T = 0$. Надо, однако, иметь в виду, что в тех условиях, в которых формулируется теорема Нернста, все реальные газы при достаточно низких температурах уже конденсируются. Действительно, теорема Нернста требует обращения в нуль при $T = 0$ энтропии тела при заданном значении его объема. Но при $T \to 0$ упругость насыщенного пара всех веществ становится сколь угодно малой, так что заданное конечное количество вещества в заданном конечном объеме не может оставаться при $T \to 0$ газообразным.

Если же рассмотреть принципиально возможную модель газа, состоящего из взаимно отталкивающихся частиц, то хотя такой газ не будет никогда конденсироваться, все равно при достаточно низких температурах перестанет быть справедливой статистика Больцмана; применение же статистики Ферми или Бозе приводит, как мы увидим ниже, к выражениям, удовлетворяющим теореме Нернста.

§ 46. Одноатомный газ. Влияние электронного момента

Если в нормальном состоянии атома отличен от нуля один из моментов L или S, то нормальный уровень по-прежнему не обладает тонкой структурой. Фактически отсутствие тонкой структуры нормального уровня всегда связано с равенством нулю орбитального момента L; спин же S бывает и отличным от нуля (например, атомы в парах щелочных металлов).

Уровень со спином S вырожден с кратностью $2S + 1$. Все отличие по сравнению с рассмотренным в предыдущем параграфе

случаем заключается лишь в том, что статистическая сумма Z станет равной $2S+1$ (вместо 1), в результате чего к химической постоянной (45.4) добавится величина [1])

$$\zeta_s = \ln(2S+1). \tag{46.1}$$

Если нормальный терм атома обладает тонкой структурой, то надо иметь в виду, что интервалы этой структуры, вообще говоря, могут быть сравнимыми с T; поэтому в статистической сумме должны быть учтены все компоненты тонкой структуры нормального терма.

Как известно, компоненты тонкой структуры отличаются значениями полного момента атома (при одних и тех же орбитальном моменте L и спине S). Обозначим эти уровни, отсчитываемые от наиболее низкого из них, через ε_J. Каждый уровень с данным J вырожден по направлениям полного момента с кратностью $2J+1$ [2]). Поэтому статистическая сумма приобретает вид

$$Z = \sum_J (2J+1) e^{-\varepsilon_J/T}; \tag{46.2}$$

суммирование производится по всем возможным (при данных L и S) значениям J. Для свободной энергии получаем

$$F = -NT \ln\left[\frac{eV}{N}\left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \sum_J (2J+1) e^{-\varepsilon_J/T}\right]. \tag{46.3}$$

Это выражение существенно упрощается в двух предельных случаях. Предположим, что температура настолько высока, что T велико по сравнению со всеми интервалами тонкой структуры:

$$T \gg \varepsilon_J.$$

Тогда можно положить $e^{-\varepsilon j/T} \approx 1$ и Z становится равным просто полному числу компонент тонкой структуры $(2S+1)(2L+1)$.

---

[1]) Выпишем для справок формулу для химического потенциала одноатомного идеального газа со статистическим весом (кратностью вырождения) основного состояния g:

$$\mu = T \ln\left[\frac{P}{gT^{5/2}}\left(\frac{2\pi\hbar^2}{m}\right)^{3/2}\right] = T \ln\left[\frac{N}{gV}\left(\frac{2\pi\hbar^2}{mT}\right)^{3/2}\right]. \tag{46.1a}$$

Эта формула относится и к больцмановскому газу из элементарных частиц; так, для электронного газа $g=2$.

[2]) Мы предполагаем, что имеет место так называемый рассель-саундеровский случай связи в атоме, — см. III, § 72.

В выражение для свободной энергии войдет прежняя постоянная теплоемкость $c_v = 3/2$, а к химической постоянной (45.4) добавится величина

$$\zeta_{SL} = \ln(2S+1)(2L+1). \tag{46.4}$$

Такие же выражения для термодинамических величин (с другим ζ) получаются и в обратном предельном случае, когда T мало по сравнению с интервалами тонкой структуры[1]). В этом случае в сумме (46.2) можно опустить все члены за исключением того, в котором $\varepsilon_J = 0$ (наиболее низкая компонента тонкой структуры, т. е. нормальный уровень атома). В результате дополнительный по отношению к (45.4) член в химической постоянной окажется равным

$$\zeta_J = \ln(2J+1), \tag{46.5}$$

где J есть полный момент атома в нормальном состоянии.

Таким образом, при наличии тонкой структуры основного терма атома теплоемкость газа при достаточно низких и достаточно высоких температурах имеет одинаковое постоянное значение, а в промежутке между ними зависит от температуры, проходя через максимум. Надо, впрочем, иметь в виду, что для тех газов, о которых фактически может здесь идти речь (пары тяжелых металлов, атомарный кислород и т. п.), существенна лишь область высоких температур, когда теплоемкость газа уже постоянна.

До сих пор мы полностью отвлекались от возможного существования у атома отличного от нуля ядерного спина i. Как известно, наличие ядерного спина приводит к так называемому сверхтонкому расщеплению атомных уровней. Интервалы этой структуры, однако, настолько ничтожны, что их можно считать малыми по сравнению с T при всех вообще температурах, при которых газ существует как газ[2]). Поэтому при вычислении статистической суммы разностями энергий компонент сверхтонкого мультиплета можно полностью пренебречь и учесть это расщепление только как увеличение кратности вырождения всех уровней (а потому и суммы Z) в $2i+1$ раз. Соответственно, в свободной энергии появится дополнительный «ядерный» член

$$F_{\text{яд}} = -NT\ln(2i+1). \tag{46.6}$$

[1]) Для примера укажем, что величины ε_J/k для компонент триплетного нормального терма атома кислорода равны 230 и 320 K, для компонент квинтетного нормального терма атома железа они имеют значения от 600 до 1400 K, для дублетного нормального терма атома хлора — 1300 K.

[2]) Температуры, соответствующие интервалам сверхтонкой структуры различных атомов, лежат в пределах от 0,1 до 1,5 K.

Этот член не меняет теплоемкости газа (соответствующая энергия $E_{\text{яд}} = 0$) и сводится лишь к изменению энтропии на $S_{\text{яд}} = N \ln(2i+1)$, т. е. химической постоянной, на $\zeta_{\text{яд}} = \ln(2i+1)$.

Ввиду крайней слабости взаимодействия ядерного спина с электронной оболочкой «ядерная» часть термодинамических величин обычно не играет никакой роли в различных тепловых процессах, выпадая вовсе из уравнений. Поэтому мы будем, как это обычно принято, опускать эти члены; другими словами, условимся отсчитывать энтропию не от нуля, а от значения $S_{\text{яд}}$, обусловленного ядерными спинами.

§ 47. Двухатомный газ с молекулами из различных атомов. Вращение молекул

Переходя к вычислению термодинамических величин двухатомного газа, прежде всего укажем, что подобно тому, как одноатомные газы имеет смысл рассматривать лишь при температурах T, малых по сравнению с энергией ионизации, двухатомный газ можно рассматривать как таковой лишь при условии малости T по сравнению с энергией диссоциации молекулы [1]). Это обстоятельство в свою очередь приводит к тому, что в статистической сумме надо учитывать лишь нормальный электронный терм молекулы.

Начнем с изучения наиболее важного случая, когда в своем нормальном электронном состоянии молекула газа не имеет ни спина, ни орбитального момента вращения относительно оси ($S = 0$, $\Lambda = 0$); такой электронный терм не обладает, конечно, тонкой структурой. Кроме того, следует различать случаи молекул, составленных из различных атомов (в том числе различных изотопов одного и того же элемента), и молекул, состоящих из одинаковых атомов; последний случай обладает некоторыми специфическими особенностями. В этом параграфе мы будем считать, что молекула состоит из различных атомов.

Уровень энергии двухатомной молекулы складывается в известном приближении из трех независимых частей — электронной энергии (в которую включают также и энергию кулонового взаимодействия ядер в их равновесном положении и которую мы будем отсчитывать от суммы энергий разведенных атомов), вращательной энергии и энергии колебаний ядер внутри молекулы. Для синглетного электронного терма эти уровни могут

[1]) Укажем для примера температуры $I_{\text{дисс}}/k$ для некоторых двухатомных молекул: H_2: 52 000 K; N_2: 113 000 K; O_2: 59 000 K;Cl_2: 29 000 K; NO: 61 000 K; CO: 98 000 K.

быть написаны в виде (см. III, § 82)

$$\varepsilon_{vK} = \varepsilon_0 + \hbar\omega\Big(v + \frac{1}{2}\Big) + \frac{\hbar^2}{2I}K(K+1). \tag{47.1}$$

Здесь ε_0 — электронная энергия, $\hbar\omega$ — колебательный квант, v — колебательное квантовое число, K — вращательное квантовое число (момент вращения молекулы); $I = m'r_0^2$ — момент инерции молекулы ($m' = m_1m_2/(m_1+m_2)$ — приведенная масса обоих атомов, r_0 — равновесное значение расстояния между ядрами).

При подстановке (47.1) в статистическую сумму последняя распадается, очевидно, на три независимых множителя:

$$Z = e^{-\varepsilon_0/T} Z_{\text{вр}} Z_{\text{кол}}, \tag{47.2}$$

где «вращательная» и «колебательная» суммы определяются как

$$Z_{\text{вр}} = \sum_{K=0}^{\infty} (2K+1) \exp\Big[-\frac{\hbar^2}{2TI}K(K+1)\Big], \tag{47.3}$$

$$Z_{\text{кол}} = \sum_{v=0}^{\infty} \exp\Big[-\frac{\hbar\omega}{T}\Big(v+\frac{1}{2}\Big)\Big], \tag{47.4}$$

причем множитель $2K+1$ в $Z_{\text{вр}}$ учитывает вырождение вращательных уровней по направлениям момента $\mathbf{K}$. Соответственно, свободная энергия представится в виде суммы трех частей:

$$F = -NT\ln\Big[\frac{eV}{N}\Big(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\Big)^{3/2}\Big] + F_{\text{вр}} + F_{\text{кол}} + N\varepsilon_0 \tag{47.5}$$

($m = m_1 + m_2$ — масса молекулы). Первый член можно назвать *поступательной частью* $F_{\text{пос}}$ (поскольку он связан со степенями свободы поступательного движения молекул), а

$$F_{\text{вр}} = -NT\ln Z_{\text{вр}}, \qquad F_{\text{кол}} = -NT\ln Z_{\text{кол}} \tag{47.6}$$

— соответственно вращательной и колебательной частями. Поступательная часть всегда выражается формулой типа (43.1) с постоянной теплоемкостью $c_{\text{пос}} = 3/2$ и химической постоянной

$$\zeta_{\text{пос}} = \frac{3}{2}\ln\frac{m}{2\pi\hbar^2}. \tag{47.7}$$

Полная теплоемкость газа запишется в виде суммы нескольких членов:

$$c_v = c_{\text{пос}} + c_{\text{вр}} + c_{\text{кол}}, \qquad c_p = c_{\text{пос}} + c_{\text{вр}} + c_{\text{кол}} + 1, \tag{47.8}$$

каждый из которых связан с тепловым возбуждением соответственно поступательного движения молекулы, ее вращения и колебаний атомов внутри молекулы.

Займемся вычислением вращательной свободной энергии. Если температура настолько высока, что

$$T \gg \hbar^2/(2I)$$

(«вращательный квант» $\hbar^2/2I$ мал по сравнению с T)[1], то в сумме (47.3) основную роль играют члены с большими K. Но при больших значениях вращение молекулы квазиклассично. Поэтому в этом случае статистическая сумма $Z_{\text{вр}}$ может быть заменена соответствующим классическим интегралом

$$Z_{\text{вр}} = \int e^{-\varepsilon(\mathbf{M})/T} d\tau_{\text{вр}}, \tag{47.9}$$

где $\varepsilon(\mathbf{M})$ — классическое выражение кинетической энергии вращения как функции момента вращения $\mathbf{M}$. Вводя связанную с молекулой вращающуюся систему координат $\xi\eta\zeta$, с осью ζ вдоль оси молекулы и имея в виду, что двухатомная молекула обладает двумя вращательными степенями свободы, а момент вращения линейной механической системы перпендикулярен к ее оси, пишем:

$$\varepsilon(\mathbf{M}) = \frac{1}{2I}(M_\xi^2 + M_\eta^2).$$

Элемент $d\tau_{\text{вр}}$ есть деленное на $(2\pi\hbar)^2$ произведение дифференциалов $dM_\xi dM_\eta$ и дифференциалов соответствующих «обобщенных координат», т. е. бесконечно малых углов поворота вокруг осей ξ и η: $d\varphi_\xi d\varphi_\eta$ [2]. Но произведение двух бесконечно малых углов поворота вокруг осей ξ и η есть не что иное, как элемент телесного угла d_{σ_ζ} для направления третьей оси ζ; интегрирование по телесному углу даст 4π. Таким образом, имеем[3]

$$Z_{\text{вр}} = \frac{4\pi}{(2\pi\hbar^2)} \iint\limits_{-\infty}^{+\infty} \exp\Big[-\frac{1}{2TI}(M_\xi^2 + M_\eta^2)\Big] dM_\xi dM_\eta = \frac{2I}{\hbar^2}T.$$

[1]) Фактически это условие всегда выполняется для всех газов, за исключением обоих изотопов водорода. Для примера укажем значения $\hbar^2/(2kI)$ для некоторых молекул: H_2: 85,4 K; D_2: 43 K; HD: 64 K; N_2: 2,9 K; O_2: 2,1 K; Cl_2: 0,36 K; NO: 2,4 K; HCl: 15,2 K.

[2]) Необходимо иметь в виду, что такой способ написания в известном смысле условен, так как $d\varphi_\xi$ и $d\varphi_\eta$ не являются полными дифференциалами какой бы то ни было функции положения осей.

[3]) Это значение $Z_{\text{вр}}$ можно получить также и иным способом: считая числа K в сумме (47.3) большими и заменяя суммирование интегрированием по K, найдем

$$Z_{\text{вр}} \approx \int\limits_0^\infty 2K \exp\left(-\frac{K^2\hbar^2}{2IT}\right) dK = \frac{2TI}{\hbar^2}.$$

Отсюда свободная энергия

$$F_{\text{вр}} = -NT\ln T - NT\ln\frac{2I}{\hbar^2}. \tag{47.10}$$

Таким образом, при рассматриваемых не слишком низких температурах вращательная часть теплоемкости оказывается постоянной и равной $c_{\text{вр}} = 1$ в соответствии с общими результатами классического рассмотрения в §44 (по 1/2 на каждую вращательную степень свободы). Вращательная часть химической постоянной равна $\zeta_{\text{вр}} = \ln(2I/\hbar^2)$. Мы увидим ниже, что существует значительная область температур, в которой выполнено условие $T \gg \hbar^2/2I$ и в то же время колебательная часть свободной энергии, а с нею и колебательная часть теплоемкости отсутствуют. В этой области теплоемкость двухатомного газа равна $c_v = c_{\text{пос}} + c_{\text{вр}}$, т. е.

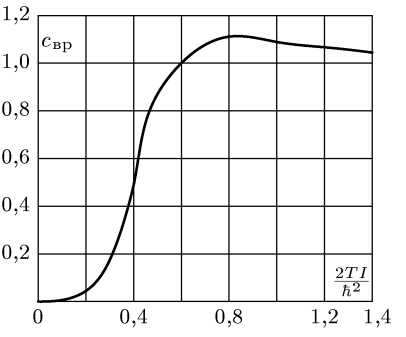


Рис. 4

$$c_v = 5/2, \qquad c_p = 7/2, \tag{47.11}$$

а химическая постоянная $\zeta = \zeta_{\text{пос}} + \zeta_{\text{вр}}$:

$$\zeta = \ln\left[\frac{2I}{\hbar^5}\left(\frac{m}{2\pi}\right)^{3/2}\right]. \tag{47.12}$$

В обратном предельном случае низких температур

$$T \ll \hbar^2/2I$$

достаточно сохранить два первых члена суммы:

$$Z_{\text{вр}} = 1 + 3e^{-\hbar^2/IT},$$

и для свободной энергии получим в том же приближении

$$F_{\text{вр}} = -3NTe^{-\hbar^2/IT}. \tag{47.13}$$

Отсюда энтропия

$$S_{\text{вр}} = \frac{3N\hbar^2}{IT}e^{-\hbar^2/IT}\left(1 + \frac{IT}{\hbar^2}\right) \tag{47.14}$$

и теплоемкость

$$c_{\text{вр}} = 3N\left(\frac{\hbar^2}{IT}\right)^2 e^{-\hbar^2/IT}. \tag{47.15}$$

Таким образом, вращательные энтропия и теплоемкость газа при $T \to 0$ обращаются в нуль в основном по экспоненциальному закону. При низких температурах, следовательно, двухатомный газ ведет себя как одноатомный; как его теплоемкость, так и химическая постоянная имеют те же значения, которые имел бы одноатомный газ с частицами массы m.

В общем случае произвольных температур сумма $Z_{\text{вр}}$ должна вычисляться численно. На рис. 4 приведен график $c_{\text{вр}}$ как функции от $2TI/\hbar^2$. Вращательная теплоемкость имеет максимум, равный 1,1 при $= 0{,}81(\hbar^2/2I)$, после чего асимптотически приближается к классическому значению 1 [1]).

§ 48. Двухатомный газ с молекулами из одинаковых атомов. Вращение молекул

Двухатомные молекулы, состоящие из одинаковых атомов, обладают специфическими особенностями, что приводит к необходимости изменить некоторые из полученных в предыдущем параграфе формул.

Прежде всего остановимся на предельном случае высоких температур, допускающем классическое рассмотрение. Благодаря тому, что оба ядра одинаковы, две взаимно противоположные ориентации оси молекулы (отличающиеся просто перестановкой ядер) соответствуют теперь одному и тому же физическому состоянию молекулы. Поэтому классический статистический интеграл (47.9) должен быть разделен на 2. Это обстоятельство приведет к изменению химической постоянной, которая становится равной

$$\zeta_{\text{вр}} = \ln \frac{I}{\hbar^2}; \tag{48.1}$$

соответственно исчезнет множитель 2 и в аргументе логарифма в сумме $\zeta_{\text{пос}} + \zeta_{\text{вр}}$ (47.12).

Более существенные изменения должны быть внесены при температурах, требующих квантового рассмотрения. Поскольку

[1]) Можно получить асимптотическое разложение термодинамических величин при больших значениях $2TI/\hbar^2$. Для теплоемкости первые два члена разложения равны

$$c_{\text{вр}} = 1 + \frac{1}{45}\left(\frac{\hbar^2}{2TI}\right)^2.$$

Надо, однако, иметь в виду, что это разложение дает плохое приближение к функции $c_{\text{вр}}(T)$.

ку фактически весь вопрос имеет интерес лишь в применении к обоим изотопам водорода (H_2 и D_2), то ниже мы будем иметь в виду именно эти газы. Как известно (см. III, § 86) требование квантовомеханической симметрии по ядрам приводит к тому, что у электронного терма $^1\Sigma_g^+$ (нормальный терм молекулы водорода) вращательные уровни с четными и нечетными значениями K обладают различными ядерными кратностями вырождения: уровни с четными (нечетными) осуществляются лишь при четном (нечетном) суммарном спине обоих ядер и имеют относительные кратности вырождения

$$g_g = \frac{i}{2i+1}, \qquad g_u = \frac{i+1}{2i+1}$$

при полуцелом спине i ядер, или

$$g_g = \frac{i+1}{2i+1}, \qquad g_u = \frac{i}{2i+1}$$

при целом i. Для водорода принята терминология, согласно которой молекулы, находящиеся в состояниях с бóльшим ядерным статистическим весом, называют молекулами *ортоводорода*, а в состояниях с меньшим весом — молекулами *параводорода*. Таким образом, для молекул H_2 и D_2 имеем следующие значени статистических весов:

$$H_2(i=1/2)\begin{cases} \text{орто } g_u = 3/4, \\ \text{пара } g_g = 1/4, \end{cases} \quad D_2(i=1)\begin{cases} \text{орто } g_g = 2/3, \\ \text{пара } g_u = 1/3. \end{cases}$$

Индекс g указывает, что молекула обладает четным полным ядерным спином (0 для H_2; 0, 2 для D_2) и четными вращательными моментами K; индекс u указывает на нечетные полные ядерные спины (1 для H_2 и D_2) и нечетные значения K.

В то время как у молекул с различными ядрами кратности вырождения у всех вращательных уровней одинаковы и потому учет этого вырождения привел бы лишь к не интересующему нас изменению химической постоянной, здесь он приводит к изменению самого вида статистической суммы, которую надо теперь писать следующим образом[1]):

$$Z_{\text{вр}} = g_g Z_g + g_u Z_u, \tag{48.2}$$

[1]) Принятая здесь нормировка ядерных статистических весов (такая, что $g_g + g_u = 1$) означает, что мы отсчитываем энтропию от значения $\ln(2i+1)^2$ в соответствии с принятым в конце § 46 условием.

где

$$Z_g = \sum_{K=0,2,\ldots} (2K+1) \exp\Big[-\frac{\hbar^2}{2IT} K(K+1)\Big],$$
$$Z_u = \sum_{K=1,3,\ldots} (2K+1) \exp\Big[-\frac{\hbar^2}{2IT} K(K+1)\Big]. \tag{48.3}$$

Соответствующим образом изменится свободная энергия

$$F_{\text{вр}} = -NT \ln(g_g Z_g + g_u Z_u) \tag{48.4}$$

и остальные термодинамические величины. При высоких температурах

$$Z_g \approx Z_u \approx \frac{1}{2} Z_{\text{вр}} = \frac{TI}{\hbar^2},$$

так что для свободной энергии получается, как и следовало, прежнее классическое выражение.

При $T \to 0$ сумма Z_g стремится к единице, а Z_u стремится экспоненциально к нулю; при низких температурах, следовательно, газ будет вести себя как одноатомный (теплоемкость $c_{\text{вр}} = 0$), к химической постоянной которого надо только добавить ядерную часть, равную $\zeta_{\text{яд}} = \ln g_g$.

Написанные формулы относятся, разумеется, к газу, находящемуся в полном тепловом равновесии. В таком газе отношение чисел молекул пара- и ортоводорода есть определенная функция температуры, равная, согласно распределению Больцмана,

$$\chi_{H_2} = \frac{N_{\text{орто-H}_2}}{N_{\text{пара-H}_2}} = \frac{g_u Z_u}{g_g Z_g} = \frac{3Z_u}{Z_g}, \quad \frac{1}{x_{\text{D}_2}} = \frac{N_{\text{орто-D}_2}}{N_{\text{пара-D}_2}} \frac{g_g Z_g}{g_u Z_u} = \frac{2Z_g}{Z_u}. \tag{48.5}$$

При изменении температуры от 0 до ∞ отношение x_{H_2} меняется от 0 до 3, а x_{D_2} — от 0 до 1/2 (при $\quad = 0$ все молекулы, конечно, находятся в состоянии с наименьшим K, $K = 0$, что соответствует чистому пара-H_2 или орто-D_2).

Необходимо, однако, иметь в виду, что вероятность изменения суммарного ядерного спина при столкновениях молекул очень мала. Поэтому молекулы орто- и параводорода ведут себя практически как различные модификации водорода, не переходящие[1]) друг в друга. В результате на практике приходится иметь дело не с равновесным газом, а с неравновесной смесью орто- и парамодификаций, относительные количества которых имеют заданное постоянное значение[2]). Свободная энергия такой смеси равна сумме свободных энергий обеих компонент.

[1]) В отсутствие специальных катализаторов.

[2]) Для обычного газа, находившегося длительное время при комнатной температуре, это отношение равно $\chi_{\text{H}_2} = 3$, $\chi_{\text{D}_2} = 1/2$.

В частности, при $x = \infty$ (чистый орто-H_2 или пара-D_2) имеем

$$F_{\text{вр}} = -NT \ln g_u Z_u.$$

При низких температурах ($\hbar^2/(2IT) \gg 1$) в Z_u можно сохранить лишь первый член суммы, так что будет $Z_u = 3\exp(-\hbar^2/IT)$, и свободная энергия

$$F_{\text{вр}} = N\frac{\hbar^2}{I} - NT \ln 3g_u.$$

Это значит, что газ будет вести себя как одноатомный ($c_{\text{вр}} = 0$), причем в химической постоянной появится дополнительный член $\ln 3g_u$, а в энергии — постоянный член $N\hbar^2/I$, соответствующий вращательной энергии всех молекул с $K = 1$.

§ 49. Двухатомный газ. Колебания атомов

Колебательная часть термодинамических величин газа становится существенной при значительно более высоких температурах, чем вращательная, потому что интервалы колебательной структуры термов велики по сравнению с интервалами вращательной структуры [1]).

Мы будем считать, однако, температуру большой лишь настолько, чтобы были возбуждены в основном не слишком высокие колебательные уровни. Тогда колебания являются малыми (а потому и гармоническими), и уровни энергии определяются обычным выражением $\hbar\omega(v + 1/2)$, использованным в (47.4).

Вычисление колебательной статистической суммы $Z_{\text{кол}}$ (47.4) производится элементарно. Вследствие очень быстрой сходимости ряда суммирование можно формально распространить до $v = \infty$. Условимся отсчитывать энергию молекулы от наиболее низкого ($v = 0$) колебательного уровня (т. е. включаем $\hbar\omega/2$ в постоянную ε_0 в (47.1)).

Тогда имеем

$$Z_{\text{кол}} = \sum_{v=0}^{\infty} e^{-\hbar\omega v/T} = \frac{1}{1 - e^{-\hbar\omega/T}},$$

откуда свободная энергия

$$F_{\text{кол}} = NT \ln(1 - e^{-\hbar\omega/T}), \tag{49.1}$$

[1]) Для примера укажем значения $\hbar\omega/k$ для некоторых двухатомных газов: H_2: 6100 K; N_2: 3340 K; O_2: 2230 K; NO: 2690 K; HCl: 4140 K.

энтропия

$$S_{\text{кол}} = -N\ln(1-e^{-\hbar\omega/T}) + \frac{N\hbar\omega}{T(e^{\hbar\omega/T}-1)}, \tag{49.2}$$

энергия

$$E_{\text{кол}} = \frac{N\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/T}-1} \tag{49.3}$$

и теплоемкость

$$c_{\text{кол}} = \left(\frac{\hbar\omega}{T}\right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/T}}{(e^{\hbar\omega/T}-1)^2}. \tag{49.4}$$

На рис. 5 изображен график зависимости $c_{\text{кол}}$ от $T/\hbar\omega$.

При низких температурах ($\hbar\omega \gg T$) все эти величины стремятся экспоненциально к нулю:

$$F_{\text{кол}} = -NTe^{-\hbar\omega/T},$$
$$c_{\text{кол}} = \left(\frac{\hbar\omega}{T}\right)^2 e^{-\hbar\omega/T}. \tag{49.5}$$

При высоких же температурах ($\hbar\omega \ll T$) имеем

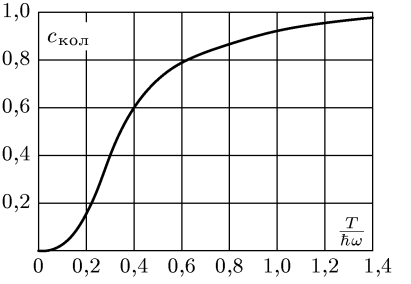


Рис. 5

$$F_{\text{кол}} = -NT\ln T + NT\ln\hbar\omega - N\frac{\hbar\omega}{2}, \tag{49.6}$$

чему соответствует постоянная теплоемкость $c_{\text{кол}} = 1$ [1]) и химическая постоянная $\zeta_{\text{кол}} = -\ln\hbar\omega$. Складывая со значениями (47.11), (47.12), найдем, что при температурах $T \gg \hbar\omega$ полная теплоемкость двухатомного газа равна [2])

$$c_v = \frac{7}{2}, \qquad c_p = \frac{9}{2}, \tag{49.7}$$

а химическая постоянная

$$\zeta = \ln\left[\frac{(2)I}{\omega\hbar^6}\left(\frac{m}{2\pi}\right)^{3/2}\right]. \tag{49.8}$$

В этой формуле для молекул из одинаковых атомов множитель (2) должен быть опущен. Первые два члена разложения $E_{\text{кол}}$ равны

$$E_{\text{кол}} = NT - \frac{1}{2}N\hbar\omega. \tag{49.9}$$

[1]) Снова в соответствии с классическими результатами § 44.

[2]) Как видно из рис. 5, $c_{\text{кол}}$ в действительности приближается к своему предельному значению 1 уже при $\approx \hbar\omega$ (так, при $T/\hbar\omega = 1$ $c_{\text{кол}} = 0,93$). Практическое условие применимости классических выражений можно написать как $T \gg \hbar\omega/3$.

Появление здесь постоянного члена $-N\hbar\omega/2$ связано с тем, что мы отсчитываем энергию от низшего квантового уровня (т. е. от энергии «нулевых колебаний»), между тем как классическая энергия должна была бы отсчитываться от минимума потенциальной энергии.

Выражение (49.6) для свободной энергии можно, конечно, получить и классическим путем, поскольку при $T \gg \hbar\omega$ существенны большие квантовые числа v, для которых движение квазиклассично. Классическая энергия малых колебаний с частотой ω имеет вид

$$\varepsilon_{\text{кол}}(p, q) = \frac{p^2}{2m'} + \frac{m'\omega^2 q^2}{2}$$

(m' — приведенная масса). Интегрирование с этим выражением для ε даст для статистического интеграла значение

$$Z_{\text{кол}} = \frac{1}{2\pi\hbar} \int\limits_{-\infty}^{+\infty}\int \exp\Big(-\frac{\varepsilon_{\text{кол}}}{T}\Big)\, dp\, dq = \frac{T}{\hbar\omega}, \tag{49.10}$$

соответствующее (49.6) [1]) (ввиду быстрой сходимости интеграла интегрирование по dq можно вести в пределах от $-\infty$ до $+\infty$).

При достаточно высоких температурах, когда возбуждены колебания с большими v, могут стать существенными эффекты ангармоничности колебаний и взаимодействия колебаний с вращением молекулы (эти эффекты, принципиально, одного порядка). Благодаря тому, что v велико, соответствующая поправка к термодинамическим величинам может быть определена классическим путем.

Рассмотрим молекулу как механическую систему двух частиц, взаимодействующих по закону $U(r)$, в системе координат, в которой покоится их центр инерции. Энергия (функция Гамильтона), описывающая классически точным образом вращение и колебания системы, есть сумма кинетической энергии (как энергии частицы с приведенной массой m') и потенциальной энергии $U(r)$. Статистический интеграл после интегрирования по импульсам сводится к интегралу по координатам

$$\int e^{-U(r)/T} dV,$$

[1]) Это же значение получается путем замены суммирования по v интегрированием по dv.

а после интегрирования по углам (в сферических координатах) остается интеграл

$$\int_0^\infty e^{-U(r)/T} r^2 dr.$$

Приближение, соответствующее независимым гармоническим колебаниям и вращению молекулы, получается, если положить $U(r) = U_0 + (1/2)m'\omega^2(r - r_0)^2$, и при интегрировании заменить медленно меняющийся множитель r^2 на r_0^2, где r_0 — равновесное расстояние между обеими частицами; $U_0 = U(r_0)$. Чтобы учесть ангармоничность колебаний и их взаимодействие с вращением, пишем теперь

$$U(r) = U_0 + \frac{m'\omega^2 r_0^2}{2}(\xi^2 - \alpha\xi^3 + \beta\xi^4) \tag{49.11}$$

($\xi = (r/r_0) - 1$, α и β — постоянные[1])) и затем разлагаем все подынтегральное выражение, выделив из него множитель

$$\exp\left\{-\frac{1}{T}\left(U_0 + \frac{1}{2}m'\omega^2 r_0^2\xi^2\right)\right\},$$

по степеням ξ. В разложении надо сохранить члены, дающие после интегрирования лишь первую после основной степень температуры; интегрирование по $d\xi$ производится в пределах от $-\infty$ до $+\infty$. Нулевой член разложения дает обычное значение статистического интеграла, а все остальные — искомую поправку. Опуская промежуточные вычисления, приведем окончательный результат для поправки к свободной энергии:

$$F_{\text{анг}} = -NT^2 \frac{1}{2I\omega^2}\left[1 + 3\alpha - \frac{3}{2}\beta + \frac{15}{8}\alpha^2\right]. \tag{49.12}$$

Таким образом, эффекты ангармоничности колебаний (и их взаимодействия с вращением) приводят к поправке в свободной энергии, пропорциональной квадрату температуры. Соответственно, к теплоемкости прибавляется член, пропорциональный первой степени температуры.

§ 50. Двухатомный газ. Влияние электронного момента

Некоторые (хотя и весьма немногочисленные) молекулы обладают в своем нормальном электронном состоянии отличным от нуля орбитальным моментом или спином.

[1]) Эти постоянные могут быть выражены через спектроскопические константы молекулы (см. III, § 82).

Существование отличного от нуля орбитального момента Λ приводит, как известно, к двукратному вырождению электронного терма, соответственно двум возможным направлениям этого момента относительно оси молекулы [1]). Это обстоятельство отразится на термодинамических величинах газа в том отношении, что благодаря удвоению статистической суммы к химической постоянной добавится величина

$$\zeta_\Lambda = \ln 2. \tag{50.1}$$

Наличие не равного нулю спина S приводит к расщеплению на $2S+1$ термов; интервалы этой тонкой структуры, однако, настолько ничтожны (при $\Lambda = 0$), что при вычислении термодинамических величин ими можно всегда пренебречь. Наличие спина приводит лишь к увеличению кратности вырождения всех уровней в $(2S+1)$ раз, соответственно чему к химической постоянной добавится величина

$$\zeta_S = \ln(2S+1). \tag{50.2}$$

Особого рассмотрения требует тонкая структура, возникающая при $S \neq 0$, $\Lambda \neq 0$. Интервалы тонкой структуры при этом могут достигать значений, делающих необходимым их учет при вычислении термодинамических величин. Выведем формулы для случая дублетного электронного терма [2]). Каждая компонента электронного дублета имеет свою колебательную и вращательную структуру, параметры которой для обеих компонент можно считать одинаковыми. Поэтому в статистической сумме (47.12) появится еще один множитель:

$$Z_{\text{эл}} = g_0 + g_1 e^{-\Delta/T},$$

где g_0, g_1 — кратности вырождения компонент дублета, Δ — расстояние между ними. К свободной энергии соответственно прибавится «электронная» часть, равная

$$F_{\text{эл}} = -NT \ln(g_0 + g_1 e^{-\Delta/T}). \tag{50.3}$$

[1]) Строго говоря, происходит расщепление терма на два уровня (так называемое Λ-удвоение), расстояние между которыми, однако, настолько ничтожно, что им можно здесь полностью пренебречь.

[2]) Такой случай осуществляется у NO; нормальный электронный терм молекулы NO есть дублет $\Pi_{1/2,3/2}$ с шириной, равной (в градусах) $\Delta = 178°$. Обе компоненты дублета двукратно вырождены.

Своеобразный случай имеет место у кислорода. Нормальный электронный терм молекулы O_2 есть очень узкий триплет $^3\Sigma$, шириной которого можно пренебречь. Но по случайным причинам следующий (возбужденный) терм $^1\Delta$ (двукратно вырожденный) находится на сравнительно близком расстоянии $\Delta = 11300°$ и при высоких температурах может возбуждаться, что оказывает влияние на термодинамические величины.

Выпишем также «электронную» теплоемкость, которая должна быть добавлена к остальным частям теплоемкости:

$$c_{\text{эл}} = \frac{(\Delta/T)^2}{\left[1+\frac{g_0}{g_1}e^{\Delta/T}\right]\left[1+\frac{g_1}{g_0}e^{-\Delta/T}\right]}. \tag{50.4}$$

В обоих пределах $T \to 0$ и $T \to \infty$ теплоемкость $c_{\text{эл}}$, естественно, обращается в нуль, а при некоторой температуре $T \sim \Delta$ имеет максимум.

З а д а ч а

Определить поправку к свободной энергии кислорода, обусловленную первым возбужденным электронным термом молекулы O_2 (см. примеч. [2]) на с. 178). Температура велика по сравнению с колебательным квантом, но мала по сравнению с расстоянием Δ между нормальным термом $^3\Sigma$ и возбужденным $^1\Delta$.

Р е ш е н и е. Статистическая сумма

$$Z = 3\frac{T}{\hbar\omega}\frac{TI}{\hbar^2} + 2e^{-\Delta/T}\frac{T}{\hbar\omega'}\frac{TI'}{\hbar^2},$$

где первый и второй члены представляют собой статистические суммы для основного и возбужденного термов, каждая из которых есть произведение электронного, колебательного и вращательного множителей. Поэтому искомая поправка к свободной энергии

$$F_{1\Delta} = -NT\ln\left(1+\frac{2\omega r_0'^{\,2}}{3\omega' r_0^2}e^{-\Delta/T}\right) \approx -NT\frac{2\omega r_0'^{\,2}}{3\omega' r_0^2}e^{-\Delta/T},$$

где ω, r_0 и ω', r_0' — частоты и равновесные расстояния между ядрами в нормальном и возбужденном электронных состояниях.

§ 51. Многоатомный газ

Свободную энергию многоатомного газа, как и двухатомного, можно представить в виде суммы трех частей — поступательной, вращательной и колебательной. Поступательная часть по-прежнему характеризуется теплоемкостью и химической постоянной, равными

$$c_{\text{пос}} = \frac{3}{2}, \qquad \zeta_{\text{пос}} = \frac{3}{2}\ln\frac{m}{2\pi\hbar^2}. \tag{51.1}$$

Благодаря большой величине моментов инерции многоатомных молекул (и соответственно малости их вращательных квантов), их вращение можно всегда рассматривать классически[1]). Многоатомная молекула обладает тремя вращательными степенями свободы и тремя, в общем случае различными, главными

[1]) Эффекты квантования вращения могли бы наблюдаться лишь у метана CH_4, где они должны появиться при температурах около 50 К (см. задачу к этому параграфу).

моментами инерции I_1, I_2, I_3; поэтому ее кинетическая энергия вращения есть

$$\varepsilon_{\text{вр}} = \frac{M_\xi^2}{2I_1} + \frac{M_\eta^2}{2I_2} + \frac{M_\zeta^2}{2I_3}, \tag{51.2}$$

где ξ, η, ζ — координаты вращающейся системы, оси которой совпадают с главными осями инерции молекулы (мы оставляем пока в стороне особый случай молекул, составленных из атомов, расположенных на одной прямой). Это выражение должно быть подставлено в статистический интеграл

$$Z_{\text{вр}} = \int' e^{-\varepsilon_{\text{вр}}/T} d\tau_{\text{вр}}, \tag{51.3}$$

где

$$d\tau_{\text{вр}} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} dM_\xi dM_\eta dM_\zeta d\varphi_\xi d\varphi_\eta d\varphi_\zeta,$$

а штрих у интеграла означает, как обычно, что интегрирование должно производиться лишь по тем ориентациям молекулы, которые физически отличны друг от друга.

Если молекула обладает какими-либо осями симметрии, то повороты вокруг этих осей совмещают молекулу саму с собой и сводятся к перестановке одинаковых атомов. Ясно, что число физически неразличимых ориентаций молекулы равно числу допускаемых ею различных поворотов вокруг осей симметрии (включая тождественное преобразование — поворот на 360°). Обозначив это число буквой σ можно производить интегрирование в (51.3) просто по всем ориентациям, одновременно разделив на σ все выражение [1]).

В произведении $d\varphi_\xi d\varphi_\eta d\varphi_\zeta$ трех бесконечно малых углов поворота можно рассматривать $d\varphi_\xi d\varphi_\eta$ как элемент do_ζ телесного угла для направлений оси ζ. Интегрирование по do_ζ производится независимо от интегрирования по поворотам $d\varphi_\zeta$ вокруг самой оси ζ и дает 4π. После этого интегрирование по $d\varphi_\zeta$ дает еще 2π. Интегрируя также и по $dM_\xi dM_\eta dM_\zeta$ (в пределах от $-\infty$ до $+\infty$), найдем в результате

$$Z_{\text{вр}} = \frac{8\pi^2}{\sigma(2\pi\hbar)^3}(2\pi T)^{3/2}(I_1 I_2 I_3)^{1/2} = \frac{(2T)^{3/2}(\pi I_1 I_2 I_3)^{1/2}}{\sigma\hbar^3}.$$

Отсюда свободная энергия

$$F = -\frac{3}{2}NT\ln T - NT\ln\frac{(8\pi I_1 I_2 I_3)^{1/2}}{\sigma\hbar^3}. \tag{51.4}$$

[1]) Так, у H_2O (равнобедренный треугольник) $\sigma = 2$; у NH_3 (треугольная правильная пирамида) $\sigma = 3$; у CH_4 (тетраэдр) $\sigma = 12$; у C_6H_6 (правильный шестиугольник) $\sigma = 12$.

Таким образом, для вращательной теплоемкости имеем в соответствии с § 44

$$c_{\text{вр}} = \frac{3}{2}, \tag{51.5}$$

а химическая постоянная

$$\zeta_{\text{вр}} = \ln \frac{(8\pi I_1 I_2 I_3)^{1/2}}{\sigma \hbar^3}. \tag{51.6}$$

Если все атомы в молекуле расположены на одной прямой (линейная молекула), то она обладает, как и двухатомная молекула, всего двумя вращательными степенями свободы и одним моментом инерции I. Вращательные теплоемкость и химическая постоянная равны, как и у двухатомного газа,

$$c_{\text{вр}} = 1, \qquad \zeta_{\text{вр}} = \ln \frac{2I}{\sigma \hbar^2}, \tag{51.7}$$

где $\sigma = 1$ для несимметричной молекулы (например, NNO) и $\sigma = 2$ для молекулы, симметричной относительно своей середины (например, OCO).

Колебательная часть свободной энергии многоатомного газа вычисляется аналогично тому, как это было сделано нами для двухатомного газа. Разница заключается в том, что многоатомная молекула обладает не одной, а несколькими колебательными степенями свободы. Именно, n-атомная (нелинейная) молекула обладает, очевидно, $r_{\text{кол}} = 3n - 6$ колебательными степенями свободы; для линейной же n-атомной молекулы $r_{\text{кол}} = 3n - 5$ (см. § 44). Число колебательных степеней свободы определяет число так называемых нормальных колебаний молекулы, каждому из которых соответствует своя частота ω_α (индекс α нумерует нормальные колебания). Надо иметь в виду, что некоторые из частот ω_α могут совпадать друг с другом; в таких случаях говорят о кратной частоте.

В гармоническом приближении, когда мы считаем колебания малыми (только такие температуры мы и рассматриваем), все нормальные колебания независимы, и колебательная энергия есть сумма энергий каждого колебания в отдельности. Поэтому колебательная статистическая сумма распадается на произведение статистических сумм отдельных колебаний, а для свободной энергии $F_{\text{кол}}$ получается сумма выражений типа (49.1)

$$F_{\text{кол}} = NT \sum_\alpha \ln(1 - e^{-\hbar\omega_\alpha/T}). \tag{51.8}$$

В эту сумму каждая частота входит в числе раз, равном ее кратности. Такого же рода суммы получаются соответственно для колебательных частей других термодинамических величин.

Каждое из нормальных колебаний дает в своем классическом предельном случае ($T \gg \hbar\omega_\alpha$) вклад в теплоемкость, равный $c_{\text{кол}}^{(\alpha)}$; при T, большем наибольшего из $\hbar\omega_\alpha$, получилось бы

$$c_{\text{кол}} = r_{\text{кол}}. \tag{51.9}$$

Фактически, однако, этот предел не достигается, так как многоатомные молекулы обычно распадаются при значительно более низких температурах.

Различные частоты ω_α многоатомной молекулы разбросаны обычно в очень широком интервале значений. По мере повышения температуры постепенно «включаются» в теплоемкость различные нормальные колебания. Это обстоятельство приводит к тому, что теплоемкость многоатомных газов в довольно широких интервалах температуры часто можно считать примерно постоянной.

Упомянем о возможности своеобразного перехода колебаний во вращение, пример которого представляет молекула этана C_2H_6. Эта молекула построена из двух групп CH_3, находящихся на определенном расстоянии друг от друга и определенным образом взаимно ориентированных. Одно из нормальных колебаний молекулы представляет собой «крутильное колебание», при котором одна из групп CH_3 поворачивается относительно другой. При увеличении энергии колебаний их амплитуда растет и в конце концов, при достаточно высоких температурах, колебания переходят в свободное вращение. В результате вклад этой степени свободы в теплоемкость, достигающий при полном возбуждении колебаний примерно величины 1, при дальнейшем повышении температуры начинает падать, асимптотически приближаясь к характерному для вращения значению 1/2.

Наконец, укажем, что если молекула обладает отличным от нуля спином S (например, молекулы NO_2, ClO_2), то к химической постоянной добавляется величина

$$\zeta_S = \ln(2S+1). \tag{51.10}$$

З а д а ч а

Определить вращательную статистическую сумму для метана при низких температурах.

Р е ш е н и е. Как уже было указано в примеч. на с. 175, при достаточно низких температурах вычисление $Z_{\text{вр}}$ для метана должно производиться квантовым образом.

Молекула CH_4 имеет форму тетраэдра и относится к типу шарового волчка, так что ее вращательные уровни равны $\dfrac{\hbar^2}{2I}J(J+1)$, где I — общее значение трех главных моментов инерции, J — вращательное квантовое число. Так как спин ядра H равен $i = 1/2$, а спин ядра атома углерода ^{12}C

равен нулю, то полный ядерный спин молекулы CH_4 может быть равен 0, 1, 2 (соответствующие ядерные статистические веса: 1, 3, 5; см. III, § 105, задача 5). Для каждого данного значения J существует по определенному числу состояний с различными значениями полного ядерного спина. В следующей таблице даны эти числа для первых пяти значений J:

Ядерный спин:	0	1	2
$J=0$	—	—	1
$J=1$	—	1	—
$J=2$	2	1	—
$J=3$	—	2	1
$J=4$	2	2	1

Значение суммы $Z_{\text{вр}}$, получающееся при учете полных кратностей вырождения по направлениям момента вращения и ядерного спина, надо еще разделить на 16, если мы условимся отсчитывать энтропию от значения $\ln(2i+1)^4 = \ln 16$ (ср. примеч. на с. 168). В результате получим

$$Z_{\text{вр}} = \frac{5}{16} + \frac{9}{16}e^{-\frac{\hbar^2}{IT}} + \frac{25}{16}e^{-3\frac{\hbar^2}{IT}} + \frac{77}{16}e^{-6\frac{\hbar^2}{IT}} + \frac{117}{16}e^{-10\frac{\hbar^2}{IT}} + \dots$$

§ 52. Магнетизм газов

Тело, помещенное во внешнее магнитное поле $\mathbf{H}$, характеризуется еще одной макроскопической величиной — приобретаемым им в поле магнитным моментом $\mathfrak{M}$. Для идеального газа этот момент $\mathfrak{M} = N\overline{\mathfrak{m}}$ (где $\overline{\mathfrak{m}}$ — средний магнитный момент отдельной частицы — атома или молекулы), так что его вычисление требует рассмотрения поведения в магнитном поле лишь отдельных частиц газа. Подчеркнем также, что поскольку намагниченность разреженной среды — газа — мала вместе с ее плотностью, то можно пренебречь влиянием среды на поле, т. е. считать, что действующее на каждую частицу поле совпадает с внешним полем $\mathbf{H}$.

Изменение гамильтониана газа при малом изменении $\delta\mathbf{H}$ внешнего поля есть $\delta\widehat{H} = -\widehat{\mathfrak{M}}\delta\mathbf{H}$, где $\widehat{\mathfrak{M}}$ — оператор магнитного момента газа[1]). Согласно формуле (15.11) (ср. также (11.4)), в которой под внешним параметром λ надо понимать здесь поле $\mathbf{H}$, имеем поэтому

$$\mathfrak{M} = -\left(\frac{\partial F}{\partial \mathbf{H}}\right)_{T,V,N}. \tag{52.1}$$

[1]) В классической механике малое изменение функции Лагранжа системы частиц при изменении поля $\delta\mathbf{H}$ есть $\delta L = \mathfrak{M}(q,\dot{q})\delta\mathbf{H}$, где $\mathfrak{M}(q,\dot{q})$ — магнитный момент системы как функция ее динамических переменных — координат и скоростей (см. II, (45.3)). Изменение же функции Гамильтона (при заданных координатах q и импульсах p) отличается от δL лишь знаком (см. I, (40.7)); $\delta H = -\mathfrak{M}(q,p)\delta\mathbf{H}$. Соответственно в квантовой механике аналогичное выражение имеет место для изменения гамильтониана, причем $\widehat{\mathfrak{M}}$ — оператор магнитного момента, выраженный через координаты и операторы импульсов частиц (и их спинов).

Для вычисления свободной энергии газа в магнитном поле надо предварительно определить связанные с этим полем поправки к уровням энергии частиц газа; будем сначала считать газ одноатомным. Гамильтониан атома в магнитном поле есть

$$\widehat{H} = \widehat{H}_0 - \widehat{\mathfrak{m}}\mathbf{H} + \frac{e^2}{8mc^2}\sum_a [\mathbf{H}r_a]^2, \tag{52.2}$$

где $\widehat{H}_0$ — гамильтониан атома в отсутствие поля, e и m — заряд и масса электрона, $\mathbf{r}_a$ — координаты электронов (суммирование производится по всем электронам), $\widehat{\mathfrak{m}} = -\beta(2\widehat{\mathbf{S}} + \widehat{\mathbf{L}})$ — оператор «собственного» магнитного момента атома ($\widehat{\mathbf{S}}$ и $\widehat{\mathbf{L}}$ — операторы его спина и орбитального момента, $\beta = |e|\hbar/(2mc)$ — магнетон Бора (см. III, § 113)). Рассматривая второй и третий члены в (52.2) как малое возмущение по отношению к $\widehat{H}_0$, определяем поправку к уровням энергии с точностью до величин второго порядка по полю. Она имеет вид

$$\Delta\varepsilon_k \equiv \varepsilon_k - \varepsilon_k^{(0)} = -A_k H - \frac{1}{2}B_k H^2, \tag{52.3}$$

причем

$$A_k = (\mathfrak{m}_z)_{kk}, \tag{52.4}$$

$$B_k = 2{\sum_{k'}}' \frac{|(\mathfrak{m}_z)_{kk'}|^2}{\varepsilon_{k'}^{(0)} - \varepsilon_k^{(0)}} - \frac{e^2}{4mc^2}\sum_a (x_a^2 + y_a^2)_{kk}, \tag{52.5}$$

где ось z выбрана в направлении $\mathbf{H}$; первый член в (52.5) возникает во втором порядке теории возмущений по линейному по $\mathbf{H}$ члену в (52.2), а второй член — в первом по квадратичному члену гамильтониана.

При вычислении свободной энергии будем считать температуру газа не слишком низкой — предполагается, что поправки $\Delta\varepsilon_k \ll T$. Тогда в статистической сумме можно произвести разложение по степеням H. С точностью до квадратичных по H членов имеем

$$Z \equiv \sum_k e^{-\varepsilon_k/T} = \sum_k e^{-\varepsilon_k^{(0)}/T}\Big[1 + \frac{A_k H}{T} + \frac{A_k^2 H^2}{2T^2} + \frac{B_k H^2}{2T}\Big].$$

Суммирование по k включает в себя, в частности, усреднение по направлениям собственного момента атома $\mathfrak{m}$ (от которого невозмущенные уровни не зависят); из соображений симметрии очевидно, что при этом среднее значение $\overline{A}$ обратится в нуль, так что остается

$$Z = \Big[1 + \frac{H^2}{2T}\Big(\frac{\overline{A^2}}{T} + \overline{B}\Big)\Big]\sum_k e^{-\varepsilon_k^{(0)}/T},$$

где черта означает усреднение по (не возмущенному полем) больцмановскому распределению. Подставив это выражение в (41.4) и продифференцировав затем свободную энергию по $\mathbf{H}$, получим магнитный момент в виде $\mathfrak{M} = N\chi\mathbf{H}$, где

$$\chi = \frac{1}{T}\overline{A^2} + \overline{B} \tag{52.6}$$

есть молекулярная магнитная восприимчивость газа (*J. H. Van Vleck*, 1927). Рассмотрим некоторые частные случаи.

Будем считать, что температура T мала по сравнению с интервалом между основным и уже ближайшим к нему из возбужденных уровней (в число которых включаются также и компоненты тонкой структуры основного терма). Тогда можно считать, что вклад в средние значения $\overline{A^2}$ и $\overline{B}$ дает только основное ($k = 0$) состояние атома.

В простейшем случае, если атом (в основном состоянии) не обладает ни спином, ни орбитальным моментом (таковы атомы благородных газов), равны нулю также и все матричные элементы собственного магнитного момента атома. Тогда $A_0 = 0$, а в B_0 отличен от нуля только второй член. Ввиду сферической симметрии волновой функции состояния с $L = S = 0$, диагональные матричные элементы (т. е. средние по состоянию атома значения) $(x_a^2)_{00} = (y_a^2)_{00} = (r_a^2)_{00}/3$. В результате находим, что

$$\chi = -\frac{e^2}{6mc^2}\sum_a (r_a^2)_{00}, \tag{52.7}$$

т. е. газ диамагнитен с не зависящей от температуры восприимчивостью (*P. Langevin*, 1905) [1]).

Если же собственный магнитный момент атома отличен от нуля, то $A_0 \neq 0$ и первый член в (52.6) (при сделанном о температуре предположении) велик по сравнению со вторым.

[1]) Подчеркнем, что этот диамагнетизм (упомянутый уже в III, § 113) имеет квантовую природу: хотя квантовая постоянная $\hbar$ не входит в (52.7) явно, в действительности ею определяются «размеры» атома. Отметим в этой связи, что в классической статистике макроскопические магнитные свойства вещества вообще не появляются. Действительно, в классической механике гамильтонова функция системы в магнитном поле отличается от таковой в отсутствие поля лишь заменой импульсов частиц $\mathbf{p}$ разностями $\mathbf{P} - e\mathbf{A}(r)/c$, где $\mathbf{P}$ — обобщенные импульсы, а $\mathbf{A}(r)$ — векторный потенциал поля. В статистическом интеграле интегрирование производится по всем импульсам $\mathbf{P}$ (и координатам $\mathbf{r}$). После замены переменных (перехода от интегрирования по $\mathbf{P}$ к интегрированию по $\mathbf{p} = \mathbf{P} - e\mathbf{A}/c$) найдем, что магнитное поле вообще выпадает из статистической суммы, а тем самым и из всех термодинамических величин.

Вычисление, согласно определению (52.4), дает

$$A_0 = -\beta g M_J, \qquad g = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)},$$

где g — фактор Ланде, M_J — проекция полного момента J атома (см. III, § 113). Усреднение в (52.6) сводится к усреднению по значениям M_J. Заметив, что

$$\overline{M_J^2} = \frac{1}{2J+1} \sum_{M_J=-J}^{J} M_J^2 = \frac{1}{3} J(J+1),$$

получим

$$\chi = \frac{\beta^2 g^2}{3T} J(J+1). \tag{52.8}$$

Таким образом, газ парамагнитен с восприимчивостью, подчиняющейся закону Кюри — обратной пропорциональности температуре (*P. Langevin*, 1905) [1]).

Если орбитальный момент и спин атома отличны от нуля, но одинаковы по величине ($L = S \neq 0$) и складываются в полный момент $J = 0$, то диагональные матричные элементы собственного магнитного момента равны нулю, в то время как недиагональные (для переходов L, S, $J \to L$, S, $J \pm 1$ внутри одного мультиплета) отличны от нуля. Тогда $A_0 = 0$, а в B_0 (52.5) второй (диамагнитный) член мал по сравнению с первым, в знаменателях которого стоят сравнительно малые интервалы тонкой структуры основного терма. При этом $B_0 > 0$: для основного уровня в каждом члене суммы по k' положителен как числитель, так и знаменатель. Таким образом, в этом случае газ парамагнитен с не зависящей от температуры восприимчивостью $\chi = B_0$ (*J. H. Van Vleck*, 1928) [2]).

Аналогичным образом вычисляется магнитная восприимчивость молекулярных газов. При обычных температурах вращение молекул классично. Поэтому вычисление матричных элементов магнитного момента можно производить сначала при закрепленных ядрах, а усреднение по ориентациям молекулы

[1]) Формула (52.8) может быть применена не только к газу, но и к конденсированным телам, в которых магнитные моменты атомов по тем или иным причинам можно считать «свободными». Это относится, например, к магнетизму редкоземельных элементов в твердых солях и растворах. Парамагнетизм этих ионов связан с незаполненной $4f$-оболочкой. Эти сравнительно глубоко расположенные электроны экранированы от влияния соседних атомов внешними электронами, в результате чего ионы могут вести себя в магнитном отношении подобно атомам разреженного газа.

[2]) Такой случай осуществляется для ионов Eu^{+++} в солях европия (ср. второе примечание на предыдущей странице).

производить затем так, как если бы она представляла собой жесткий классический магнитный диполь (см. задачи)[1]).

З а д а ч и

1. Определить магнитную восприимчивость одноатомного газа в случае, когда интервалы тонкой структуры основного терма атома малы по сравнению с T.

Р е ш е н и е. В этом случае усреднение в (52.6) должно производиться по всем компонентам основного мультиплета атома, причем больцмановские множители $(\exp(-\varepsilon_k^{(0)}/T))$ для всех этих компонент можно считать одинаковыми. Тогда

$$\overline{A^2} = \overline{|\langle JM_J|\mathfrak{m}_z|JM_J\rangle|^2},$$

где усреднение производится по всем значениям J и M_J (при заданных значениях S и L). Результат такого усреднения не зависит, однако, от того, производится ли оно после или до сложения моментов $\mathbf{S}$ и $\mathbf{L}$ в $\mathbf{J}$; другими словами, можно вычислять его и как

$$\overline{A^2} = \overline{|\langle M_L M_S|\mathfrak{m}_z|M_L M_S\rangle|^2}$$

с независимыми усреднениями по M_L и M_S. Заметив, что

$$\overline{M_S M_L} = \overline{M_S}\,\overline{M_L} = 0, \quad \overline{M_S^2} = (1/3)S(S+1), \quad \overline{M_L^2} = (1/3)L(L+1),$$

получим

$$\overline{A^2} = \beta^2[4S(S+1) + L(L+1)].$$

В выражении $\overline{B}$ (52.5) вторым членом можно пренебречь; первый же член (который мог бы быть большим ввиду малости его знаменателей — интервалов мультиплета) обращается в нуль при усреднении по компонентам мультиплета: в сумме

$$\sum{}' \frac{|\langle JM_J|\mathfrak{m}_z|J'M'_J\rangle|^2}{\varepsilon_{J'}^{(0)} - \varepsilon_J^{(0)}},$$

берущейся теперь по всем числам J, J', M_J, M'_J, взаимно уничтожаются члены, отличающиеся друг от друга перестановкой J и J'. Таким образом, восприимчивость

$$\chi = \frac{\beta^2}{3T}[4S(S+1) + L(L+1)].$$

2. Определить магнитную восприимчивость двухатомного газа, когда интервалы тонкой структуры основного электронного терма молекулы велики по сравнению с T[2]).

Р е ш е н и е. В этом случае достаточно рассматривать только основной уровень молекулы — нижнюю компоненту основного мультиплета. Среднее значение магнитного момента молекулы в состоянии с проекциями Λ и Σ орбитального момента и спина на ось молекулы:

$$\langle\Lambda\Sigma|\mathbf{m}|\Lambda\Sigma\rangle = -\beta\mathbf{n}(\Lambda + 2\Sigma),$$

где $\mathbf{n}$ — единичный вектор вдоль оси молекулы. При классическом враще-

[1]) Магнитный момент, происходящий от движения ядер, очень мал по сравнению с электронным, так что им всегда можно пренебречь.

[2]) При обычных температурах мультиплетные интервалы при этом заведомо велики по сравнению с интервалами вращательной структуры уровней, так что молекулярный терм относится к типу связи a (см. III, § 83).

нии $\overline{n_z^2} = 1/3$ и для магнитной восприимчивости находим

$$\chi = \frac{\beta^2}{3T}(\Lambda + 2\Sigma)^2.$$

3. То же, если интервалы тонкой структуры малы по сравнению с T (молекулярный терм относится к типу b).

Р е ш е н и е. В этом случае должно быть произведено усреднение по всем компонентам мультиплета. Диагональный матричный элемент z-проекции магнитного момента при заданных Λ и z-проекции спина M_S

$$\langle \Lambda M_S | \mathfrak{m}_z | \Lambda M_S \rangle = -\beta(n_z \lambda + 2M_S).$$

Усреднив его квадрат по значениям M_S и направлениям $\mathbf{n}$, получим для восприимчивости

$$\chi = \beta^2/(3T)[\Lambda^2 + 4S(S+1)].$$

4. Определить магнитную восприимчивость газа NO. Основной электронный терм молекулы $^2\Pi$ (т. е. $\Lambda = 1$, $S = 1/2$), причем интервал Δ между компонентами дублета сравним с температурой T [1]. (*J. H. Van Vleck*, 1928).

Р е ш е н и е. Здесь при усреднении в (52.6) надо учитывать обе компоненты дублетного уровня с различными больцмановскими множителями. Диагональные матричные элементы магнитного момента для двух состояний $|\Lambda\Sigma\rangle$

$$\langle 1, -1/2 \,|\mathbf{L} + 2\mathbf{S}|\, 1, -1/2\rangle = \mathbf{n} - 2\frac{1}{2}\mathbf{n} = 0,$$

$$\langle 1, 1/2 \,|\mathbf{L} + 2\mathbf{S}|\, 1, 1/2\rangle = 2\mathbf{n}.$$

Отсюда

$$\overline{A^2} = (4\beta^2/3)(e^{-\Delta/T})/(1 + e^{-\Delta/T}).$$

Оператор $\widehat{\mathbf{L}}$ не имеет матричных элементов для переходов между этими двумя состояниями (поскольку при переходе меняется Σ без изменения Λ). Недиагональные же матричные элементы оператора $2S_z$

$$\langle 1, 1/2 \,|2S_z|\, 1, -1/2\rangle = \langle 1, -1/2 \,|2S_z|\, 1, 1/2\rangle = -1 \cdot \sin\theta,$$

где θ — угол между $\mathbf{n}$ и осью z [2]. Согласно (52.5) (где снова пренебрегаем вторым членом), имеем

$$\overline{B} = (2\beta^2/\Delta)(2/3)(1 - e^{-\Delta/T})/(1 + e^{-\Delta/T})$$

(множитель $2/3$ — от усреднения $\sin^2\theta$). Полное выражение для восприимчивости приводится к виду

$$\chi = \beta^2/(3T) f(\Delta/T), \qquad f(x) = \{4[1 - e^{-x}(1-x)]\}/\{x(1 + e^{-x})\}.$$

---

[1]) Он составляет $\Delta = 180\,K$. Нижней компоненте дублета отвечает проекция спина на ось $\Sigma = -1/2$, а верхней — $\Sigma = 1/2$. Терм относится к типу a.

[2]) Оператор $\widehat{\mathbf{S}} = \boldsymbol{\sigma}/2$, где $\boldsymbol{\sigma}$ — матрицы Паули с направлением квантования вдоль оси молекулы ($\left(\text{т. е. } \sigma_\zeta = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}\right.$, если $\xi\eta\zeta$ — координатные оси с осью ζ вдоль $\mathbf{n}$$\left.\right)$.

ГЛАВА V

РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ФЕРМИ И БОЗЕ

§ 53. Распределения Ферми

Если температура идеального газа (при заданной его плотности) достаточно низка, то статистика Больцмана становится неприменимой, и должна быть построена другая статистика, в которой средние числа заполнения различных квантовых состояний частиц не предполагаются малыми.

Эта статистика, однако, оказывается различной в зависимости от того, какого рода волновыми функциями описывается газ, рассматриваемый как система N одинаковых частиц. Как известно, волновые функции должны быть либо антисимметричными, либо симметричными по отношению к перестановкам любой пары частиц, причем первый случай имеет место для частиц с полуцелым, а второй — для частиц с целым спином.

Для системы частиц, описывающейся антисимметричными волновыми функциями, справедлив принцип Паули: в каждом квантовом состоянии может находиться одновременно не более одной частицы. Статистика, основанная на этом принципе, называется *статистикой Ферми* (или статистикой Ферми–Дирака)[1]).

Подобно тому как мы это делали в § 37, применим распределение Гиббса к совокупности всех частиц газа, находящихся в данном квантовом состоянии; как уже указывалось в § 37, это можно делать и при наличии обменного взаимодействия между частицами. Снова обозначим через Ω_k термодинамический потенциал этой системы частиц и, согласно общей формуле (35.3), будем иметь

$$\Omega_k = -T \ln \sum_{n_k} \left[\exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_k}{T} \right)^{n_k} \right], \tag{53.1}$$

поскольку энергия n_k частиц в k-м состоянии есть просто $n_k \varepsilon_k$. Согласно принципу Паули числа заполнения каждого состояния

[1]) Она была предложена Ферми (*E. Fermi*, 1926) для электронов, а ее связь с квантовой механикой была выяснена Дираком (*P. A. M. Dirac*, 1926).

могут принимать лишь значения 0 или 1. Поэтому получаем

$$\Omega_k = -T \ln\Big(1 + \exp\frac{\mu - \varepsilon_k}{T}\Big).$$

Поскольку среднее число частиц в системе равно производной от потенциала Ω по химическому потенциалу μ, взятой с обратным знаком, то в данном случае искомое среднее число частиц в k-м квантовом состоянии получится как производная

$$\overline{n}_k = -\frac{\partial \Omega_k}{\partial \mu} = \frac{e^{(\mu-\varepsilon_k)/T}}{1 + e^{(\mu-\varepsilon_k)/T}},$$

или окончательно

$$\overline{n}_k = \frac{1}{e^{(\varepsilon_k-\mu)/T} + 1}. \tag{53.2}$$

Это и есть функция распределения для идеального газа, подчиняющегося статистике Ферми, или, как говорят коротко, для *ферми-газа*. Как и следовало ожидать, все $\overline{n}_k \leqslant 1$. При $\exp[(\mu - \varepsilon_k)/T] \ll 1$ формула (53.2) переходит, естественно, в функцию распределения Больцмана.

Распределение Ферми нормировано условием

$$\sum_k \frac{1}{e^{(\varepsilon_k-\mu)/T} + 1} = N, \tag{53.3}$$

где N — полное число частиц в газе. Это равенство определяет в неявном виде химический потенциал как функцию T и N.

Термодинамический потенциал Ω газа в целом получается суммированием Ω_k по всем квантовым состояниям:

$$\Omega = -T \sum_k \ln\Big(1 + \exp\frac{\mu - \varepsilon_k}{T}\Big). \tag{53.4}$$

§ 54. Распределение Бозе

Перейдем теперь к изучению статистики, которой подчиняется идеальный газ, состоящий из частиц, описывающихся симметричными волновыми функциями, так называемой *статистики Бозе* (или статистики Бозе–Эйнштейна)[1].

Числа заполнения квантовых состояний при симметрии волновых функциях ничем не ограничены и могут иметь произвольные значения. Вывод функции распределения может быть

[1]) Она была введена для световых квантов Бозе (*S. N. Bose*, 1924), а затем обобщена Эйнштейном.

сделан так же, как в предыдущем параграфе:

$$\Omega_k = -T \ln \sum_{n_k=0}^{\infty} \Big(\exp \frac{\mu - \varepsilon_k}{T}\Big)^{n_k}.$$

Стоящая здесь геометрическая прогрессия сходится только если $\exp[(\mu - \varepsilon_k)/T] < 1$. Так как это условие должно иметь место для всех ε_k (в том числе и для $\varepsilon_k = 0$), ясно, что во всяком случае должно быть

$$\mu < 0. \tag{54.1}$$

Напомним в этой связи, что для больцмановского газа химический потенциал всегда имеет отрицательные (большие по абсолютной величине) значения, а для ферми-газа μ может быть как отрицательным, так и положительным.

Суммируя геометрическую прогрессию, получим

$$\Omega_k = T \ln\Big(1 - \exp \frac{\mu - \varepsilon_k}{T}\Big).$$

Отсюда находим средние числа заполнения $\overline{n}_k = -\dfrac{\partial \Omega_k}{\partial \mu}$,

$$\overline{n}_k = \frac{1}{e^{(\varepsilon_k - \mu)/T} - 1}. \tag{54.2}$$

Это и есть функция распределения идеального газа, подчиняющегося статистике Бозе (или, как говорят для краткости, *бозе-газа*). Она отличается от функции распределения Ферми знаком перед 1 в знаменателе. Как и последняя, при $\exp[(\mu - \varepsilon_k)/T] \ll 1$ она переходит, естественно, в функцию распределения Больцмана. Полное число частиц в газе выражается формулой

$$N = \sum_k \frac{1}{e^{(\varepsilon_k - \mu)/T} - 1}, \tag{54.3}$$

а термодинамический потенциал Ω газа в целом получается суммированием Ω_k по всем квантовым состояниям:

$$\Omega = T \sum_k \ln\Big(1 - \exp \frac{\mu - \varepsilon_k}{T}\Big). \tag{54.4}$$

§ 55. Неравновесные ферми- и бозе-газы

Подобно тому, как это было сделано в § 40, можно вычислить энтропию также и неравновесных ферми- и бозе-газов, а из условия максимальности энтропии снова получить функции распределения Ферми и Бозе.

В случае Ферми в каждом из квантовых состояний может находиться не более одной частицы, но числа N_j не малы, а, вообще говоря, того же порядка величины, что и числа G_j (все обозначения — те же, что и в § 40).

Число возможных способов распределения N_j одинаковых частиц по G_j состояниям (не более чем по одной в каждом) есть не что иное, как число способов, которыми можно выбрать N_j из G_j состояний, т. е. число сочетаний из G_j элементов по N_j. Таким образом, имеем

$$\Delta\Gamma_j = G_j!/[N_j!(G_j - N_j)!]. \tag{55.1}$$

Логарифмируя это выражение и воспользовавшись для логарифмов всех трех факториалов формулой (40.3), найдем

$$S = \sum_j \{G_j \ln G_j - N_j \ln N_j - (G_j - N_j)\ln(G_j - N_j)\}. \tag{55.2}$$

Вводя снова средние числа заполнения квантовых состояний $\overline{n}_j = N_j/G_j$, получим окончательно следующее выражение для энтропии неравновесного ферми-газа:

$$S = -\sum_j G_j[\overline{n}_j \ln \overline{n}_j + (1 - \overline{n}_j)\ln(1 - \overline{n}_j)]. \tag{55.3}$$

Из условия максимальности этого выражения с помощью уравнений (40.8) легко найти, что равновесное распределение определяется формулой

$$\overline{n}_j = 1/[e^{\alpha+\beta\varepsilon_j} + 1],$$

т. е., как и следовало, совпадает с распределением Ферми.

Наконец, в случае статистики Бозе в каждом квантовом состоянии может находиться любое число частиц, так что статистический вес $\Delta\Gamma_j$ есть число всех способов, которыми можно распределить N_j частиц по G_j состояниям. Это число равно [1])

$$\Delta\Gamma_j = [(G_j + N_j - 1)!]/[(G_j - 1)!N_j!]. \tag{55.4}$$

[1]) Речь идет о числе способов размещения, скажем, N_j одинаковых шаров по G_j ящикам. Изобразим шары в виде ряда последовательно расположенных N_j точек; ящики перенумеруем и изобразим условно границы между ними $G_j - 1$ вертикальными черточками, расположенными в ряду точек. Так, рисунок

$$.\,|\,\ldots\,|\,|\,\ldots.\,|\,..$$

изображает 10 шаров, размещенных в пяти ящиках: 1 шар в первом ящике, 3 — во втором, 0 — в третьем, 4 — в четвертом и 2 — в пятом. Всего число мест (на которых находятся точки или черточки) в этом ряду есть $G_j + N_j - 1$. Искомое число размещений шаров по ящикам есть число способов, которыми можно выбрать $G_j - 1$ мест для черточек, т. е. число сочетаний из $N_j + G_j - 1$ элементов по $G_j - 1$, откуда и получается приведенная в тексте величина.

Логарифмируя это выражение и пренебрегая при этом единицей по сравнению с очень большими числами $G_j + N_j$ и G_j, получим

$$S = \sum_j \{(G_j + N_j)\ln(G_j + N_j) - N_j \ln N_j - G_j \ln G_j\}. \quad (55.5)$$

Вводя числа $\overline{n}_j$, напишем энтропию неравновесного бозе-газа в виде

$$S = \sum_j G_j[(1 + \overline{n}_j)\ln(1 + \overline{n}_j) - \overline{n}_j \ln \overline{n}_j]. \quad (55.6)$$

Легко убедиться в том, что условие максимальности этого выражения действительно приводит к распределению Бозе.

Обе формулы (55.2) и (55.5) для энтропии в предельном случае $N_j \ll G_j$ переходят, естественно, в больцмановскую формулу (40.4). В больцмановское выражение (40.2) переходят также и статистические веса (55.1) и (55.4) статистик Ферми и Бозе; для этого надо положить

$$G_j! \approx (G_j - N_j)! G_j^{N_j}, \quad (G_j + N_j - 1)! \approx (G_j - 1)! G_j^{N_j}.$$

Необходимо, однако, иметь в виду, что такой переход в статистических весах означает пренебрежение в них членами порядка N_j^2/G_j, которые сами по себе, вообще говоря, не малы; но при логарифмировании эти члены дают в энтропии поправку малого относительного порядка N_j/G_j.

Наконец, выпишем формулу для энтропии бозе-газа в важном предельном случае, когда число частиц в каждом квантовом состоянии велико (так что $N_j \gg G_j$, $\overline{n}_j \gg 1$). Как известно из квантовой механики, этот случай соответствует классической волновой картине поля. Статистический вес (55.4) приобретает вид

$$\Delta\Gamma_j = \frac{N_j^{G_j - 1}}{(G_j - 1)!}, \quad (55.7)$$

а энтропия

$$S = \sum_j G_j \ln \frac{eN_j}{G_j}. \quad (55.8)$$

Мы используем эту формулу в дальнейшем, в § 71.

§ 56. Ферми- и бозе-газы элементарных частиц

Рассмотрим газ, состоящий из элементарных частиц, или частиц, которые в данных условиях могут рассматриваться как элементарные. Как уже было в свое время указано, к обычным атомным или молекулярным газам распределения Ферми или

Бозе вообще не приходится применять, так как эти газы фактически всегда с достаточной точностью описываются распределением Больцмана.

Все выводимые в этом параграфе формулы имеют совершенно аналогичный вид для обеих статистик Ферми и Бозе, отличаясь лишь одним знаком. Ниже везде верхний знак соответствует статистике Ферми, а нижний — статистике Бозе.

Энергия элементарной частицы сводится к кинетической энергии ее поступательного движения, которое всегда квазиклассично. Поэтому имеем

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2), \tag{56.1}$$

а в функции распределения переходим обычным образом к распределению по фазовому пространству частицы. При этом надо иметь в виду, что при данном значении импульса состояние частицы определяется также направлением ее спина. Поэтому число частиц в элементе фазового пространства $dp_x dp_y dp_z dV$ получится умножением распределения (53.2) или (54.2) на

$$g d\tau = g\frac{dp_x dp_y dp_z dV}{(2\pi\hbar)^3},$$

где $g = 2s + 1$, s — спин частицы, т. е. равно

$$dN = \frac{g d\tau}{e^{(\varepsilon-\mu)/T} \pm 1}. \tag{56.2}$$

Интегрируя по dV (что сводится к замене dV на полный объем V газа), получим распределение по компонентам импульса частиц, а переходя к сферическим координатам в пространстве импульсов и интегрируя по углам, найдем распределение по абсолютной величине импульса

$$dN_p = \frac{gVp^2 dp}{2\pi^2\hbar^3(e^{(\varepsilon-\mu)/T} \pm 1)} \tag{56.3}$$

(где $\varepsilon = p^2/2m$), или распределение по энергии

$$dN_\varepsilon = \frac{gVm^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3}\frac{\sqrt{\varepsilon}\, d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/T} \pm 1}. \tag{56.4}$$

Эти формулы заменяют классическое распределение Максвелла.

Интегрируя (56.4) по $d\varepsilon$, получим полное число частиц в газе

$$N = \frac{gVm^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3}\int\limits_0^\infty \frac{\sqrt{\varepsilon}\, d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/T} \pm 1}.$$

Вводя новую переменную интегрировани $\varepsilon/T = z$, перепишем это равенство в виде

$$\frac{N}{V} = \frac{g(mT)^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3} \int\limits_0^\infty \frac{\sqrt{z}\, dz}{e^{z-\mu/T} \pm 1}. \tag{56.5}$$

Эта формула определяет в неявном виде химический потенциал газа μ как функцию от температуры T и плотности N/V.

Совершая такой же переход от суммирования к интегрированию в формулах (53.4), (54.4), получим следующее выражение для потенциала Ω:

$$\Omega = \mp \frac{VgTm^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3} \int\limits_0^\infty \sqrt{\varepsilon} \ln(1 \pm e^{(\mu-\varepsilon)/T}) d\varepsilon.$$

Интегрируя по частям, находим

$$\Omega = -\frac{2}{3} \frac{gVm^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3} \int\limits_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/T} \pm 1}. \tag{56.6}$$

Это выражение совпадает с точностью до множителя $-2/3$ с полной энергией газа, равной

$$E = \int\limits_0^\infty \varepsilon\, dN_\varepsilon = \frac{gVm^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3} \int\limits_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/T} \pm 1}. \tag{56.7}$$

Имея также в виду, что $\Omega = -PV$, получаем, таким образом, следующее соотношение:

$$PV = (2/3)\, E. \tag{56.8}$$

Будучи точным, это соотношение должно выполняться и в предельном случае больцмановского газа; действительно, подставляя больцмановское значение $E = 3NT/2$, получим уравнение Клапейрона.

Из формулы (56.6), сделав подстановку $\varepsilon/T = z$, найдем, что

$$\Omega = -PV = VT^{5/2} f(\mu/T), \tag{56.9}$$

где f — функция от одного аргумента, т. е. Ω/V есть однородная функция μ и T порядка $5/2$ [1]). Поэтому

$$\frac{S}{V} = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial\Omega}{\partial T}\right)_{V,\,\mu} \quad \text{и} \quad \frac{N}{V} = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right)_{T,V}$$

[1]) Если по выражению (56.9) вычислить энергию как

$$E = N\mu + TS - PV = -\mu\frac{\partial\Omega}{\partial\mu} - T\frac{\partial\Omega}{\partial T} + \Omega,$$

то мы снова получим соотношение (56.8).

— однородные функции μ и T порядка $3/2$, а их отношение S/N — однородная функция нулевого порядка: $S/N = \varphi(\mu/T)$. Отсюда видно, что при адиабатическом процессе ($S = \text{const}$) остается постоянным отношение μ/T, а поскольку $N/VT^{3/2}$ тоже есть функция только от μ/T, то и

$$VT^{3/2} = \text{const}. \tag{56.10}$$

Тогда из (56.9) следует, что

$$PV^{5/3} = \text{const}, \tag{56.11}$$

а также и $T^{5/2}/P = \text{const}$. Эти равенства совпадают с уравнением адиабаты Пуассона (43.9) для обычного одноатомного газа. Подчеркнем, однако, что показатели степени в формулах (56.10), (56.11) не связаны теперь с отношением теплоемкостей (поскольку несправедливы соотношения $c_p/c_v = 5/3$ и $c_p - c_v = 1$).

Формула (56.6), переписанная в виде

$$P = \frac{g\sqrt{2}m^{3/2}T^{5/2}}{3\pi^2\hbar^3}\int\limits_0^\infty \frac{z^{3/2}dz}{e^{z-\mu/T}\pm 1}, \tag{56.12}$$

вместе с формулой (56.5) определяют в параметрическом виде (параметром является μ) уравнение состояния газа, т. е. связь между P, V и T. В предельном случае больцмановского газа (чему соответствует $e^{\mu/T} \ll 1$) из этих формул получается, как и должно было быть, уравнение Клапейрона. Покажем это, вычислив одновременно также и первый поправочный член разложения в уравнении состояния.

При $e^{\mu/T} \ll 1$ разлагаем подынтегральное выражение в (56.12) в ряд по степеням $e^{\mu/T-z}$ и получаем, сохраняя два первых члена разложения,

$$\int\limits_0^\infty \frac{z^{3/2}dz}{e^{z-\mu/T}\pm 1} \approx \int\limits_0^\infty z^{3/2}e^{\mu/T-z}\left(1 \mp e^{\mu/T-z}\right)dz = \\ = \frac{3\sqrt{\pi}}{4}e^{\mu/T}\left(1 \mp \frac{1}{2^{5/2}}e^{\mu/T}\right).$$

Подставляя это в (56.12), имеем

$$\Omega = -PV = -\frac{gVm^{3/2}T^{5/2}}{(2\pi)^{3/2}\hbar^3}e^{\mu/T}\left(1 \mp \frac{1}{2^{5/2}}e^{\mu/T}\right).$$

Если сохранить лишь первый член разложения, то получим в точности больцмановское значение химического потенциала одноатомного газа (формула (46.1а). Следующий же член дает искомую поправку, так что можно написать:

$$\Omega = \Omega_{\text{больц}} \pm \frac{gVm^{3/2}T^{5/2}}{16\pi^{3/2}\hbar^3} e^{2\mu/T}. \tag{56.13}$$

Но малые добавки ко всем термодинамическим потенциалам (выраженные через соответствующие переменные, см. (24.16)), одинаковы. Поэтому, выразив поправку в Ω через T и V (что можно сделать с той же точностью с помощью больцмановских выражений), мы получим поправку к свободной энергии:

$$F = F_{\text{больц}} \pm \frac{\pi^{3/2}}{2g} \frac{N^2\hbar^3}{VT^{1/2}m^{3/2}}. \tag{56.14}$$

Наконец, дифференцируя по объему, получим искомое уравнение состояния

$$PV = NT\left[1 \pm \frac{\pi^{3/2}}{2g} \frac{N\hbar^3}{V(mT)^{3/2}}\right]. \tag{56.15}$$

Условие малости поправочного члена в этой формуле совпадает, естественно, с условием (45.6) применимости статистики Больцмана. Таким образом, отклонения свойств идеального газа от классических, возникающие при понижении температуры при заданной плотности (как говорят, при начинающемся его *вырождении*), ведут в статистике Ферми к увеличению давления по сравнению с его значением в обычном газе; можно сказать, что квантовомеханические обменные эффекты приводят в этом случае к появлению некоторого дополнительного эффективного отталкивания между частицами.

В статистике же Бозе величина давления газа отклоняется в обратную сторону — в сторону уменьшения по сравнению с классическим значением; можно сказать, что здесь появляется некоторое эффективное притяжение между частицами.

§ 57. Вырожденный электронный газ

Важное принципиальное значение имеет изучение свойств ферми-газа при достаточно низких температурах. Как мы увидим ниже, температуры, о которых при этом идет речь, фактически могут еще быть, с других точек зрения, весьма высокими.

Имея в виду наиболее важные применения статистики Ферми, будем говорить ниже об электронном газе; соответственно этому полагаем $g = 2$ (спин $s = 1/2$).

Начнем с рассмотрения электронного газа при абсолютном нуле температуры (*полностью вырожденный* ферми-газ). В таком газе электроны будут распределены по различным квантовым состояниям таким образом, чтобы полная энергия газа имела наименьшее возможное значение. Поскольку в каждом квантовом состоянии может находиться не более одного электрона, то электроны заполнят все состояния с энергиями от наименьшей (равной нулю) до некоторой наибольшей, величина которой определяется числом электронов в газе.

С учетом двукратного ($g = 2$) спинового вырождения уровней, число квантовых состояний электрона движущегося в объеме V с абсолютной величиной импульса в интервале между p и $p + dp$, равно

$$2\frac{4\pi p^2 dp \cdot V}{(2\pi\hbar)^3} = V\frac{p^2 dp}{\pi^2\hbar^3}. \tag{57.1}$$

Электроны заполняют все состояния с импульсами от нуля до граничного значения $p = p_F$; об этом значении говорят как о радиусе *ферми-сферы* в импульсном пространстве. Полное число электронов в этих состояниях

$$N = \frac{V}{\pi^2\hbar^3}\int_0^{p_F} p^2 dp = \frac{Vp_F^3}{3\pi^2\hbar^3},$$

откуда для граничного импульса имеем

$$p_F = (3\pi^2)^{1/3}\left(\frac{N}{V}\right)^{1/3}\hbar \tag{57.2}$$

и для граничной энергии

$$\varepsilon_F = \frac{p_F^2}{2m} = (3\pi^2)^{2/3}\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{N}{V}\right)^{2/3}. \tag{57.3}$$

Эта энергия имеет простой термодинамический смысл. В согласии со сказанным выше функция распределения Ферми по квантовым состояниям (с определенными значениями импульса $\mathbf{p}$ и проекции спина)

$$\overline{n}_p = \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/T}+1} \tag{57.4}$$

в пределе $T \to 0$ обращается в «ступенчатую» функцию: единица при $\varepsilon < \mu$ и нуль при $\varepsilon > \mu$ (на рис. 6 эта функция изображена сплошной линией). Отсюда видно, что

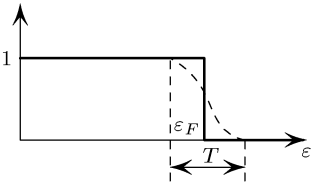


Рис. 6

химический потенциал газа при $T = 0$ совпадает с граничной энергией электронов:

$$\mu = \varepsilon_F. \tag{57.5}$$

Полная энергия газа получится умножением числа состояний (57.1) на $p^2/2m$ и интегрированием по всем импульсам:

$$E = \frac{V}{2m\pi^2\hbar^3}\int\limits_0^{p_F} p^4 dp = \frac{Vp_F^5}{10m\pi^2\hbar^3},$$

или, подставив (57.2):

$$E = \frac{3(3\pi^2)^{2/3}}{10}\frac{\hbar^2}{m}\left(\frac{N}{V}\right)^{2/3} N. \tag{57.6}$$

По общему соотношению (56.8) находим, наконец, уравнение состояния газа

$$P = \frac{(3\pi^2)^{2/3}}{5}\frac{\hbar^2}{m}\left(\frac{N}{V}\right)^{5/3}. \tag{57.7}$$

Таким образом, давление ферми-газа при абсолютном нуле температуры пропорционально его плотности в степени $5/3$.

Полученные формулы (57.6), (57.7) применимы приближенно также и при температурах, достаточно близких (при данной плотности газа) к абсолютному нулю. Условие их применимости (условие «сильного вырождения» газа) требует, очевидно, малости T по сравнению с граничной энергией ε_F:

$$T \ll \frac{\hbar^2}{m}\left(\frac{N}{V}\right)^{2/3}. \tag{57.8}$$

Это условие, как и следовало ожидать, противоположно условию (45.6) применимости статистики Больцмана. Температуру $T_F \approx \varepsilon_F$ называют *температурой вырождения*.

Вырожденный электронный газ обладает своеобразной особенностью — он становится тем более идеальным, чем больше его плотность. В этом легко убедиться следующим образом.

Рассмотрим *плазму* — газ, состоящий из электронов и соответствующего количества положительно заряженных ядер, компенсирующих заряд электронов (газ из одних только электронов был бы, очевидно, вообще неустойчивым; выше мы не говорили о ядрах, поскольку вследствие предполагающейся идеальности наличие ядер не сказывается на термодинамических величинах электронного газа). Энергия кулонового взаимодействия электронов с ядрами (отнесенная к одному электрону) порядка величины Ze^2/a, где Ze — заряд ядра, а $a \sim (ZV/N)^{1/3}$ — среднее

расстояние между электронами и ядрами. Условие идеальности газа заключается в требовании малости этой энергии по сравнению со средней кинетической энергией электронов, которая по порядку величины совпадает с граничной энергией ε_F. Неравенство

$$\frac{Ze^2}{a} \ll \varepsilon_F$$

после подстановки $a \sim (ZV/N)^{1/3}$ и выражения (57.3) для ε_F дает условие

$$\frac{N}{V} \gg \left(\frac{e^2 m}{\hbar^2}\right)^3 Z^2. \tag{57.9}$$

Мы видим, что это условие выполняется тем лучше, чем больше плотность газа N/V [1]).

З а д а ч а

Определить число столкновений со стенкой в электронном газе при абсолютном нуле температуры.

Р е ш е н и е. Число электронов (в единице объема) с импульсами в интервале dp, направленными под углом θ к нормали к стенке в интервале $d\theta$, есть

$$\frac{2 \cdot 2\pi \sin\theta \, d\theta p^2 dp}{(2\pi\hbar)^3}.$$

Искомое число столкновений ν (отнесенное к $1\,\text{см}^2$ стенки) получается умножением на $v\cos\theta$ ($v = p/m$) и интегрированием по $d\theta$ в пределах от 0 до $\pi/2$ и по dp — от 0 до p_F. В результате найдем

$$\nu = \frac{3(3\pi^2)^{1/3}}{16} \frac{\hbar}{m} \left(\frac{N}{V}\right)^{4/3}.$$

§ 58. Теплоемкость вырожденного электронного газа

При температурах, низких по сравнению с температурой вырождения T_F, функция распределения (57.4) имеет вид, изображенный на рис. 6 штриховой линией: она заметно отлична от единицы или нуля лишь в узком интервале значений энергии ε, близких к граничной энергии ε_F. Ширина этой, как говорят, *зоны размытости* распределения Ферми — порядка величины T.

Выражения (57.6), (57.7) представляют собой первые члены разложения соответствующих величин по степеням малого отношения T/T_F. Определим следующие члены этого разложения.

[1]) Температура вырождения, соответствующая плотности электронного газа, равной $(e^2m/\hbar^2)^3 Z^2$, составляет $40\,Z^{4/3}$ эВ $\approx 0{,}5 \cdot 10^6\, Z^{4/3}$ К.

В формулу (56.6) входит интеграл вида

$$I = \int\limits_0^\infty \frac{f(\varepsilon)\, d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/T}+1},$$

где $f(\varepsilon)$ — некоторая функция (такая, что интеграл сходится); в (56.6) $f(\varepsilon) = \varepsilon^{3/2}$. Преобразуем этот интеграл, сделав подстановку $\varepsilon - \mu = Tz$:

$$I = \int\limits_{-\mu/T}^\infty \frac{f(\mu+Tz)}{e^z+1} T dz = T\int\limits_0^{\mu/T} \frac{f(\mu-Tz)dz}{e^{-z}+1} + T\int\limits_0^\infty \frac{f(\mu+Tz)dz}{e^z+1}.$$

В первом интеграле пишем

$$\frac{1}{e^{-z}+1} = 1 - \frac{1}{e^z+1}$$

и находим

$$I = \int\limits_0^\mu f(\varepsilon)d\varepsilon - T\int\limits_0^{\mu/T} \frac{f(\mu-Tz)dz}{e^z+1} + T\int\limits_0^\infty \frac{f(\mu+Tz)dz}{e^z+1}.$$

Во втором интеграле заменяем верхний предел бесконечностью, имея в виду, что $\mu/T \gg 1$, а интеграл быстро сходится [1]). Таким образом, получим

$$I = \int\limits_0^\mu f(\varepsilon)d\varepsilon + T\int\limits_0^\infty \frac{f(\mu+Tz) - f(\mu-Tz)}{e^z+1} dz.$$

Разлагаем теперь числитель подынтегрального выражения во втором интеграле в ряд Тэйлора по степеням z и интегрируем почленно:

$$I = \int\limits_0^\mu f(\varepsilon)d\varepsilon + 2T^2 f'(\mu)\int\limits_0^\infty \frac{zdz}{e^z+1} + \frac{1}{3}T^4 f'''(\mu)\int\limits_0^\infty \frac{z^3 dz}{e^z+1} + \ldots$$

[1]) Эта замена означает пренебрежение экспоненциально малыми членами. Надо иметь в виду, что получающееся ниже разложение (58.1) представляет собой асимптотический (а не сходящийся) ряд.

Подставляя значения интегралов [1]), имеем окончательно

$$I = \int_0^\mu f(\varepsilon)d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6}T^2 f'(\mu) + \frac{7\pi^4}{360}T^4 f'''(\mu) + \ldots \qquad (58.1)$$

[1]) Интегралы такого типа вычисляются следующим образом:

$$\int_0^\infty \frac{z^{x-1}dz}{e^z+1} = \int_0^\infty z^{x-1}e^{-z}\sum_{n=0}^\infty (-)^n e^{-nz}\cdot dz =$$

$$= \Gamma(x)\sum_{n=1}^\infty (-)^{n+1}\frac{1}{n^x} = (1-2^{1-x})\Gamma(x)\sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n^x},$$

или

$$\int_0^\infty \frac{z^{x-1}dz}{e^z+1} = (1-2^{1-x})\Gamma(x)\zeta(x) \qquad (x>0),$$

где $\zeta(x)$ — ζ-функция Римана. При $x=1$ это выражение дает неопределенность; значение интеграла

$$\int_0^\infty \frac{dz}{e^z+1} = \ln 2.$$

При целом четном x ($x=2n$) ζ-функция выражается через так называемые числа Бернулли B_n, и получается

$$\int_0^\infty \frac{z^{2n-1}}{e^z+1}dz = \frac{2^{2n-1}-1}{2n}\pi^{2n}B_n.$$

Аналогичным образом вычисляются следующие интегралы:

$$\int_0^\infty \frac{z^{x-1}dz}{e^z-1} = \Gamma(x)\zeta(x) \qquad (x>1).$$

При целом четном $x=2n$ имеем

$$\int_0^\infty \frac{z^{2n-1}dz}{e^z-1} = \frac{(2\pi)^{2n}B_n}{4n}.$$

Приведем для справок несколько первых чисел Бернулли и несколько значений ζ-функций:

$$B_1 = \frac{1}{6}, \quad B_2 = \frac{1}{30}, \quad B_3 = \frac{1}{42}, \quad B_4 = \frac{1}{30};$$

$$\zeta(3/2) = 2{,}612, \quad \zeta(5/2) = 1{,}341, \quad \zeta(3) = 1{,}202, \quad \zeta(5) = 1{,}037, \quad ;$$

$$\Gamma(3/2) = \sqrt{\pi}/2, \qquad \Gamma(5/2) = 3\sqrt{\pi}/4.$$

Третий член разложения приведен для справок; здесь он нам не понадобится.

Полагая в формуле (58.1) $f = \varepsilon^{3/2}$ и подставляя в (56.6), получим искомый следующий член разложения потенциала Ω при низких температурах:

$$\Omega = \Omega_0 - VT^2 \frac{\sqrt{2\mu} m^{3/2}}{6\hbar^3}. \tag{58.2}$$

Величина Ω при абсолютном нуле температуры обозначена символом Ω_0.

Рассматривая второй член как малую добавку к Ω_0 и выражая в нем μ через T и V с помощью «нулевого приближения» (57.5), мы можем непосредственно написать выражение для свободной энергии (согласно теореме о малых добавках (24.16)):

$$F = F_0 - \frac{\beta}{2} NT^2 \left(\frac{V}{N}\right)^{2/3}, \tag{58.3}$$

где мы ввели для краткости обозначение

$$\beta = \left(\frac{\pi}{3}\right)^{2/3} \frac{m}{\hbar^2}. \tag{58.4}$$

Отсюда находим энтропию газа

$$S = \beta NT \left(\frac{V}{N}\right)^{2/3}, \tag{58.5}$$

его теплоемкость [1])

$$C = \beta NT \left(\frac{V}{N}\right)^{2/3} \tag{58.6}$$

и энергию

$$E = E_0 + \frac{\beta}{2} NT^2 \left(\frac{V}{N}\right)^{2/3} = E_0 \left[1 + 0{,}18 \left(\frac{mT}{\hbar^2}\right)^2 \left(\frac{V}{N}\right)^{4/3}\right]. \tag{58.7}$$

Таким образом, теплоемкость вырожденного ферми-газа при низких температурах пропорциональна первой степени температуры.

[1]) Мы не пишем индекса v или p у теплоемкости, так как в этом приближении C_v и C_p совпадают. Действительно, мы видели в § 23, что если S стремится при $T \to 0$ к нулю, как T^n, то разность $C_p - C_v$ обращается в нуль, как T^{2n+1}; в данном случае, следовательно,

$$C_p - C_v \propto T^3.$$

§ 59. Магнетизм электронного газа. Слабые поля

Намагниченность электронного газа в слабых магнитных полях складывается из двух независимых частей: из парамагнитной намагниченности, связанной с собственным (спиновым) магнитным моментом электронов (*парамагнетизм Паули, W. Pauli*, 1927) и из диамагнитной намагниченности, связанной с квантованием орбитального движения электронов в магнитном поле (*диамагнетизм Ландау*, 1930). Вычислим соответствующие магнитные восприимчивости, предполагая газ вырожденным: температура $T \ll \varepsilon_F$. Условие слабости магнитного поля означает, что должно быть (см. ниже) $\beta H \ll T$, где $\beta = |e|\hbar/(2mc)$ — магнетон Бора[1]).

Для вырожденного газа термодинамические вычисления удобнее производить в независимых переменных T, V, μ (вместо переменных T, V, N). Соответственно этому вместо формулы (52.1), использованной при вычислении магнитного момента больцмановского газа, здесь мы будем вычислять его как производную

$$\mathfrak{M} = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mathbf{H}}\right)_{T,V,\mu} \tag{59.1}$$

от термодинамического потенциала Ω.

Определим сначала парамагнитную часть восприимчивости. Дополнительная (спиновая) энергия электрона в магнитном поле равна $\pm\beta H$, где два знака отвечают двум значениям $(\pm 1/2)$ проекции спина на направление поля. Статистическое распределение электронов в магнитном поле отличается, следовательно, от распределения в отсутствие поля заменой энергии $\varepsilon = p^2/2m$ на $\varepsilon = p^2/2m \pm \beta H$. Но поскольку ε входит в распределение в комбинации $\varepsilon - \mu$ с химическим потенциалом, то эта замена эквивалентна замене μ на $\mu \mp \beta H$. Поэтому потенциал Ω электронного газа в магнитном поле может быть представлен в виде

$$\Omega(\mu) = \frac{1}{2}\Omega_0(\mu + \beta H) + \frac{1}{2}\Omega_0(\mu - \beta H), \tag{59.2}$$

где $\Omega_0(\mu)$ — потенциал в отсутствие поля (аргументы T, V для краткости не выписываем); два члена в этой сумме отвечают совокупностям электронов с различными проекциями спина, а множители $1/2$ учитывают уменьшение вдвое числа квантовых

[1]) В обратном случае высоких температур ($T \gg \varepsilon_F$) электроны образуют больцмановский газ, и парамагнитная часть его восприимчивости, отнесенная к единице объема: $\chi_{\text{пара}} = N\beta^2/VT$ (формула (52.8) с $g = 2$, $J = 1/2$).

состояний электрона при фиксировании значения проекции его спина.

Произведя в (59.2) разложение по степеням βH, получим

$$\Omega(\mu) \approx \Omega_0(\mu) + \frac{1}{2}\beta^2 H^2 \frac{\partial^2 \Omega_0(\mu)}{\partial \mu^2}, \tag{59.3}$$

откуда магнитный момент $\mathfrak{M} = -\mathbf{H}\beta^2 \frac{\partial^2 \Omega_0}{\partial \mu^2}$. Но производная $\partial\Omega/\partial\mu = -N$, так что парамагнитная восприимчивость, которую в этом параграфе относим к единице объема газа:

$$\chi_{\text{пара}} = -\frac{\beta^2}{V}\frac{\partial^2 \Omega_0}{\partial \mu^2} = \frac{\beta^2}{V}\Big(\frac{\partial N}{\partial \mu}\Big)_{T,V}. \tag{59.4}$$

Пренебрегая малым (при $T \ll \mu$) температурным эффектом, т. е. считая газ полностью вырожденным, имеем из (57.3)

$$N = V\frac{(2m\mu)^{3/2}}{(3\pi^2\hbar^3)},$$

и дифференцирование дает

$$\chi_{\text{пара}} = \frac{\beta^2 (2m)^{3/2}\sqrt{\mu}}{(2\pi^2\hbar^3} = \frac{\beta^2 p_F m}{\pi^2\hbar^3}. \tag{59.5}$$

Обратимся к вычислению диамагнитной восприимчивости. Уровни энергии орбитального движения электрона в магнитном поле даются выражением

$$\varepsilon = \frac{p_z^2}{2m} + (2n+1)\beta H, \tag{59.6}$$

где $n = 0, 1, 2, \ldots$, а p_z — импульс в направлении поля — пробегает непрерывный ряд значений от $-\infty$ до ∞ (см. III, § 112). При этом число состояний в интервале dp_z при каждом заданном значении n есть

$$2\frac{V|e|H}{(2\pi\hbar)^2 c}dp_z, \tag{59.7}$$

где множитель 2 учитывает два направления спина. Выражение (53.4) для потенциала Ω принимает вид

$$\Omega = 2\beta H \sum_{n=0}^{\infty} f[\mu - (2n+1)\beta H], \tag{59.8}$$

$$f(\mu) = -\frac{TmV}{2\pi^2\hbar^3}\int\limits_{-\infty}^{+\infty} \ln\Big[1 + \exp\Big(\frac{\mu}{T} - \frac{p_z^2}{2mT}\Big)\Big]dp_z. \tag{59.9}$$

Сумму (59.8) можно вычислить с требуемой точностью с помощью формулы [1])

$$\sum_{n=0}^{\infty} F\Big(n+\frac{1}{2}\Big) \approx \int\limits_0^{\infty} F(x)dx + \frac{1}{24}F'(0). \tag{59.10}$$

Условие применимости этой формулы состоит в малости относительного изменения функции F на одном шаге ($n \to n+1$). В применении к функции (59.9) оно сводится к требованию $\beta H \ll T$ [2]).

Применив (59.10) к сумме (59.8), получим

$$\Omega = 2\beta H \int\limits_0^{\infty} f(\mu - 2\beta H x)dx + \frac{2\beta H}{24}\frac{\partial f(\mu - 2n\beta H)}{\partial n}\bigg|_{n=0} =$$

$$= \int\limits_{-\infty}^{\mu} f(x)dx - \frac{(2\beta H)^2}{24}\frac{\partial f(\mu)}{\partial \mu}.$$

Первый член не содержит H, т. е. представляет собой потенциал $\Omega_0(\mu)$ газа в отсутствие поля. Таким образом,

$$\Omega = \Omega_0(\mu) - \frac{1}{6}\beta^2 H^2 \frac{\partial^2 \Omega_0(\mu)}{\partial \mu^2}, \tag{59.11}$$

и отсюда восприимчивость [3])

$$\chi_{\text{диа}} = \frac{\beta^2}{3V}\frac{\partial^2 \Omega_0}{\partial \mu^2} = -\frac{1}{3}\chi_{\text{пара}}. \tag{59.12}$$

[1]) Согласно известной формуле суммирования Эйлера–Маклорена

$$\frac{1}{2}F(a) + \sum_{n=1}^{\infty} F(a+n) \approx \int\limits_a^{\infty} F(x)\,dx - \frac{1}{12}F'(a). \tag{59.10a}$$

Формула (59.10) получится отсюда, если положить $a = 1/2$ и представить функцию $F(x)$ в интервале $0 \leqslant x \leqslant 1/2$ в виде $F(x) \approx F(0) + xF'(0)$.

[2]) В противном случае условие нарушается в «опасной» области значений n, для которых разность $\mu - (2n+1)\beta H$ близка к нулю. Эта область приводит (см. следующий параграф) к появлению в Ω быстро осциллирующих (как функция от H) членов. Эти члены исчезнут, если произвести усреднение ряда (59.8) по некоторому интервалу ΔH такому, что изменение аргумента $\mu - 2\beta n H$ (вблизи точки, где $\mu - 2\beta n H \approx 0$) будет существенно больше, чем разность его двух соседних значений: $\beta H \ll n\beta\Delta H \sim \mu \Delta H/H$ или $\Delta H/H \gg \beta H/\mu$. После этого формула (59.10) станет вновь применима, и получающийся с ее помощью результат будет ограничен лишь условием $\beta H \ll \mu$.

[3]) Отметим, что это соотношение справедливо при любой степени вырождения газа.

В целом газ парамагнитен с восприимчивостью $\chi = 2\chi_{\text{пара}}/3$. Мы произвели здесь вычисление обеих ее частей по отдельности с целью уяснения их происхождения. Разумеется, можно было бы вычислять также и сразу суммарную восприимчивость χ. Для этого надо было бы писать уровни энергии электронов в виде $\varepsilon = p_z^2/2m + (2n+1)\beta H \pm \beta H$, получающемся прибавлением к (59.6) спиновой магнитной энергии $\pm\beta H$. Эту совокупность значений ε можно представить и как

$$\varepsilon = \frac{p_z^2}{2m} + 2n\beta H, \qquad n = 0, 1, 2, \ldots, \tag{59.13}$$

причем каждое значение с $n \neq 0$ встречается дважды, а с $n = 0$ — один раз; другими словами, плотность числа состояний с $n \neq 0$ дается той же формулой (59.7), а для $n = 0$ она вдвое меньше. Потенциал Ω определится тогда суммой

$$\Omega = 2\beta H\Big\{\frac{1}{2}f(\mu) + \sum_{n=1}^{\infty} f(\mu - 2\beta H n)\Big\}, \tag{59.14}$$

а для ее вычисления надо воспользоваться формулой [1])

$$\frac{1}{2}F(0) + \sum_{n=1}^{\infty} F(n) = \int_0^{\infty} F(x)dx - \frac{1}{12}F'(0). \tag{59.15}$$

§ 60. Магнетизм электронного газа. Сильные поля

Рассмотрим теперь поля, для которых значение βH, попрежнему малое по сравнению с μ, уже не должно быть малым по сравнению с T:

$$T \lesssim \beta H \ll \mu. \tag{60.1}$$

В этих условиях эффекты квантования орбитального движения и спиновые эффекты уже не могут быть отделены друг от друга и должны учитываться одновременно; другими словами, при вычислении Ω надо исходить из выражения (59.14)

Мы увидим, что намагниченность электронного газа при $\beta H \gtrsim T$ содержит часть, которая, как функция H, осциллирует с большой амплитудой; именно эта осциллирующая часть намагниченности и будет интересовать нас здесь.

Для выделения из термодинамических величин их осциллирующих частей целесообразно преобразовать сумму (59.14) с

[1]) Она получается из формулы Эйлера–Маклорена, если положить в ней $a = 0$.

помощью формулы Пуассона[1]):

$$\frac{1}{2}F(0)+\sum_{n=1}^{\infty}F(n)=\int\limits_0^{\infty}F(x)dx+2\mathrm{Re}\sum_{k=1}^{\infty}\int\limits_0^{\infty}F(x)e^{2\pi ikx}dx, \quad (60.2)$$

после чего она принимает вид

$$\Omega=\Omega_0(\mu)+\frac{TmV}{\pi^2\hbar^3}\mathrm{Re}\sum_{k=1}^{\infty}I_k, \quad (60.3)$$

где

$$I_k=-2\beta H\int\limits_{-\infty}^{\infty}\int\limits_0^{\infty}\ln\Big[1+\exp\Big(\frac{\mu}{T}-\frac{p_z^2}{2mT}-\frac{2x\beta H}{T}\Big)\Big]e^{2\pi ikx}dx\,dp_z, \quad (60.4)$$

а $\Omega_0(\mu)$ — термодинамический потенциал в отсутствие поля.

Произведем в интегралах I_k замену переменной x на $\varepsilon=\frac{p_z^2}{2m}+2x\beta H$. Для интересующей нас осциллирующей части интегралов (которую обозначим через $\widetilde{I}_k$) получим

$$\widetilde{I}_k=-\int\limits_{-\infty}^{\infty}\int\limits_0^{\infty}\ln\Big(1+\exp\frac{\mu-\varepsilon}{T}\Big)\exp\frac{i\pi k\varepsilon}{\beta H}\ \exp\Big(-\frac{i\pi kp_z^2}{2m\beta H}\Big)d\varepsilon\,dp_z.$$

В интеграле по p_z существенны значения $p_z^2/2m\sim\beta H$. Осциллирующая же часть интеграла возникает от области значений ε вблизи μ (см. ниже); поэтому нижний предел интегрирования по ε заменен нулем (вместо $p_z^2/2m$).

---

[1]) Эта формула следует из равенства

$$\sum_{n=-\infty}^{\infty}\delta(x-n)=\sum_{k=-\infty}^{\infty}e^{2\pi ikx};$$

сумма δ-функций в левой части этого равенства представляет собой периодическую функцию переменной x с периодом 1, а сумма в правой части есть разложение этой функции в ряд Фурье. Умножив равенство на произвольную функцию $F(x)$ и проинтегрировав его затем по x от 0 до ∞, получим (60.2) (при этом интеграл $\int\limits_0^{\infty}F(x)\delta(x)\,dx$ — член суммы с $n=0$, распространенный лишь по области с одной из сторон от точки $x=0$, дает $F(0)/2$).

Интегрирование по p_z отделяется и осуществляется формулой [1])

$$\int\limits_{-\infty}^{\infty} e^{-i\alpha p^2}\,dp = e^{i\pi/4}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}},$$

после чего остается

$$\widetilde{I}_k = -e^{-i\pi/4}\sqrt{\frac{2m\beta H}{k}}\int\limits_0^{\infty}\ln[1+e^{(\mu-\varepsilon)/T}]e^{i\pi k\varepsilon/\beta H}d\varepsilon.$$

В этом интеграле производим дважды интегрирование по частям, а в остающемся интеграле производим замену переменной $(\varepsilon-\mu)/T=\xi$. Опустив неосциллирующую часть, получим

$$\widetilde{I}_k = \frac{\sqrt{2m}(\beta H)^{5/2}}{T\pi^2k^{5/2}}\exp\Big(\frac{i\pi k\mu}{\beta H}-\frac{i\pi}{4}\Big)\int\limits_{-\infty}^{\infty}\frac{e^{\xi}}{(e^{\xi}+1)^2}\exp\Big(\frac{i\pi kT}{\beta H}\xi\Big)d\xi.$$

Нижний предел интеграла по ξ, равный $-\mu/T$, в силу условия $\mu\gg T$ заменен на $-\infty$. При $\beta H\gtrsim T$ определяющую роль в интеграле играет область $\xi\sim 1$, т. е. окрестность значений ε вокруг $\mu(\varepsilon-\mu\sim T)$. Интеграл вычисляется по формуле [2])

$$\int\limits_{-\infty}^{\infty}\frac{e^{\xi}}{(e^{\xi}+1)^2}e^{i\alpha\xi}d\xi = \frac{\pi\alpha}{\operatorname{sh}\pi\alpha}.$$

Окончательно для осциллирующей части Ω находим

$$\widetilde{\Omega} = \frac{\sqrt{2}(m\beta H)^{3/2}TV}{\pi^2\hbar^3}\sum_{k=1}^{\infty}\frac{\cos\Big(\frac{\pi\mu}{\beta H}k-\frac{\pi}{4}\Big)}{r^{3/2}\operatorname{sh}(\pi^2kT/\beta H)}. \tag{60.5}$$

[1]) Она получается путем поворота пути интегрирования в плоскости комплексной переменной p: полагаем $p=e^{-i\pi/4}u$ и интегрируем по вещественным значениям u от $-\infty$ до ∞.

[2]) Подстановкой $(e^{\xi}+1)^{-1}=u$ интеграл приводится к B-интегралу Эйлера:

$$\int\limits_0^1(1-u)^{i\alpha}u^{-i\alpha}du = \Gamma(1+i\alpha)\Gamma(1-i\alpha)/\Gamma(2)$$

и по формуле

$$\Gamma(1-z)\Gamma(1+z)=\pi z/\sin\pi z$$

получается указанный в тексте результат.

При вычислении магнитного момента как производной от выражения (60.5), дифференцированию должны подвергаться лишь наиболее быстро меняющиеся множители — косинусы в числителях членов суммы. Это дает

$$\widetilde{\mathfrak{M}} = -\frac{\sqrt{2\beta}m^{3/2}\mu TV}{\pi\hbar^3\sqrt{H}} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\sin\left(\frac{\pi\mu}{\beta H}k - \frac{\pi}{4}\right)}{\sqrt{k}\,\mathrm{sh}(\pi^2 kT/\beta H)} \tag{60.6}$$

(*Л. Д. Ландау*, 1939). Эта функция осциллирует с большой частотой[1]). Ее «период» по переменной $1/H$ есть постоянная величина

$$\Delta\frac{1}{H} = \frac{2\beta}{\mu}, \tag{60.7}$$

не зависящая от температуры. При этом $\Delta H/H \sim \beta H/\mu \ll 1$.

При $\beta H \sim T$ амплитуда колебаний магнитного момента $\widetilde{\mathfrak{M}} \sim V\mu H^{1/2}(m\beta)^{3/2}\hbar^{-3}$. «Монотонная» же часть намагниченности (обозначим ее $\overline{\mathfrak{M}}$), определяющаяся по вычисленной в предыдущем параграфе восприимчивости: $\overline{\mathfrak{M}} \sim V\mu^{1/2}Hm^{3/2}\beta^2\hbar^{-3}$. Поэтому $\widetilde{\mathfrak{M}}/\overline{\mathfrak{M}} \sim (\mu/\beta H)^{1/2}$ — амплитуда осциллирующей части велика по сравнению с монотонной. Напротив, при $\beta H \ll T$ эта амплитуда экспоненциально убывает (как $\exp(-\pi^2 T/\beta H)$) и становится пренебрежимо малой.

§ 61. Релятивистский вырожденный электронный газ

По мере сжатия газа средняя энергия электронов увеличивается (растет ε_F); когда она становится сравнимой с mc^2, делаются существенными релятивистские эффекты. Мы рассмотрим здесь подробно полностью вырожденный ультрарелятивистский электронный газ, энергия частиц которого велика по сравнению с mc^2. Как известно, в этом случае энергия частицы связана с ее импульсом соотношением

$$\varepsilon = cp. \tag{61.1}$$

Для числа квантовых состояний, а потому и для граничного импульса имеем прежние формулы (57.1), (57.2)). Граничная же энергия (т. е. химический потенциал газа) равна теперь

$$\varepsilon_F = cp_F = (3\pi^2)^{1/3}\hbar c\left(\frac{N}{V}\right)^{1/3}. \tag{61.2}$$

[1]) Эффект осцилляций намагниченности был качественно предсказан *Ландау* (1930). Это явление в металлах называют *эффектом де-Гааза–ван Альвена*.

Полная энергия газа

$$E = \frac{cV}{\pi^2\hbar^3}\int\limits_0^{p_F} p^3 dp = V\frac{cp_F^4}{4\pi^2\hbar^3}$$

или

$$E = \frac{3(3\pi^2)^{1/3}}{4}\hbar cN\Big(\frac{N}{V}\Big)^{1/3}. \tag{61.3}$$

Давление газа можно получить дифференцированием энергии по объему (при постоянной, равной нулю, энтропии). Это дает

$$P = \frac{E}{3V} = \frac{(3\pi^2)^{1/3}}{4}\hbar c\Big(\frac{N}{V}\Big)^{4/3}. \tag{61.4}$$

Давление ультрарелятивистского электронного газа оказывается пропорциональным его плотности в степени 4/3.

Необходимо указать, что соотношение

$$PV = \frac{E}{3} \tag{61.5}$$

имеет место для ультрарелятивистского газа в действительности не только при абсолютном нуле, но и при всех температурах. В этом легко убедиться в точности тем же способом, каким было выведено соотношение (56.8), если только пользоваться для энергии ε выражением $\varepsilon = cp$ вместо $\varepsilon = p^2/2m$. Действительно, при $\varepsilon = cp$ из формулы (53.4) получается

$$\Omega = -\frac{TV}{\pi^2c^3\hbar^3}\int\limits_0^{\infty}\varepsilon^2\ln\Big(1+\exp\frac{\mu-\varepsilon}{T}\Big)d\varepsilon,$$

откуда интегрированием по частям найдем

$$\Omega = -\frac{V}{3\pi^2c^3\hbar^3}\int\limits_0^{\infty}\frac{\varepsilon^3 d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/T}+1} = -\frac{E}{3}. \tag{61.6}$$

Таким образом, для ультрарелятивистского ферми-газа достигается то предельное значение, которое вообще может иметь (при данной E) давление какого-либо макроскопического тела (см. § 27).

Введя переменную интегрирования $\varepsilon/T = z$, напишем

$$\Omega = -\frac{VT^4}{3\pi^2c^3\hbar^3}\int\limits_0^{\infty}\frac{z^3 dz}{e^{z-\mu/T}+1}.$$

Отсюда видно, что

$$\Omega = VT^4 f\left(\frac{\mu}{T}\right). \tag{61.7}$$

Тем же способом, как это было сделано в § 56, найдем отсюда, что при адиабатическом процессе объем, давление и температура ультрарелятивистского ферми-газа связаны соотношениями:

$$PV^{4/3} = \text{const}, \qquad VT^3 = \text{const}, \qquad \frac{T^4}{P} = \text{const}. \tag{61.8}$$

Они совпадают с обычным уравнением адиабаты Пуассона с $\gamma = 4/3$; подчеркнем, однако, что γ отнюдь не является здесь отношением теплоемкостей газа.

З а д а ч и

1. Определить число столкновений со стенкой в ультрарелятивистском полностью вырожденном электронном газе.

Р е ш е н и е. Вычисление производится так же, как в задаче к § 57, причем надо иметь в виду, что скорость электронов $v \approx c$. В результате получается

$$\nu = \frac{c}{4}\frac{N}{V}.$$

2. Определить теплоемкость вырожденного ультрарелятивистского электронного газа.

Р е ш е н и е. Применяя формулу (58.1) к интегралу в (61.6), найдем

$$\Omega = \Omega_0 - \frac{(\mu T)^2}{6(c\hbar)^3}V.$$

Отсюда энтропия

$$S = \frac{\mu^2}{3(c\hbar)^3}VT = N\frac{(3\pi^2)^{2/3}}{3c\hbar}T\left(\frac{V}{N}\right)^{1/3}$$

и теплоемкость

$$C = N\frac{(3\pi^2)^{2/3}}{3c\hbar}\left(\frac{V}{N}\right)^{1/3}T.$$

3. Определить уравнение состояния релятивистского полностью вырожденного электронного газа (энергия электрона связана с импульсом соотношением $\varepsilon^2 = c^2p^2 + m^2c^4$).

Р е ш е н и е. Для числа состояний и граничного импульса имеем прежние формулы (57.1), (57.2), а полная энергия равна

$$E = \frac{Vc}{\pi^2\hbar^3}\int_0^{p_F} p^2\sqrt{m^2c^2 + p^2}\,dp,$$

откуда

$$E = \frac{cV}{8\pi^2\hbar^3}\left\{p_F(2p_F^2 + m^2c^2)\sqrt{p_F^2 + m^2c^2} - (mc)^4\,\mathrm{Arsh}\,\frac{p_F}{mc}\right\}.$$

Для давления $P = -(\partial E/\partial V)_{S=0}$ имеем

$$P = \frac{c}{8\pi^2\hbar^3}\left\{p_F\left(\frac{2}{3}p_F^2 - m^2c^2\right)\sqrt{p_F^2 + m^2c^2} + (mc)^4\,\mathrm{Arsh}\,\frac{p_F}{mc}\right\}.$$

Полученные формулы удобно представить в параметрическом виде, введя в качестве параметра величину

$$\xi = 4\,\mathrm{Arsh}\,\frac{p_F}{mc}.$$

Тогда получим

$$\frac{N}{V} = \left(\frac{mc}{\hbar}\right)^3 \frac{1}{3\pi^2}\,\mathrm{sh}^3\,\frac{\xi}{4},$$

$$P = \frac{m^4c^5}{32\pi^2\hbar^3}\left(\frac{1}{3}\,\mathrm{sh}\,\xi - \frac{8}{3}\,\mathrm{sh}\,\frac{\xi}{2} + \xi\right),$$

$$\frac{E}{V} = \frac{m^4c^5}{32\pi^2\hbar^3}(\mathrm{sh}\,\xi - \xi).$$

Химический потенциал газа μ (включающий в себя энергию покоя частицы) совпадает с предельной энергией $\varepsilon_F = \varepsilon(p_F)$. Он связан с плотностью соотношением

$$\frac{N}{V} = \frac{1}{3\pi^2\hbar^3}\left(\frac{\mu^2}{c^2} - m^2c^2\right)^{3/2}.$$

§ 62. Вырожденный бозе-газ

При низких температурах свойства бозе-газа не имеют ничего общего со свойствами ферми-газа. Это заранее очевидно из того, что у бозе-газа состоянием наименьшей энергии, в котором газ находится при $T = 0$, должно быть состояние с $E = 0$ (все частицы в квантовом состоянии с $\varepsilon = 0$), между тем как ферми-газ при абсолютном нуле обладает отличной от нуля энергией.

Если при заданной плотности N/V газа понижать его температуру, то химический потенциал μ, определяемый уравнением (56.5) (с нижним знаком), будет увеличиваться, т. е. будучи отрицательным, уменьшаться по абсолютной величине. Он достигнет значения $\mu = 0$ при температуре, определяемой равенством

$$\frac{N}{V} = \frac{g(mT)^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3}\int\limits_0^\infty \frac{\sqrt{z}\,dz}{e^z - 1}. \tag{62.1}$$

Входящий сюда интеграл выражается через ζ-функцию (см. примеч. на с. 202; обозначая искомую температуру через T_0, получим

$$T_0 = \frac{3{,}31}{g^{2/3}}\frac{\hbar^2}{m}\left(\frac{N}{V}\right)^{2/3}. \tag{62.2}$$

При $T < T_0$ уравнение (56.5) не имеет отрицательных решений, между тем как в статистике Бозе химический потенциал должен быть отрицательным при всех температурах.

Это кажущееся противоречие связано с тем, что в данных условиях не законен переход от суммирования (в формуле (54.3)) к интегрированию (в формуле (56.5)). Действительно, при этом переходе первый член суммы (с $\varepsilon_k = 0$) умножается на $\sqrt{\varepsilon} = 0$, т. е. выпадает из суммы. Между тем, при понижении температуры частицы должны скапливаться именно в этом состоянии с наименьшей энергией, пока при $T = 0$ туда не попадут все они. Математически это обстоятельство проявляется в том, что в сумме (54.3) при переходе к пределу $\mu \to 0$ сумма всех членов ряда, за исключением первого, стремится к конечному пределу (определяемому интегралом (56.5)), а первый член (с $\varepsilon_k = 0$) стремится к бесконечности. Устремляя μ не к нулю, а к некоторому малому конечному значению, можно, следовательно, придать указанному первому члену суммы требуемое конечное значение.

Поэтому в действительности при $T < T_0$ дело будет обстоять следующим образом. Частицы с энергией $\varepsilon > 0$ распределены по формуле (56.4) с $\mu = 0$:

$$dN_\varepsilon = \frac{gm^{3/2}V}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3}\frac{\sqrt{\varepsilon}\,d\varepsilon}{e^{\varepsilon/T}-1}. \tag{62.3}$$

Полное число частиц с энергиями $\varepsilon > 0$ будет, следовательно, равно

$$N_{\varepsilon>0} = \int dN_\varepsilon = \frac{gV(mT)^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3}\int\limits_0^\infty \frac{\sqrt{z}\,dz}{e^z-1} = N\Big(\frac{T}{T_0}\Big)^{3/2}.$$

Остальные

$$N_{\varepsilon=0} = N[1-(T/T_0)^{3/2}] \tag{62.4}$$

частиц находятся в низшем состоянии, т. е. имеют энергию $\varepsilon = 0$[1]). Энергия газа при $T < T_0$ определяется, конечно, только теми частицами, которые имеют $\varepsilon > 0$; полагая в (56.7) $\mu = 0$, имеем

$$E = \frac{gV(mT)^{3/2}T}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3}\int\limits_0^\infty \frac{z^{3/2}dz}{e^z-1}.$$

Этот интеграл приводится к $\zeta(5/2)$ (см. примеч. на с. 202) и получается

$$E = 0{,}770NT\Big(\frac{T}{T_0}\Big)^{3/2} = 0{,}128g\frac{m^{3/2}T^{5/2}}{\hbar^3}V. \tag{62.5}$$

[1]) Явление накапливания частиц в состоянии с $\varepsilon = 0$ называют *конденсацией Бозе–Эйнштейна*. Подчеркнем, что речь может при этом идти разве что о «конденсации в импульсном пространстве», никакой реальной конденсации в газе, конечно, не происходит.

Отсюда теплоемкость

$$C_v = \frac{5E}{2T}, \tag{62.6}$$

т. е. теплоемкость пропорциональна $T^{3/2}$. Интегрируя теплоемкость, находим энтропию:

$$S = \frac{5E}{3T} \tag{62.7}$$

и свободную энергию $F = E - TS$:

$$F = -\frac{2}{3}E. \tag{62.8}$$

Последний результат вполне естествен, так как при $\mu = 0$

$$F = \Phi - PV = N\mu + \Omega = \Omega.$$

Для давления $P = -(\partial F/\partial V)_T$ имеем

$$P = 0{,}0851g\frac{m^{3/2}T^{5/2}}{\hbar^3}. \tag{62.9}$$

Мы видим, что при $T < T_0$ давление пропорционально $T^{5/2}$ и не зависит вовсе от объема. Это обстоятельство — естественное следствие того, что частицы, находящиеся в состоянии с $\varepsilon = 0$, не обладая импульсом, не дают никакого вклада в давление.

В самой точке $T = T_0$ все перечисленные термодинамические величины непрерывны. Можно, однако, показать, что производная от теплоемкости по температуре испытывает в этой точке скачок (см. задачу к этому параграфу). Кривая самой теплоемкости как функции от температуры имеет в точке $T = T_0$ излом, причем в этой точке теплоемкость максимальна $\left(\text{и составляет } 1{,}28 \cdot \frac{3}{2}N\right)$ [1]).

Задача

Определить скачок производной $(\partial C_v/\partial T)_V$ в точке $T = T_0$.

Решение. Для решения задачи надо определить энергию газа при малых положительных $T - T_0$. Переписываем равенство (56.5) тождественно в виде

$$N = N_0(T) + \frac{gVm^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3}\int\limits_0^\infty \left[\frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/T}-1} - \frac{1}{e^{\varepsilon/T}-1}\right]\sqrt{\varepsilon}\,d\varepsilon,$$

[1]) Подчеркнем, однако, что такое поведение теплоемкости — результат именно полного пренебрежения взаимодействием частиц газа; при введении уже хотя бы слабого взаимодействия переход становится переходом второго рода. (Такие переходы обсуждаются ниже, в гл. XIV.)

где функция $N_0(T)$ определяется равенством (62.1). Разлагаем подынтегральное выражение, имея в виду, что μ мало вблизи точки $T = T_0$, а поэтому в интеграле существенна область малых ε, и находим, что стоящий здесь интеграл равен

$$T\mu \int_0^\infty \frac{d\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon}(\varepsilon + |\mu|)} = -\pi T\sqrt{|\mu|}. \tag{1}$$

Подставляя это значение и выражая затем μ через $N - N_0$, получим

$$-\mu = \frac{2\pi^2\hbar^6}{g^2m^3}\left(\frac{N_0 - N}{TV}\right)^2.$$

С той же точностью пишем теперь:

$$\frac{\partial E}{\partial \mu} = -\frac{3}{2}\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = \frac{3}{2}N \approx \frac{3}{2}N_0,$$

откуда

$$E = E_0 + \frac{3}{2}N_0\mu = E_0 - \frac{3\pi^2\hbar^6}{g^2m^3}N_0\left(\frac{N_0 - N}{TV}\right)^2,$$

где $E_0 = E_0(T)$ — энергия при $\mu = 0$, т. е. функция (62.5). Вторая производная от второго члена по температуре даст, очевидно, искомый скачок производной теплоемкости. Произведя вычисления, найдем

$$\Delta\left(\frac{\partial C_v}{\partial T}\right)_V = -\frac{6\pi^2\hbar^6}{g^2m^3V^2}\left[N_0\left(\frac{1}{T}\frac{\partial N_0}{\partial T}\right)^2\right]_{T=T_0} = -3{,}66\frac{N}{T_0}. \tag{2}$$

Значение производной $(\partial C_v/\partial T)_V$ при $T = T_0 - 0$ есть, согласно (62.5), $+2{,}89N/T_0$, а при $T = T_0 + 0$ оно равно, следовательно, $-0{,}77N/T_0$.

§ 63. Черное излучение

Важнейшим объектом применения статистики Бозе является электромагнитное излучение, находящееся в тепловом равновесии, — так называемое *черное излучение*.

Черное излучение можно рассматривать как газ, состоящий из фотонов. Линейность уравнений электродинамики отражает тот факт, чти фотоны не взаимодействуют друг с другом (принцип суперпозиции для электромагнитного поля), так что фотонный газ можно считать идеальным. В силу целочисленности момента импульса фотонов этот газ подчиняется статистике Бозе.

Если излучение находится не в вакууме, а в материальной среде, то условие идеальности фотонного газа требует также и малости взаимодействия излучения с веществом. Это условие выполняется в газах (во всем спектре излучения, за исключением лишь частот, близких к линиям поглощения вещества); при большой же плотности вещества оно может соблюдаться лишь при очень высоких температурах.

Следует иметь в виду, что наличие хотя бы небольшого количества вещества вообще необходимо для самой возможности установления теплового равновесия в излучении, поскольку взаимодействие между самими фотонами можно считать полностью отсутствующим [1]).

Механизм, обеспечивающий установление равновесия, заключается при этом в поглощении и испускании фотонов веществом. Это обстоятельство приводит к существенной специфической особенности фотонного газа: число частиц N в нем является переменной величиной, а не заданной постоянной, как в обычном газе. Поэтому N должно само определиться из условий теплового равновесия. Потребовав минимальности свободной энергии газа (при заданных T и V), получим в качестве одного из необходимых условий $\partial F/\partial N = 0$. Но поскольку $(\partial F/\partial N)_{T,V} = \mu$, то мы находим, что химический потенциал газа фотонов равен нулю:

$$\mu = 0. \tag{63.1}$$

Распределение фотонов по различным квантовым состояниям с определенными значениями импульса $\hbar\mathbf{k}$ и энергиями $\varepsilon = \hbar\omega = \hbar ck$ (и определенными поляризациями) дается, следовательно, формулой (54.2) с $\mu = 0$:

$$\overline{n}_{\mathbf{k}} = \frac{1}{e^{\hbar\omega/T} - 1}. \tag{63.2}$$

Это — так называемое *распределение Планка.*

Считая объем достаточно большим, перейдем обычным образом (см. II, § 52) от дискретного к непрерывному распределению собственных частот излучения. Число колебаний с компонентами волнового вектора $\mathbf{k}$ в интервалах $d^3k = dk_x dk_y dk_z$ равно $Vd^3k/(2\pi)^3$, а число колебаний с абсолютной величиной волнового вектора в интервале dk есть соответственно

$$\frac{V}{(2\pi)^3} \cdot 4\pi k^2 dk.$$

Вводя частоту $\omega = ck$ и умножая на 2 (два независимых направления поляризации колебаний), получим число квантовых состояний фотонов с частотами в интервале между ω и $\omega + d\omega$:

$$\frac{V\omega^2 d\omega}{\pi^2 c^3}. \tag{63.3}$$

[1]) Отвлекаясь от совершенно ничтожного взаимодействия (рассеяние света на свете), связанного с возможностью возникновения виртуальных электронно-позитронных пар (см. IV, § 127).

Умножив распределение (63.2) на эту величину, найдем число фотонов в данном интервале частот:

$$dN_\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3}\frac{\omega^2 d\omega}{e^{\hbar\omega/T}-1}, \tag{63.4}$$

а умножив еще на $\hbar\omega$, получим энергию излучения, заключенную в этом участке спектра:

$$dE_\omega = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3}\frac{\omega^3 d\omega}{e^{\hbar\omega/T}-1}. \tag{63.5}$$

Эта формула для спектрального распределения энергии черного излучения называется *формулой Планка*[1]). Будучи выражена через длины волн $\lambda = 2\pi c/\omega$, она имеет вид

$$dE_\lambda = \frac{16\pi^2 c\hbar V}{\lambda^5}\frac{d\lambda}{e^{2\pi\hbar c/T\lambda}-1}. \tag{63.6}$$

При малых частотах ($\hbar\omega \ll T$) формула (63.5) дает *формулу Рэлея–Джинса*:

$$dE_\omega = V\frac{T}{\pi^2 c^3}\omega^2 d\omega. \tag{63.7}$$

Обратим внимание на то, что она не содержит квантовой постоянной $\hbar$ и может быть получена умножением числа собственных колебаний (63.3) на T; в этом смысле она соответствует классической статистике, в которой на каждую колебательную степень свободы должна приходиться энергия T (закон равнораспределения, § 44).

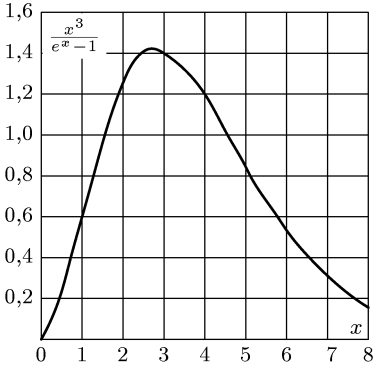


Рис. 7

В обратном предельном случае больших частот ($\hbar\omega \gg T$) формула (63.5) дает

$$dE_\omega = V\frac{\hbar}{\pi^2 c^3}\omega^3 e^{-\hbar\omega/T}d\omega \tag{63.8}$$

(*формула Вина*).

На рис. 7 изображен график функции $x^3/(e^x-1)$, отвечающей распределению (63.5).

[1]) Открытие этого закона Планком (*M. Planck*) в 1900 г. положило начало созданию квантовой теории.

Плотность спектрального распределения энергии черного излучения по частотам $dE_\omega/d\omega$ имеет максимум при частоте $\omega = \omega_m$, определяющейся равенством

$$\frac{\hbar\omega_m}{T} = 2{,}822. \tag{63.9}$$

Таким образом, при повышении температуры положение максимума распределения смещается в сторону больших частот пропорционально T (*закон смещения*) [1]).

Вычислим термодинамические величины черного излучения. При $\mu = 0$ свободная энергия F совпадает с Ω (так как $F = \Phi - PV = N\mu + \Omega$). Согласно формуле (54.4), в которой полагаем $\mu = 0$ и переходим обычным образом (с помощью (63.3)) от суммирования к интегрированию, получаем

$$F = T\frac{V}{\pi^2 c^3}\int\limits_0^\infty \omega^2 \ln(1 - e^{-\hbar\omega/T})d\omega. \tag{63.10}$$

Вводя переменную интегрирования $x = \hbar\omega/T$ и интегрируя по частям, получим

$$F = -V\frac{T^4}{3\pi^2\hbar^3 c^3}\int\limits_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1}.$$

Стоящий здесь интеграл равен $\pi^4/15$ (см. примеч. на с. 202). Таким образом,

$$F = -V\frac{\pi^2 T^4}{45(\hbar c)^3} = -\frac{4\sigma}{3c}VT^4. \tag{63.11}$$

Если T измеряется в градусах, то коэффициент σ (*постоянная Стефана–Больцмана*) равен

$$\sigma = \frac{\pi^2 k^4}{60\hbar^3 c^2} = 5{,}67\cdot 10^{-5}\,\frac{\text{г}}{\text{с}^3\cdot\text{град}^4}. \tag{63.12}$$

Энтропия

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = \frac{16\sigma}{3c}VT^3. \tag{63.13}$$

[1]) Плотность распределения по длинам волн $dE_\lambda/d\lambda$ тоже имеет максимум, но при ином значении аналогичного отношения:

$$2\pi\hbar c/T\lambda_m = 4{,}965.$$

Таким образом, точка максимума (λ_m) распределения по длинам волн смещается обратно пропорционально температуре.

Она пропорциональна кубу температуры. Полная энергия излучения $E = F + TS$ равна

$$E = \frac{4\sigma}{c} VT^4 = -3F. \tag{63.14}$$

Это выражение можно было бы, разумеется, получить и непосредственным интегрированием распределения (63.5). Таким образом, полная энергия черного излучения пропорциональна четвертой степени температуры (*закон Больцмана*).

Для теплоемкости излучения имеем

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \frac{16\sigma}{c} T^3 V. \tag{63.15}$$

Наконец, давление

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \frac{4\sigma}{3c} T^4, \tag{63.16}$$

$$PV = \frac{E}{3}. \tag{63.17}$$

Как и следовало, для газа фотонов получается то же предельное выражение для давления, что и у ультрарелятивистского электронного газа (§ 61); соотношение (63.17) является непосредственным следствием линейной зависимости ($\varepsilon = cp$) между энергией и импульсом частицы.

Полное число фотонов в черном излучении есть

$$N = \frac{V}{\pi^2 c^3} \int\limits_0^\infty \frac{\omega^2 d\omega}{e^{\hbar\omega/T} - 1} = \frac{VT^3}{\pi^2 c^3 \hbar^3} \int\limits_0^\infty \frac{x^2 dx}{e^x - 1}.$$

Стоящий здесь интеграл выражается через $\zeta(3)$ (см. примеч. на с. 202). Таким образом,

$$N = \frac{2\zeta(3)}{\pi^2} \left(\frac{T}{\hbar c}\right)^3 V = 0{,}244 \left(\frac{T}{\hbar c}\right)^3 V. \tag{63.18}$$

При адиабатическом расширении (или сжатии) газа фотонов объем и температура связаны друг с другом соотношением $VT^3 = \text{const}$. В силу (63.16) давление и объем связаны при этом отношением $PV^{4/3} = \text{const}$. Сравнивая с (61.8), мы видим, что уравнение адиабаты газа фотонов совпадает (как и следовало ожидать) с адиабатой ультрарелятивистского газа.

Рассмотрим какое-либо тело, находящееся в тепловом равновесии с окружающим его черным излучением. Тело непрерывно отражает и поглощает падающие на него фотоны и в то же время само излучает новые, причем в равновесии все эти процессы

взаимно компенсируются таким образом, чтобы распределение фотонов по частотам и направлениям оставалось в среднем неизменным.

Благодаря полной изотропии черного излучения из каждого элемента его объема исходит равномерно во все стороны поток энергии. Введем обозначение

$$e_0(\omega) = \frac{1}{4\pi V}\frac{dE_\omega}{d\omega} = \frac{\hbar\omega^3}{4\pi^3 c^3 (e^{\hbar\omega/T} - 1)} \tag{63.19}$$

для спектральной плотности черного излучения, отнесенной к единице объема и единичному интервалу телесных углов. Тогда плотность потока энергии с частотами в интервале $d\omega$, исходящего из каждой точки в элемент телесного угла do, будет

$$ce_0(\omega) do\, d\omega.$$

Поэтому энергия излучения (с частотами в $d\omega$), падающего в единицу времени на единицу площади поверхности тела под углом θ к ее нормали, есть

$$ce_0(\omega)\cos\theta do\, d\omega, \qquad do = 2\pi \sin\theta d\theta.$$

Обозначим через $A(\omega, \theta)$ *поглощательную способность* тела как функцию частоты излучения и направления падения; эта величина определяется как доля падающей на поверхность тела энергии излучения данного интервала частоты, поглощаемая этим телом, причем в эту долю не включается излучение, прошедшее насквозь через тело, если таковое имеется. Тогда количество поглощенного (в 1 с на 1 см^2 поверхности) излучения будет

$$ce_0(\omega)A(\omega, \theta)\cos\theta do\, d\omega. \tag{63.20}$$

Предположим, что тело не рассеивает излучения и не флуоресцирует, т. е. отражение происходит без изменения угла θ и частоты. Кроме того, будем считать, что излучение не проходит сквозь тело; иначе говоря, все неотраженное излучение полностью поглощается. Тогда количество излучения (63.20) должно компенсироваться излучением, испускаемым самим телом в тех же направлениях и с теми же частотами. Обозначив интенсивность испускания (с 1 см^2 поверхности) через $J(\omega, \theta)d\omega\, do$ и приравнивая ее поглощаемой энергии, получим следующее соотношение:

$$J(\omega, \theta)_0(\omega)A(\omega, \theta)\cos\theta. \tag{63.21}$$

Функции $J(\omega, \theta)$ и $A(\omega, \theta)$, разумеется, различны для разных тел. Мы видим, однако, что их отношение оказывается не

зависящей от свойств тела универсальной функцией частоты и направления:

$$\frac{J(\omega,\theta)}{A(\omega,\theta)}_0(\omega)\cos\theta,$$

определяющейся распределением энергии в спектре черного излучения (при температуре, равной температуре тела); это утверждение составляет содержание так называемого *закона Кирхгофа*.

Если тело рассеивает свет, то закон Кирхгофа может быть сформулирован лишь более ограниченным образом. Поскольку отражение в этом случае происходит с изменением угла θ, то, исходя из условия равновесия, можно требовать лишь равенства поглощаемого со всех сторон излучения (данной частоты) полному испусканию телом во все стороны:

$$\int J(\omega,\theta)do_0(\omega)\int A(\omega,\theta)\cos\theta do. \tag{63.22}$$

Угол θ меняется, вообще говоря, и в том случае, когда излучение может проходить насквозь через тело (благодаря преломлению при входе в тело и при выходе из него). В этом случае соотношение (63.22) должно еще быть проинтегрировано по всей поверхности тела; функции $A(\omega,\theta)$ и $J(\omega,\theta)$ зависят при этом не только от вещества тела, но и от его формы и точки поверхности.

Наконец, при наличии рассеяния, сопровождающегося изменением частоты (*флуоресценция*), закон Кирхгофа имеет место лишь для полных интегралов как по направлениям, так и по частотам излучения:

$$\iint J(\omega,\theta)do\,d\omega = c\iint e_0(\omega)A(\omega,\theta)\cos\theta do\,d\omega. \tag{63.23}$$

Тело, полностью поглощающее все падающее на него излучение, называется *абсолютно черным*[1]). Для такого тела по определению $A(\omega,\theta)=1$, и его испускательная способность полностью определяется функцией

$$J_0(\omega,\theta)_0(\omega)\cos\theta, \tag{63.24}$$

[1]) Такое тело может быть осуществлено в виде полости с хорошо поглощающими внутренними стенками, снабженной маленьким отверстием. Всякий луч, падающий извне в это отверстие, мог бы снова попасть в него и выйти наружу, лишь претерпев многократное отражение от стенок полости. Поэтому при достаточно малых размерах отверстия полость будет поглощать практически все падающее на отверстие излучение, и таким образом отверстие будет представлять собой абсолютно черное тело.

одинаковой для всех абсолютно черных тел. Отметим, что интенсивность испускания абсолютно черного тела весьма просто зависит от направления — она пропорциональна косинусу угла с нормалью к поверхности тела. Полная интенсивность испускания абсолютно черного тела J_0 получается интегрированием (63.24) по всем частотам и всем телесным углам в полусфере:

$$J_0 = c\int\limits_0^\infty e_0(\omega)d\omega \cdot \int\limits_0^{\pi/2} 2\pi\cos\theta\sin\theta d\theta = \frac{cE}{4V},$$

где E определяется формулой (63.14). Таким образом,

$$J_0 = \sigma T^4, \tag{63.25}$$

т. е. полная интенсивность испускания абсолютно черного тела пропорциональна четвертой степени его температуры.

Наконец, рассмотрим излучение, не находящееся в тепловом равновесии, причем неравновесным может быть как спектральное распределение излучения, так и его распределение по направлениям. Пусть $e(\omega,\mathbf{n})d\omega\,do$ есть пространственная плотность этого излучения в спектральном интервале $d\omega$ и с направлениями $\mathbf{n}$ волнового вектора в элементе телесного угла do. Можно ввести понятие о температуре излучения в каждом отдельном небольшом интервале частот и направлений как о температуре, при которой плотность $e(\omega,\mathbf{n})$ равна значению, даваемому формулой Планка, т. е.

$$e(\omega,\mathbf{n}) = e_0(\omega).$$

Обозначив эту температуру как $T_{\omega\mathbf{n}}$, будем иметь

$$T_{\omega\mathbf{n}} = \frac{\hbar\omega}{\ln\left[1+\dfrac{\hbar\omega^3}{4\pi^3c^3}\dfrac{1}{e(\omega,\mathbf{n})}\right]}. \tag{63.26}$$

Представим себе абсолютно черное тело, излучающее в окружающее (пустое) пространство. Излучение свободно распространяется вдоль прямолинейных лучей и вне тела уже не будет находиться в тепловом равновесии, — оно отнюдь не будет изотропным по всем направлениям, каковым должно быть равновесное излучение. Поскольку фотоны распространяются в пустоте, не взаимодействуя друг с другом, мы имеем основания для строгого применения теоремы Лиувилля к функции распределения фотонов в их фазовом пространстве, т. е. по координатам и компонентам волнового вектора[1]). Согласс-

[1]) Рассматривая предельный случай геометрической оптики, мы можем говорить о координатах фотона.

но этой теореме функция распределения остается постоянной вдоль фазовых траекторий. Но функция распределения совпадает, с точностью до зависящего от частоты множителя, с пространственной плотностью излучения $e(\omega, \mathbf{n}, \mathbf{r})$ данной частоты и направления. Поскольку частота излучения тоже не меняется при его распространении, мы можем сформулировать следующий важный результат: во всяком элементе телесного угла, в котором (из данной точки пространства) распространяется излучение, плотность излучения $e(\omega, \mathbf{n}, \mathbf{r})$ будет равна плотности, которую оно имело внутри испускающего его черного тела, т. е. плотности $e_0(\omega)$ черного излучения. В то время, однако, как в равновесном излучении такая плотность существует для всех направлений, здесь она будет иметь место лишь для некоторого избранного интервала направлений.

Определяя температуру неравновесного излучения согласно (63.26), мы можем выразить этот результат иначе, сказав, что температура $T_{\omega\mathbf{n}}$ будет равна температуре T излучающего черного тела для всех направлений, в которых (в каждой данной точке пространства) вообще имеется распространяющееся излучение. Если же определять температуру излучения по усредненной по всем направлениям плотности, то она окажется, разумеется, ниже температуры черного тела.

Все эти следствия теоремы Лиувилля полностью сохраняют свою силу и в случае наличия отражающих зеркал и преломляющих линз — при соблюдении, конечно, условий применимости геометрической оптики. С помощью линз или зеркал можно сфокусировать излучение, т. е. увеличить диапазон направлений, по которым идут лучи (в данную точку пространства). Тем самым можно повысить среднюю температуру излучения в этой точке; однако, как это вытекает из сказанного выше, никоим образом нельзя сделать ее выше температуры черного тела, из которого это излучение было испущено.

ГЛАВА VI

ТВЕРДЫЕ ТЕЛА

§ 64. Твердые тела при низких температурах

Другим объектом, к которому могут быть с успехом применены статистические методы вычисления термодинамических величин, являются твердые тела. Характерная особенность этих тел заключается в том, что атомы в них совершают лишь малые колебания около некоторых положений равновесия — узлов кристаллической решетки. Взаимное расположение узлов, соответствующее тепловому равновесию тела, является избранным, т. е. выделенным из всех других возможных распределений, а следовательно, правильным. Другими словами, в тепловом равновесии твердое тело должно быть *кристаллическим*.

Согласно классической механике при абсолютном нуле атомы неподвижны, а потенциальная энергия их взаимодействия должна быть в равновесии минимальна. Поэтому при достаточно низких температурах атомы должны во всяком случае совершать лишь малые колебания, т. е. все тела должны быть твердыми. В действительности, однако, квантовые эффекты могут обусловить исключения из этого правила. Таковым является жидкий гелий — единственное вещество, которое остается жидким при абсолютном нуле (при не слишком больших давлениях); все другие вещества затвердевают значительно раньше, чем становятся существенными квантовые эффекты в них[1]).

Для того чтобы тело было твердым, его температура должна быть во всяком случае мала по сравнению с энергией взаимодействия атомов (фактически при более высоких температурах все твердые тела плавятся или разлагаются). С этим и связан тот факт, что колебания атомов твердого тела вокруг их положений равновесия всегда малы.

Наряду с кристаллами в природе существуют также и *аморфные* твердые тела, в которых атомы колеблются вокруг хаотически расположенных точек. С термодинамической точки

[1]) Квантовые эффекты становятся существенными, когда де-бройлевская длина волны, соответствующая тепловому движению атомов, становится сравнимой с межатомными расстояниями. В жидком гелии это наступает при 2–3 К.

зрения такие тела метастабильны и с течением времени должны были бы закристаллизоваться. Фактически, однако, времена релаксации столь велики, что аморфные тела практически неограниченно долгое время ведут себя как устойчивые. Все нижеследующие вычисления в равной степени относятся как к кристаллическим, так и к аморфным телам. Разница заключается лишь в том, что к аморфным телам, в силу их неравновесности, неприменима теорема Нернста, и при $T \to 0$ их энтропия стремится к отличному от нуля значению. Поэтому для аморфных тел к полученной ниже формуле (64.7) для энтропии должна была бы быть прибавлена некоторая постоянная S_0 (а к свободной энергии — соответствующий член TS_0); эту малосущественную постоянную, не отражающуюся, в частности, на теплоемкости тела, мы будем опускать.

Остаточная энтропия, не исчезающая при $T \to 0$, может наблюдаться и у кристаллических твердых тел в связи с явлением так называемого *упорядочения* кристаллов. Если число узлов кристаллической решетки, в которых могут находиться атомы данного рода, совпадает с числом этих атомов, то около каждого узла находится по атому; другими словами, вероятность нахождения вблизи каждого из узлов какого-либо атома (данного рода) равна единице. Такие кристаллы называют *вполне упорядоченными*. Существуют, однако, кристаллы, в которых атомы могут находиться не только на «своих» местах (которые они занимают при полном упорядочении), но и на некоторых «чужих» местах. В таком случае число мест, на которых может оказаться атом данного рода, превышает число этих атомов; при этом, очевидно, вероятность нахождения атомов данного рода как в старых, так и в новых узлах будет отлична от единицы.

Так, твердая окись углерода представляет собой молекулярный кристалл, в котором молекула CO может иметь две противоположные ориентации, получающиеся друг из друга путем взаимной перестановки атомов C и O; число мест, на которых могут находиться атомы C (или O), в этом случае вдвое больше числа этих атомов.

В состоянии полного термодинамического равновесия при абсолютном нуле температуры всякий кристалл должен быть крайне упорядоченным, и атомы каждого рода должны занимать вполне определенные места[1]). Однако благодаря медленности процессов перестройки решетки — в особенности при

[1]) Строго говоря, это утверждение тоже справедливо лишь при пренебрежении квантовыми эффектами. Последние могут стать существенными (при $T = 0$), если амплитуда нулевых колебаний атомов в решетке сравнима с межатомными расстояниями. В таком «квантовом кристалле» возможна, в принципе, ситуация, когда в его основном состоянии (состояние при $T = 0$)

низких температурах — кристалл, не вполне упорядоченный при высокой температуре, может фактически остаться таковым и при очень низких температурах. Такое «замерзание» неупорядоченности приводит к появлению в энтропии кристалла постоянного остаточного члена. Так, в приведенном выше примере кристалла CO, если молекулы CO занимают с равной вероятностью обе ориентации, остаточная энтропия будет равна $S_0 = \ln 2$.

Пусть N — число элементарных ячеек в кристаллической решетке, ν — число атомов в одной ячейке. Тогда полное число атомов есть $N\nu$. Из общего числа $3N\nu$ степеней свободы три соответствуют поступательному и три вращательному движению тела как целого. Поэтому число колебательных степеней свободы есть $3N\nu - 6$; однако в силу того, что величина $3N\nu$ огромна, можно, конечно, пренебречь числом 6 и считать число колебательных степеней свободы равным просто $3N\nu$.

Подчеркнем, что при рассмотрении твердых тел мы не будем здесь вовсе учитывать «внутренние» (электронные) степени свободы атомов. Поэтому если эти степени свободы существенны (как это может иметь место, например, у металлов), то все нижеследующие формулы будут относиться лишь к той (как говорят, *решеточной*) части термодинамических величин твердого тела, которая связана с колебаниями атомов. Для получения полных значений этих величин к решеточной части должна была бы быть прибавлена электронная часть.

С механической точки зрения систему с $3N\nu$ колебательными степенями свободы можно рассматривать как совокупность $3N\nu$ независимых осцилляторов, каждый из которых соответствует отдельному нормальному колебанию. Термодинамические величины, связанные с одной колебательной степенью свободы, были уже вычислены в § 49. На основании этих формул мы можем непосредственно написать свободную энергию твердого тела в виде [1])

$$F = N\varepsilon_0 + T\sum_\alpha \ln(1 - e^{-\hbar\omega_\alpha/T}). \tag{64.1}$$

число узлов превышает число атомов. Имеющиеся, таким образом, в решетке «нулевые» дефекты (свободные вакансии), однако, не локализованы в каких-либо определенных узлах (как это было бы в классическом кристалле), а представляют собой коллективное свойство решетки, не нарушающее ее строгую периодичность. См. *Андреев А. Ф., Лифшиц И. М.*//ЖЭТФ. — 1969. — Т. 56. — С. 2057.

[1]) Квантование колебаний впервые было привлечено для вычисление термодинамических величин твердого тела Эйнштейном (*A. Einstein*, 1907).

Суммирование производится по всем $3N\nu$ нормальным колебаниям, которые нумеруются индексом α[1]). К сумме по колебаниям добавлен член $N\varepsilon_0$, представляющий собой энергию всех атомов тела в положениях равновесия (точнее — в состоянии нулевых колебаний); этот член зависит от плотности, но не от температуры тела: $\varepsilon_0 = \varepsilon_0(N/V)$.

Рассмотрим предельный случай низких температур. При малых T в сумме по α играют роль лишь члены с малыми частотами: $\hbar\omega_\alpha \sim T$. Но колебания малых частот представляют собой не что иное, как обычные *звуковые волны*. Длина звуковой волны связана с частотой посредством $\lambda \sim u/\omega$, где u — скорость звука. В звуковых волнах длина волны велика по сравнению с постоянной решетки a ($\lambda \gg a$); это значит, что $\omega \ll u/a$. Другими словами, колебания можно рассматривать как звуковые волны при температурах

$$T \ll \frac{\hbar u}{a}. \tag{64.2}$$

Предположим, что тело изотропно (аморфное твердое тело). Как известно (см. VII, § 22), в изотропном твердом теле возможно распространение продольных звуковых волн (скорость которых обозначим через u_l) и поперечных волн с двумя независимыми направлениями поляризации (и одинаковой скоростью распросранения u_t). Частота этих волн связана с абсолютной величиной волнового вектора $\mathbf{k}$ линейным соотношением $\omega = u_l k$ или $\omega = u_t k$.

Число собственных колебаний в спектре звуковых волн с абсолютной величиной волнового вектора в интервале dk и с данной поляризацией есть

$$V\frac{4\pi k^2 dk}{(2\pi)^3},$$

где V — объем тела. Полагая для одной из трех независимых поляризаций $k = \omega/u_l$ и для двух других $k = \omega/u_t$, найдем, что всего в интервале $d\omega$ имеется следующее число колебаний:

$$V\frac{\omega^2 d\omega}{2\pi^2}\left(\frac{1}{u_l^3} + \frac{2}{u_t^3}\right). \tag{64.3}$$

Введем некоторую среднюю скорость звука $\overline{u}$ согласно определению

$$\frac{3}{\overline{u}^3} = \frac{2}{u_t^3} + \frac{1}{u_l^3}.$$

[1]) Интегральное представление этой формулы — см. (71.7).

Тогда выражение (64.3) запишется в виде

$$V\frac{3\omega^2 d\omega}{2\pi^2\overline{u}^3}. \tag{64.4}$$

В таком виде оно применимо не только к изотропным телам, но и к кристаллам, причем под $\overline{u}=\overline{u}(V/N)$ надо понимать определенным образом усредненную скорость распространения звука в кристалле. Определение закона усреднения требует решения задачи теории упругости о распространении звука в кристалле данной симметрии[1]).

С помощью выражения (64.4) совершаем в (64.1) переход от суммирования к интегрированию и получаем

$$F=N\varepsilon_0+T\frac{3V}{2\pi^2\overline{u}^3}\int\limits_0^\infty \ln(1-e^{-\hbar\omega/T})\omega^2 d\omega \tag{64.5}$$

(вследствие быстрой сходимости интеграла при малых T интегрирование можно производить в пределах от 0 до ∞). Это выражение (отвлекаясь от члена $N\varepsilon_0$) отличается от формулы (63.10) для свободной энергии черного излучения лишь заменой скорости света c на скорость звука $\overline{u}$ и лишним множителем $3/2$. Такая аналогия здесь вполне естественна. Действительно, частота звуковых колебаний связана с их волновым вектором таким же линейным соотношением, какое справедливо для фотонов. Целые же числа v_α в уровнях энергии $\sum v_\alpha\hbar\omega_\alpha$ системы звуковых осцилляторов можно рассматривать как числа заполнения различных квантовых состояний с энергиями $\varepsilon_\alpha=\hbar\omega_\alpha$, причем значения этих чисел произвольны (как в статистике Бозе). Появление лишнего множителя $3/2$ в (64.5) связано с тем, что звуковые колебания обладают тремя возможными направлениями поляризации вместо двух у фотонов.

Таким образом, мы можем, не производя заново вычислений, воспользоваться выражением (63.11), полученным в § 63 для свободной энергии черного излучения, заменив в нем c на $\overline{u}$ и умножив его на $3/2$. Свободная энергия твердого тела равна, следовательно,

$$F=N\varepsilon_0-V\frac{\pi^2T^4}{30(\hbar\overline{u})^3}. \tag{64.6}$$

Энтропия тела

$$S=V\frac{2\pi^2T^3}{15(\hbar\overline{u})^3}, \tag{64.7}$$

[1]) Напомним, что в анизотропной среде существует, вообще говоря, три различные ветви спектра звуковых волн, в каждой из которых скорость распространения является функцией направления (см. VII, § 23).

его энергия

$$E = N\varepsilon_0 + V\frac{\pi^2 T^4}{10(\hbar\overline{u})^3}, \tag{64.8}$$

а теплоемкость

$$C = \frac{2\pi^2}{5(\hbar\overline{u})^3}T^3 V. \tag{64.9}$$

Таким образом, теплоемкость твердого тела при низких температурах пропорциональна кубу температуры (*P. Debye*, 1912)[1]. Мы пишем теплоемкость просто как C (не различая C_v и C_p), поскольку при низких температурах разность $C_p - C_v$ есть величина более высокого порядка малости, чем сама теплоемкость (см. § 23; в данном случае $S \propto T^3$, и потому $C_p - C_v \propto T^7$).

Для твердых тел с простой кристаллической решеткой (элементы и простые соединения) закон T^3 для теплоемкости фактически начинает выполняться при температурах порядка десятков градусов. Для тел же со сложной решеткой можно ожидать удовлетворительного соблюдения этого закона лишь при значительно более низких температурах.

§ 65. Твердые тела при высоких температурах

Обратимся теперь к обратному предельному случаю высоких температур (по порядку величины $T \gg \hbar u/a$, a — постоянная решетки). В этом случае можно положить

$$1 - e^{-\hbar\omega_\alpha/T} \approx \frac{\hbar\omega_\alpha}{T} - \frac{(\hbar\omega_\alpha)^2}{2T^2}, \quad \ln(1 - e^{-\hbar\omega_\alpha/T}) \approx \ln\frac{\hbar\omega_\alpha}{T} - \frac{\hbar\omega}{2T},$$

и формула (64.1) приобретает вид

$$F = N\varepsilon_0' + T\sum_\alpha \ln\frac{\hbar\omega_\alpha}{T}, \quad \varepsilon_0' = \varepsilon_0 - \sum_\alpha \frac{1}{2}\hbar\omega_\alpha. \tag{65.1}$$

В сумме по α всего $3N\nu$ слагаемых; вводим «среднюю геометрическую» частоту $\overline{\omega}$ согласно определению

$$\ln\overline{\omega} = \frac{1}{3N\nu}\sum_\alpha \ln\omega_\alpha. \tag{65.2}$$

[1]) Напомним, что при наличии «электронных степеней свободы» эти формулы определяют лишь решеточную часть термодинамических величин. Впрочем, даже при наличии электронной части (у металлов) последняя начинает сказываться, например, в теплоемкости лишь при температурах в несколько градусов Кельвина.

Тогда для свободной энергии твердого тела получим формулу

$$F = N\varepsilon_0' - 3N\nu T \ln T + 3N\nu T \ln \hbar\overline{\omega}. \tag{65.3}$$

Средняя частота $\overline{\omega}$, как и $\overline{u}$, есть некоторая функция от плотности: $\overline{\omega} = \overline{\omega}(V/N)$.

Из (65.3) находим энергию тела $E = F - T\dfrac{\partial F}{\partial T}$:

$$E = N\varepsilon_0' + 3N\nu T. \tag{65.4}$$

Случай высоких температур соответствует классическому рассмотрению колебаний атомов; естественно поэтому, что формула (65.4) полностью согласуется с законом равнораспределения (§ 44): на каждую из $3N\nu$ колебательных степеней свободы приходится в энергии по доле T (отвлекаясь от постоянной $N\varepsilon_0'$).

Для теплоемкости имеем

$$C = Nc = 3N\nu, \tag{65.5}$$

где $c = 3\nu$ — теплоемкость на одну ячейку. Мы снова пишем теплоемкость просто как C, имея в виду, что у твердых тел разница между C_p и C_v вообще незначительна (см. конец § 67).

Таким образом, при достаточно высоких температурах теплоемкость твердого тела постоянна, причем зависит она только от числа атомов в теле. В частности, должна быть одинакова и равна 3 атомная теплоемкость различных элементов с простой кристаллической решеткой ($\nu = 1$) — так называемый *закон Дюлонга и Пти*. При обычных температурах этот закон удовлетворительно соблюдается для многих элементов. Формула (65.5) выполняется при высоких температурах и для ряда простых соединений; для сложных же соединений это предельное значение теплоемкости, вообще говоря, фактически не достигается (плавление вещества или его разложение наступают раньше).

Подставляя (65.5) в (65.3) и (65.4), напишем свободную энергию и энергию твердого тела в виде

$$F = N\varepsilon_0' - NcT \ln T + NcT \ln \hbar\overline{\omega}, \tag{65.6}$$

$$E = N\varepsilon_0' + NcT. \tag{65.7}$$

Энтропия $S = -\partial F/\partial T$ равна

$$S = Nc \ln T - Nc \ln \frac{\hbar\overline{\omega}}{e}. \tag{65.8}$$

Формулу (65.1) можно, конечно, вывести и непосредственно из классической статистики, исходя из общей формулы (31.5):

$$F = -T \ln \int' e^{-E(p,q)/T} d\Gamma. \tag{65.9}$$

В случае твердого тела интегрирование по координатам в этом интеграле производится следующим образом: каждый атом рассматривается как находящийся вблизи определенного узла решетки, и интегрирование по его координатам производится лишь по небольшой области вокруг этого узла; ясно, что все точки определенной таким образом области интегрирования соответствуют физически различным микросостояниям, и никакого дополнительного множителя в интеграл вводить не надо[1]).

Подставляем в (65.9) энергию, выраженную через координаты и импульсы нормальных колебаний:

$$E(p,q)=\frac{1}{2}\sum_{\alpha}(p_\alpha^2+\omega_\alpha^2 q_\alpha^2), \tag{65.10}$$

а $d\Gamma$ пишем в виде

$$d\Gamma=\frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N\nu}}\prod_{\alpha}dp_\alpha dq_\alpha.$$

Тогда интеграл разбивается на произведение $3N\nu$ одинаковых интегралов вида

$$\int\limits_{-\infty}^{+\infty}\exp\Big(-\frac{p_\alpha^2+\omega_\alpha^2 q_\alpha^2}{2T}\Big)dp_\alpha dq_\alpha=\frac{2\pi T}{\omega_\alpha},$$

в результате чего получается формула (65.1) (ввиду быстрой сходимости интеграла интегрирование по dq_α можно распространить от $-\infty$ до $+\infty$).

При достаточно высоких температурах (если только твердое тело при этих температурах еще не плавится или не разлагается) могут стать заметными эффекты ангармоничности колебаний атомов. Характер влияния этих эффектов на термодинамические величины тела можно выяснить следующим образом (ср. аналогичные вычисления для газов в § 49). При учете следующих (после квадратичных) членов разложения потенциальной энергии колебаний по степеням q_α будем иметь

$$E(p,q)=f_2(p,q)+f_3(q)+f_4(q)+\dots,$$

где $f_2(p,q)$ обозначает гармоническое выражение (65.10) (квадратичная форма q_α и p_α), а $f_3(q)$, $f_4(q),\dots$ — однородные формы всех координат q_α соответственно третьей, четвертой и т. д.

[1]) Как это надо было делать в случае газа, где интегрирование по координатам каждой частицы производилось по всему объему (ср. конец § 31).

степеней. Делая в статистическом интеграле в (65.9) подстановку $q_\alpha = q'_\alpha\sqrt{T}$, $p_\alpha = p'_\alpha\sqrt{T}$, получим

$$Z = \int' e^{-E(p,q)/T}d\Gamma =$$

$$= T^{3Nv}\int' \exp\left(-f_2(p',q') - \sqrt{T}f_3(q') - Tf_4(q') - \dots\right)d\Gamma.$$

Мы видим, что при разложении подынтегрального выражения по степеням температуры все нечетные степени $\sqrt{T}$ войдут умноженными на нечетные функции координат, обращающиеся в нуль при интегрировании по координатам. Поэтому Z представится в виде ряда $Z = Z_0 + TZ_1 + T^2Z_2 + \dots$, содержащего лишь целые степени температуры. При подстановке в (65.9) первый поправочный член к свободной энергии будет, следовательно, иметь вид

$$F_{\text{анг}} = AT^2, \tag{65.11}$$

т. е. пропорционален квадрату температуры. В теплоемкости он приводит к поправке, пропорциональной первой степени температуры [1]). Подчеркнем, что разложение, о котором здесь идет речь, есть по существу разложение по степеням всегда малого отношения T/ε_0, а, конечно, не по степеням отношения $T/\hbar\overline{\omega}$, которое в данном случае велико.

З а д а ч и

1. Определить максимальную работу, которую можно получить от двух одинаковых твердых тел (с температурами T_1 и T_2) при выравнивании температур.

Р е ш е н и е аналогично решению задачи 12 § 43. Находим

$$|R|_{\max} = Nc(\sqrt{T_1} - \sqrt{T_2})^2.$$

2. Определить максимальную работу, которую можно получить с помощью твердого тела при охлаждении его от температуры T до температуры среды T_0 (при неизменном объеме).

Р е ш е н и е. По формуле (20.3) найдем

$$|R|_{\max} = Nc(T - T_0) + NcT_0\ln\frac{T_0}{T}.$$

§ 66. Интерполяционная формула Дебая

Таким образом, в обоих предельных случаях — низких и высоких температур — оказывается возможным произвести достаточно полное вычисление термодинамических величин твердого

[1]) Эта поправка обычно отрицательна, чему соответствует $A > 0$ в (65.11).

тела. В промежуточной же области температур такое вычисление в общем виде невозможно, так как сумма по частотам (64.1) существенно зависит от конкретного распределения частот по всему спектру колебаний данного тела.

Вследствие этого представляет интерес построение единой интерполяционной формулы, которая давала бы правильные значения термодинамических величин в обоих предельных случаях. Решение задачи об отыскании такой формулы, разумеется, неоднозначно. Однако следует ожидать, что разумным образом построенная интерполяционная формула будет, по крайней мере качественно, правильно описывать поведение тела и во всей промежуточной области.

Вид термодинамических величин твердого тела при низких температурах определяется распределением (64.4) частот в спектре колебаний. При высоких же температурах существенно, что возбуждены все $3N\nu$ колебаний. Поэтому для построения искомой интерполяционной формулы естественно исходить из модели, в которой на всем протяжении спектра колебаний частоты распределены по закону (64.4) (который в действительности справедлив лишь для малых частот), причем спектр, начинаясь от $\omega = 0$, обрывается при некоторой конечной частоте $\omega = \omega_m$; последняя определяется условием равенства полного числа колебаний правильному значению $3N\nu$:

$$\frac{3V}{2\pi^2\overline{u}^3}\int\limits_0^{\omega_m}\omega^2 d\omega = \frac{V\omega_m^3}{2\pi^2\overline{u}^3} = 3N\nu,$$

откуда

$$\omega_m = \overline{u}\Big(\frac{6\pi^2 N\nu}{V}\Big)^{1/3}. \tag{66.1}$$

Таким образом, распределение частот в рассматриваемой модели дается формулой

$$9N\nu\frac{\omega^2 d\omega}{\omega_m^3} \qquad (\omega \leqslant \omega_m) \tag{66.2}$$

для числа колебаний с частотами в интервале $d\omega$ (мы выразили $\overline{u}$ через ω_m).

Переходя в (64.1) от суммы к интегралу, получим теперь

$$F = N\varepsilon_0 + T\frac{9N\nu}{\omega_m^3}\int\limits_0^{\omega_m}\omega^2\ln(1-e^{-\hbar\omega/T})d\omega.$$

Введем так называемую *дебаевскую* или *характеристическую температуру тела* Θ, определив ее как

$$\Theta = \hbar\omega_m \tag{66.3}$$

(Θ есть, разумеется, функция плотности тела). Тогда

$$F = N\varepsilon_0 + 9N\nu T\left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \int_0^{\Theta/T} z^2 \ln(1 - e^{-z})dz. \tag{66.4}$$

Интегрируя по частям и вводя *функцию Дебая*

$$D(x) = \frac{3}{x^3}\int_0^x \frac{z^3 dz}{e^z - 1}, \tag{66.5}$$

можно переписать эту формулу в виде

$$F = N\varepsilon_0 + N\nu T\left[3\ln(1 - e^{-\Theta/T}) - D\left(\frac{\Theta}{T}\right)\right]. \tag{66.6}$$

Для энергии $E = F - T\dfrac{\partial F}{\partial T}$ получим отсюда

$$E = N\varepsilon_0 + 3N\nu T D\left(\frac{\Theta}{T}\right) \tag{66.7}$$

и для теплоемкости

$$C = 3N\nu\left[D\left(\frac{\Theta}{T}\right) - \frac{\Theta}{T}D'\left(\frac{\Theta}{T}\right)\right]. \tag{66.8}$$

На рис. 8 дан график зависимости $C/(3N\nu)$ от T/Θ.

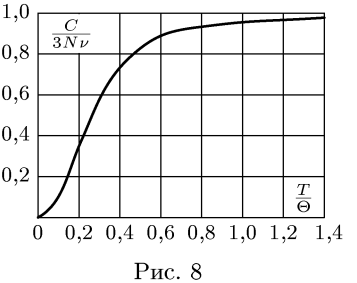


Рис. 8

Формулы (66.6)–(66.8) и представляют собой искомые интерполяционные формулы для термодинамических величин твердого тела (*P. Debye*, 1912).

Легко видеть, что в обоих предельных случаях эти формулы действительно дают правильные результаты. При $T \ll \Theta$ (низкие температуры) аргумент функции Дебая Θ/T велик. В первом приближении можно заменить x на ∞ в верхнем пределе интеграла в определении (66.5) функции $D(x)$; получающийся

определенный интеграл равен $\pi^4/15$, так что [1])

$$D(x) \approx \frac{\pi^4}{5x^3} \qquad (x \gg 1).$$

Подставляя это в (66.8), получим

$$C = \frac{12N\nu\pi^4}{5}\left(\frac{T}{\Theta}\right)^3, \tag{66.9}$$

что совпадает с (64.9). При высоких же температурах ($T \gg \Theta$) аргумент функции Дебая мал; при $x \ll 1$ в первом приближении $D(x) \approx 1$ [2]), и из (66.8) имеем: $C = 3N\nu$, снова в полном согласии с ранее полученным результатом (65.5) [3]).

Полезно указать, что фактический ход функции $D(x)$ приводит к тому, что критерием применимости предельных законов для теплоемкости является относительная величина T и $\Theta/4$: теплоемкость можно считать постоянной при $T \gg \Theta/4$ и пропорциональной T^3 при $T \ll \Theta/4$ [4]).

Согласно формуле Дебая теплоемкость есть некоторая универсальная функция отношения Θ/T. Другими словами, согласно этой формуле должны быть одинаковыми теплоемкости различных тел находящихся, как говорят, в *соответственных состояниях*, т. е. обладающих одинаковыми Θ/T.

---

[1]) Заменив интеграл $\int\limits_0^x$ на $\int\limits_0^\infty - \int\limits_x^\infty$, разлагая $(e^z-1)^{-1}$ в подынтегральном выражении второго интеграла по степеням e^{-z} и интегрируя почленно, найдем, что при $x \gg 1$

$$D(x) = \frac{\pi^4}{5x^3} - 3e^{-x}\left[1 + O\left(\frac{1}{x}\right)\right].$$

Приведенное в тексте значение справедливо, следовательно, с точностью до экспоненциально малых членов.

[2]) При $x \ll 1$ прямое разложение подынтегрального выражения по степеням x и почленное интегрирование дают

$$D(x) = 1 - \frac{3}{8}x + \frac{1}{20}x^2 - \dots$$

[3]) С точностью до следующего члена разложения теплоемкость при высоких температурах дается формулой

$$C = 3N\nu\left[1 - \frac{1}{20}\left(\frac{\Theta}{T}\right)^2\right].$$

[4]) Укажем для примера значения Θ для ряда веществ, полученные из данных об их теплоемкости: Pb: 90 K; Ag: 210 K; Al: 400 K; KBr: 180 K; NaCl: 280 K; в особенности велико значение Θ у алмаза, порядка 2000 K.

Формула Дебая хорошо (в той степени в которой этого вообще можно требовать от интерполяционной формулы) передает ход теплоемкости с температурой лишь у ряда тел с простыми кристаллическими решетками — у большинства элементов и у ряда простых соединений (например, галоидных солей). К телам с более сложной структурой она фактически неприменима; это вполне естественно, поскольку у таких тел спектр колебаний черезвычайно сложен.

§ 67. Тепловое расширение твердых тел

Член, пропорциональный T^4, в свободной энергии (64.6) при низких температурах можно расматривать как малую добавку к $F_0 = N\varepsilon_0(V/N)$. С другой стороны, малая поправка к свободной энергии (при заданных V и T) равна малой поправке (при заданных P и T) к термодинамическому потенциалу Φ (см. (15.12)). Поэтому можно сразу написать:

$$\Phi = \Phi_0(P) - \frac{\pi^2 T^4 V_0(P)}{30(\hbar\overline{u})^3}. \tag{67.1}$$

Здесь $\Phi_0(P)$ есть не зависящая от температуры часть термодинамического потенциала, $V_0(P)$ — объем, выраженный как функция от давления с помощью $P = -\partial F_0/\partial V = -N\, d\varepsilon_0/dV$, а $\overline{u} = \overline{u}(P)$ — средняя скорость звука, выраженная через давление с помощью того же соотношения. Зависимость объема тела от температуры определяется соотношением $V = \partial\Phi/\partial P$:

$$V = V_0(P) - \frac{\pi^2 T^4}{30\hbar^3}\frac{d}{dP}\left(\frac{V_0}{\overline{u}^3}\right). \tag{67.2}$$

Коэффициент теплового расширения

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\frac{2\pi^2 T^3}{15\hbar^3 V_0}\frac{d}{dP}\left(\frac{V_0}{\overline{u}^3}\right). \tag{67.3}$$

Мы видим, что при низких температурах он пропорционален кубу температуры. Это обстоятельство, впрочем, заранее очевидно из теоремы Нернста (§ 23) и закона T^3 для теплоемкости.

Аналогично при высоких температурах рассматриваем второй и третий члены в (65.6) как малую добавку к первому (для того чтобы тело было твердым, во всяком случае должно быть $T \ll \varepsilon_0$) и получаем

$$\Phi = \Phi_0(P) - NcT\ln T + NcT\ln\hbar\overline{\omega}(P). \tag{67.4}$$

Отсюда

$$V = V_0(P) + \frac{NcT}{\overline{\omega}} \frac{d\overline{\omega}}{dP}. \tag{67.5}$$

Коэффициент теплового расширения есть

$$\alpha = \frac{Nc}{V_0 \overline{\omega}} \frac{d\overline{\omega}}{dP}. \tag{67.6}$$

Он оказывается не зависящим от температуры.

При увеличении давления атомы в твердом теле сближаются, амплитуда их колебаний (при том же значении энергии) уменьшается; другими словами, увеличивается частота. Поэтому $d\overline{\omega}/dP > 0$, так что и $\alpha > 0$, т. е. твердые тела с увеличением температуры расширяются. Аналогичные рассуждения показывают, что коэффициент α из формулы (67.3) также положителен.

Наконец, воспользуемся указанным в конце предыдущего параграфа законом соответственных состояний. Утверждение, что теплоемкость есть функция только от отношения T/Θ, эквививалентно утверждению, что, например, термодинамический потенциал есть функция вида

$$\Phi = \Phi_0(P) + \Theta f\Big(\frac{T}{\Theta}\Big). \tag{67.7}$$

При этом объем

$$V = V_0(P) + \frac{d\Theta}{dP}\Big(f - \frac{T}{\Theta} f'\Big),$$

а коэффициент теплового расширения

$$\alpha = -\frac{T}{V_0 \Theta^2} \frac{d\Theta}{dP} f''.$$

Аналогичным образом находим тепловую функцию $W = \Phi - T\dfrac{\partial \Phi}{\partial T}$ и теплоемкость $C = \dfrac{\partial W}{\partial T}$:

$$C = -\frac{T}{\Theta} f''.$$

Сравнивая оба выражения (для C и для α), получим следующее соотношение:

$$\frac{\alpha}{C} = \frac{1}{\Theta V_0(P)} \frac{d\Theta}{dP}. \tag{67.8}$$

Таким образом, в пределах применимости закона соответственных состояний отношение коэффициента теплового расширения к теплоемкости твердого тела не зависит от температуры (*закон Грюнейзена*).

Мы уже упоминали выше, что в твердых телах разница между теплоемкостями C_p и C_v весьма незначительна. В области низких температур это есть общее следствие теоремы Нернста, относящееся ко всем вообще телам. В области высоких температур находим, воспользовавшись термодинамическим соотношением (16.9),

$$C_p - C_v = -\frac{T\alpha^2 V_0^2}{dV_0/dP},$$

где $\alpha = \alpha(P)$ — коэффициент теплового расширения (67.6). Мы видим, что разность $C_p - C_v$ пропорциональна T; это по существу означает, что ее разложение по степеням T/ε_0 начинается с члена первого порядка, между тем как разложение самой теплоемкости начинается с нулевого (постоянного) члена. Отсюда следует, что и при высоких температурах у твердых тел $C_p - C_v \ll C$.

§ 68. Сильно анизотропные кристаллы

В конце § 66 было отмечено, что формула Дебая фактически неприменима к кристаллам сложной структуры. Сюда относятся, в частности, сильно анизотропные кристаллические структуры «слоистого» и «цепочечного» типов. Первые можно описать как состоящие из параллельных слоев атомов, причем энергия взаимодействия атомов внутри каждого слоя велика по сравнению с энергией связи соседних слоев. Аналогичным образом цепочечные структуры построены из сравнительно слабо связанных друг с другом параллельных цепочек атомов. Спектр звуковых колебаний таких кристаллов будет характеризоваться не одной, а несколькими дебаевскими температурами, различными по порядку величины. Закон T^3 для теплоемкости будет иметь при этом место лишь при температурах, малых по сравнению с наименьшей из дебаевских температур; в промежуточных же областях возникают новые предельные законы (*И. М. Лифшиц*, 1952).

Начнем со случая слоистых структур. Наибольшей жесткостью такая решетка обладает по отношению к колебаниям атомов в плоскости слоев (которую выберем в качестве плоскости xy); жесткости же решетки по отношению к колебаниям слоев как целых друг относительно друга сравнительно очень малы. Эти свойства приводят к характеру зависимости частоты от волнового вектора (закону дисперсии) в трех ветвях спектра звуковых волн, выражающемуся следующими формулами, которые мы выпишем здесь в предположении гексагональной

симметрии кристалла:

$$\begin{aligned} \omega_1^2 &= U_1^2\varkappa^2 + u_3^2 k_z^2, \qquad \omega_2^2 = U_2^2\varkappa^2 + u_3^2 k_z^2, \\ \omega_3^2 &= u_3^2\varkappa^2 + u_4^2 k_z^2 \qquad (\varkappa^2 = k_x^2 + k_y^2), \end{aligned} \tag{68.1}$$

причем $U_1, U_2 \gg u_3, u_4$. Здесь скорости распространения U_1, U_2 относятся к колебаниям атомов в плоскости слоев, u_3 (в ветвях ω_1 и ω_2) — к колебаниям сдвига слоев относительно друг друга, — u_4 к колебаниям относительного расстояния между слоями [1]).

Выражения (68.1), однако, еще недостаточны для исследования тепловых свойств кристалла. Эти выражения предствляют собой в действительности лишь первые члены разложения функций $\omega^2(\mathbf{k})$ по степеням волнового вектора. Но ввиду «аномальной» малости некоторых коэффициентов в квадратичных членах этих разложений начинают играть существенную роль также и члены следующего, четвертого порядка [2]). Для выяснения их вида замечаем, что при полном пренебрежении связью между слоями законы дисперсии волн имели бы вид

$$\omega_1^2 = U_1^2\varkappa^2, \quad \omega_2^2 = U_2^2\varkappa^2, \quad \omega_3^2 = \gamma^2\varkappa^4. \tag{68.2}$$

Частоты ω_1 и ω_2 отвечают продольным колебаниям в плоскости слоев, а частота ω_3 — поперечным колебаниям, представляющим собой в этом случае волны изгиба слоев, рассматриваемых как свободные упругие тонкие пластинки (ср. VII, § 25). Поэтому, пренебрегая в членах четвертого порядка малыми слагаемыми, зависящими от связи между слоями, напишем окончательно закон дисперсии волн в виде

$$\omega_{1,2}^2 = U_{1,2}^2\varkappa^2 + u_3^2 k_z^2, \quad \omega_3^2 = u_3^2\varkappa^2 + u_4^2 k_z^2 + \gamma^2\varkappa^4. \tag{68.3}$$

[1]) Предположение о гексагональной симметрии кристалла не имеет принципиального значения и сделано лишь с целью придать формулам (68.1) большую определенность. Скорости $U_1, \ldots, u_4$ выражаются через модули упругости λ_{iklm} такого кристалла так:

$$U_1^2 = \lambda_{xyxy}/\rho, \quad U_2^2 = \lambda_{xxxx}/\rho, \quad u_3^2 = \lambda_{xzxz}/\rho, \quad u_4^2 = \lambda_{zzzz}/\rho,$$

где ρ — плотность (эти формулы можно получить из выражений, найденных в задаче 2 к VII, § 23, путем разложения их по степеням модулей λ_{xzxz}, λ_{zzzz}, λ_{xxzz}, которые для слоистого кристалла малы по сравнению с модулями λ_{xxxx}, λ_{xyxy}). Указанный в тексте характер колебаний ясен из смысла отдельных компонент тензора λ_{iklm}.

[2]) Уравнение, определяющее закон дисперсии волн, представляет собой алгебраическое уравнение относительно ω^2 (см. следующий параграф). Поэтому регулярно разлагается по степеням k_x, k_y, k_z именно функция $\omega^2(\mathbf{k})$. Ввиду четности этой функции (см. § 69) разложение содержит лишь члены четных степеней.

Будем считать, что $U_1 \sim U_2$, $u_3 \sim u_4$ и введем обозначение для малого отношения $\eta \sim u/U$, характеризующего относительную величину энергии связи между слоями по сравнению с энергией связи между атомами в одном слое. Введем также дебаевскую температуру (точнее — наибольшую из дебаевских температур) как $\Theta = \hbar\omega_m$, где $\omega_m \sim U/a$ — предельная частота «жестких» колебаний (a — постоянная решетки); предельная же частота «мягких» колебаний мала по сравнению с ω_m в отношении η. Наконец, естественно считать, что предельная частота волн изгиба — того же порядка или меньше чем ω_m; пусть она $\sim \omega_m$ [1]). В этих условиях выясним характер температурной зависимости теплоемкости кристалла при $T \ll \Theta$ [2]).

С учетом вклада от звуковых колебаний, свободная энергия тела определяется формулой

$$F = N\varepsilon_0 + T\sum_{\alpha=1}^{3}\int \ln(1 - e^{-\hbar\omega_\alpha/T})\frac{V dk_x\, dk_y\, dk_z}{(2\pi)^3}, \tag{68.4}$$

где суммирование ведется по трем ветвям спектра, а интегрирование — по всей области изменения волнового вектора [3]).

Если $T \gg \eta\Theta$, то можно пренебречь связью между слоями и соответственно воспользоваться спектром (68.2). Основной вклад в свободную энергию возникает от «изгибной» ветви ω_3. Ввиду быстрой сходимости при $T \ll \Theta$ интегрирование по $dk_x dk_y$ можно распространить от $-\infty$ до ∞. Заменив его интегрированием по $2\pi\varkappa d\varkappa$, путем очевидной подстановки найдем

$$\int_0^\infty \ln(1 - e^{-\hbar\gamma\varkappa^2/T})2\pi\varkappa\, d\varkappa = \frac{\pi T}{\hbar\gamma}\int_0^\infty \ln(1 - e^{-x})dx.$$

Интегрирование по dk_z (по области $|k_z| \leqslant k_{z\max} \sim 1/a$) дает не зависящий от температуры множитель $\sim 1/a$. В результате найдем, что температурная часть свободной энергии пропорциональна T^2 и соответственно для теплоемкости

$$C \propto T \quad \text{при} \quad \eta\Theta \ll T \ll \Theta. \tag{68.5}$$

При $T \ll \eta\Theta$ в интегралах (68.4) надо писать для $\omega_\alpha(\mathbf{k})$ их полные выражения (68.3), а интегрирование по всем компонен-

[1]) Другими словами, полагаем, что $\gamma \sim \omega_m a^2 \sim Ua$. Подчеркнем, что коэффициент γ, связанный с «поперечной жесткостью» слоев, не выражается через одни только упругие модули λ_{iklm}.

[2]) Высокие же температуры, $T \gg \Theta$, составляют классическую область, в которой теплоемкость $C = \text{const}$.

[3]) То есть по одной ячейке обратной решетки — см. ниже формулу (71.7).

там $\mathbf{k}$ можно распространить от $-\infty$ до ∞. Получающаяся таким образом температурная зависимость свободной энергии довольно сложна, но в ней можно выделить еще два предельных случая. Если $T \gg \eta^2\Theta$, то основной вклад снова возникает от ветви ω_3, причем в ней можно опустить член с $\varkappa^2$, т. е. писать

$$\omega_3^2 = u_4^2 k_z^2 + \gamma^2 \varkappa^4.$$

Действительно, основную роль в интеграле по $\varkappa\, d\varkappa$ играют при этом значения $\hbar\gamma\varkappa^2 \sim T$, а тогда $\hbar u\varkappa \sim \hbar u(T/\hbar\gamma)^{1/2} \sim \sim T(\eta^2\Theta/T)^{1/2} \ll T$. Теперь находим

$$\int\limits_{-\infty}^{\infty}\int\limits_{0}^{\infty} \ln\left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar}{T}\sqrt{u_4^2 k_z^2 + \gamma^2\varkappa^4}\right)\right] 2\pi\varkappa\, d\varkappa\, dk_z = \mathrm{const}\frac{T^2}{u_4\gamma},$$

и в результате для теплоемкости

$$C \propto T^2 \quad \text{при} \quad \eta^2\Theta \ll T \ll \eta\Theta. \tag{68.6}$$

Наконец, при $T \ll \eta^2\Theta$ тем же способом убеждаемся, что в (68.3) можно опустить член с $\varkappa^4$, после чего мы возвращаемся к звуковому спектру (68.1) с линейной зависимостью ω от величины k, и для теплоемкости получается закон Дебая

$$C \propto T^3 \quad \text{при} \quad T \ll \eta^2\Theta. \tag{68.7}$$

Аналогичным путем можно рассмотреть кристаллы цепочечной структуры (направление цепей выбираем в качестве оси z). В этом случае законы дисперсии в трех ветвях спектра звуковых волн имеют вид

$$\omega_{1,2}^2 = u_{1,2}^2\varkappa^2 + u_3^2 k_z^2 + \gamma^2 k_z^4, \quad \omega_3^2 = u_3^2\varkappa^2 + U_4^2 k_z^2, \tag{68.8}$$

причем теперь u_1, u_2, $u_3 \ll U_4$ [1]). В пренебрежении взаимодействием между цепями законы (68.8) сводятся к

$$\omega_{1,2}^2 = \gamma^2 k_z^4, \qquad \omega_3^2 = U_4^2 k_z^2;$$

ветвь ω_3 отвечает продольным колебаниям атомов в цепях, а ветви ω_1 и ω_2 — волнам изгиба цепей, рассматриваемых как упругие нити. Полагая $u_1 \sim u_2 \sim u_3$ и снова вводя малый параметр $\eta \sim u/U$ и дебаевскую температуру $\Theta \sim \hbar U/a$, можно

[1]) Здесь снова предположена, для определенности, гексагональная симметрия — на этот раз вокруг направления цепей. Скорости $u_1, \ldots, U_4$ выражаются через модули упругости теми же формулами, которые были приведены в примеч. на с. 240, но теперь модули λ_{xxxx}, λ_{xyxy}, λ_{xzxz}, λ_{xxzz} малы по сравнению с λ_{zzzz}.

получить следующие предельные законы температурной зависимости теплоемкости:

$$\begin{aligned} C &\propto T^{1/2} \quad \text{при} \quad \eta\Theta &&\ll T \ll \Theta, \\ C &\propto T^{5/2} \quad \text{при} \quad \eta^2\Theta &&\ll T \ll \eta\Theta, \\ C &\propto T^{3} \quad \text{при} \quad T &&\ll \eta^2\Theta. \end{aligned} \tag{68.9}$$

§ 69. Колебания кристаллической решетки

В предыдущих параграфах мы рассматривали тепловое движение атомов твердого тела как совокупность нормальных малых колебаний кристаллической решетки. Изучим теперь более подробно механические свойства этих колебаний.

В каждой элементарной ячейке кристалла находится, вообще говоря, по нескольку атомов. Поэтому каждый атом надо определять заданием элементарной ячейки, в которой он находится, и номером атома в ячейке. Положение элементарной ячейки можно задать радиусом-вектором $\mathbf{r_n}$ какой-либо определенной ее вершины; этот радиус-вектор пробегает значения

$$\mathbf{r_n} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3, \tag{69.1}$$

где n_1, n_2, n_3 — целые числа, а $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_3$ — основные периоды решетки (длины ребер элементарной ячейки).

Обозначим смещения атомов при колебаниях через $\mathbf{u}_s$, где индекс s указывает номер атома в ячейке ($s = 1, 2, \ldots, \nu$; ν — число атомов в ячейке). Функция Лагранжа кристаллической решетки, как механической системы частиц, совершающих малые колебания вокруг своих положений равновесия (узлов решетки), имеет вид

$$L = \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{n}s} m_s\dot{\mathbf{u}}_s^2(\mathbf{n}) - \frac{1}{2}\sum_{\substack{\mathbf{n}\mathbf{n}' \\ ss'}} \Lambda_{ik}^{ss'}(\mathbf{n}-\mathbf{n}')u_{si}(\mathbf{n})u_{s'k}(\mathbf{n}'), \tag{69.2}$$

где «вектор» $\mathbf{n} = (n_1, n_2, n_3)$; m_s — массы атомов, а i, k — векторные индексы, пробегающие значения x, y, z (причем по дважды повторяющимся индексам, как обычно, подразумевается суммирование). Коэффициенты Λ зависят только от разности $\mathbf{n}-\mathbf{n}'$, поскольку силы взаимодействия атомов могут зависеть лишь от относительного положения ячеек решетки, но не от их абсолютного положения в пространстве. Эти коэффициенты обладают свойством симметрии

$$\Lambda_{ik}^{ss'}(\mathbf{n}) = \Lambda_{ki}^{s's}(-\mathbf{n}), \tag{69.3}$$

очевидным из вида функции (69.2).

Из функции Лагранжа (69.2) следуют уравнения движения

$$m_s\ddot{u}_{si} = -\sum_{\mathbf{n}'s'} \Lambda_{ik}^{ss'}(\mathbf{n}-\mathbf{n}')u_{s'k}(\mathbf{n}'). \tag{69.4}$$

Отметим, что коэффициенты Λ связаны друг с другом определенными соотношениями, выражающими тот факт, что при параллельном смещении или при повороте решетки как целого не возникает никаких действующих на атомы сил. При параллельном смещении все $\mathbf{u}_s(\mathbf{n}) = \text{const}$, и поэтому должно быть

$$\sum_{\mathbf{n}s'} \Lambda_{ik}^{ss'}(\mathbf{n}) = 0. \tag{69.5}$$

Связей, следующих из инвариантности относительно поворотов, не станем здесь выписывать.

Будем искать решения уравнений (69.4) в виде монохроматической плоской волны

$$\mathbf{u}_s(\mathbf{n}) = \mathbf{e}_s(\mathbf{k})\exp[i(\mathbf{k}\mathbf{r}_\mathbf{n} - \omega t)]. \tag{69.6}$$

Амплитуда (комплексная) $\mathbf{e}_s$ зависит только от индекса s, т. е. различна лишь для разных атомов в одной и той же ячейке, но не для эквивалентных атомов в различных ячейках. Векторы $\mathbf{e}_s$ определяют как величину амплитуды колебаний, так и направление их *поляризации*.

Подставив (69.6) в (69.4), получим

$$\omega^2 m_s e_{si}\exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_\mathbf{n}) = \sum_{\mathbf{n}'s'} \Lambda_{ik}^{ss'}(\mathbf{n}-\mathbf{n}')e_{s'k}\exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_{\mathbf{n}'}).$$

Разделив обе части равенства на $\exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_\mathbf{n})$ и заменив суммирование по $\mathbf{n}'$ суммированием по $\mathbf{n}'-\mathbf{n}$, находим

$$\sum_{s'} \Lambda_{ik}^{ss'}(\mathbf{k})e_{s'k} - \omega^2 m_s e_{si} = 0, \tag{69.7}$$

где введено обозначение

$$\Lambda_{ik}^{ss'}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{n}} \Lambda_{ik}^{ss'}(\mathbf{n})\exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_\mathbf{n}). \tag{69.8}$$

Система (69.7) линейных однородных алгебраических уравнений для амплитуд имеет отличные от нуля решения при выполнении условия совместности

$$\det|\Lambda_{ik}^{ss'}(\mathbf{k}) - \omega^2 m_s\delta_{ik}\delta_{ss'}| = 0. \tag{69.9}$$

Поскольку индексы i, k пробегают по 3, а индексы s, s' — по ν значений, то порядок определителя равен 3ν, так что (69.9) есть алгебраическое уравнение степени 3ν относительно ω^2.

Каждое из 3ν решений этого уравнения определяет частоту ω как функцию волнового вектора $\mathbf{k}$; об этой зависимости говорят как о *законе дисперсии* волн, а определяющее эту зависимость уравнение (69.9) называют *дисперсионным уравнением*. Таким образом, для каждого заданного значения волнового вектора частота может иметь в общем случае 3ν различных значений. Можно сказать, что частота есть многозначная функция волнового вектора, обладающая 3ν ветвями: $\omega = \omega_\alpha(\mathbf{k})$, где индекс α нумерует ветви функции.

Из определения (69.8) и равенств (69.3) следует, что

$$\Lambda_{ik}^{ss'}(\mathbf{k}) = \Lambda_{ki}^{s's}(-\mathbf{k}) = [\Lambda_{ki}^{s's}(\mathbf{k})]^*. \tag{69.10}$$

Другими словами, величины $\Lambda_{ik}^{ss'}(\mathbf{k})$ составляют эрмитову матрицу, а задача о решении уравнений (69.7) есть с математической точки зрения задача об определении собственных значений и соответствующих им собственных «векторов» такой матрицы. Согласно известным свойствам эрмитовых матриц собственные векторы, отвечающие различным собственным значениям, взаимно ортогональны. Это значит в данном случае, что

$$\sum_{s=1}^{\nu} m_s \mathbf{u}_s^{(\alpha)} \mathbf{u}_s^{(\alpha')*} = 0 \quad \text{при} \quad \alpha \neq \alpha', \tag{69.11}$$

где индекс (α) у вектора смещения указывает ветвь спектра колебаний, к которой он относится [1]). Равенства (69,11) выражают собой свойство ортогональности поляризаций в различных ветвях спектра.

Если в силу симметрии механических уравнений движения по отношению к изменению знака времени и возможно распространение некоторой волны (69.6), то возможно распространение такой же волны и в противоположном направлении. Но такое изменение направления эквивалентно изменению знака $\mathbf{k}$. Следовательно, функция $\omega(\mathbf{k})$ должна быть четной:

$$\omega(-\mathbf{k}) = \omega(\mathbf{k}). \tag{69.12}$$

Волновой вектор колебаний решетки обладает следующим важным свойством. Вектор $\mathbf{k}$ входит в выражение (69.6) только через экспоненциальный множитель $\exp(i\mathbf{k}\mathbf{r_n})$. Но этот множитель вообще не меняется при замене

$$\mathbf{k} \to \mathbf{k} + \mathbf{b}, \quad \mathbf{b} = p_1\mathbf{b}_1 + p_2\mathbf{b}_2 + p_3\mathbf{b}_3, \tag{69.13}$$

[1]) Появление «весового» множителя m_s в соотношениях (69.11) связано с тем, что ω_α^2 являются собственными значениями не самой матрицы $\Lambda_{ik}^{ss'}(\mathbf{k})$, а матрицы $\Lambda_{ik}^{ss'}/\sqrt{m_s m_{s'}}$, причем соответствующими собственными «векторами» являются $\sqrt{m_s}\mathbf{u}_s^{(\alpha)}$.

где $\mathbf{b}$ — любой вектор обратной решетки ($\mathbf{b}_1$, $\mathbf{b}_2$, $\mathbf{b}_3$ — ее основные периоды; p_1, p_2, p_3 — целые числа)[1]). Другими словами, волновой вектор колебаний решетки физически неоднозначен: значения $\mathbf{k}$, отличающиеся на $\mathbf{b}$, физически эквивалентны. Функция $\omega(\mathbf{k})$ периодична в обратной решетке:

$$\omega(\mathbf{k}+\mathbf{b}) = \omega(\mathbf{k}),$$

и поэтому в каждой ее ветви достаточно рассматривать значения вектора $\mathbf{k}$, лежащие в некотором определенном конечном интервале — в одной ячейке обратной решетки. Если выбрать оси координат (в общем случае косоугольные) по трем основным периодам обратной решетки, то можно, например, ограничиться областью

$$-\frac{1}{2}b_i < k_i \leqslant \frac{1}{2}b_i. \tag{69.14}$$

Когда $\mathbf{k}$ пробегает значения в этом интервале, частота $\omega(\mathbf{k})$ в каждой ветви спектра пробегает значения, заполняющие некоторую полосу (или, как говорят, *зону*) конечной ширины. Различные зоны могут, конечно, частично перекрываться между собой.

В геометрических терминах функциональная зависимость $\omega = \omega(\mathbf{k})$ изображается четырехмерной гиперповерхностью, различные листы которой отвечают различным ветвям функции. Эти листы могут оказаться не полностью разделенными, т. е. могут пересекаться. Возможные типы таких пересечений существенно зависят от конкретной симметрии кристаллической решетки. Исследование этого вопроса требует применения методов теории групп, как это будет изложено ниже, в § 136.

Среди 3ν ветвей спектра колебаний должны быть такие, которые при больших (по сравнению с постоянной решетки) длинах волн соответствуют обычным упругим (т. е. звуковым) волнам в кристалле. Как известно из теории упругости (см. VII, § 23), в кристалле, рассматриваемом как сплошная среда, могут распространяться волны трех типов с различными законами дисперсии, причем для всех трех типов ω есть однородная функция первого порядка от компонент вектора $\mathbf{k}$, обращающаяся в нуль при $\mathbf{k} = 0$. Следовательно, среди 3ν ветвей функции $\omega(\mathbf{k})$ должны существовать три, в которых при малых $\mathbf{k}$ закон дисперсии имеет вид

$$\omega = kf\left(\frac{\mathbf{k}}{k}\right). \tag{69.15}$$

Эти три типа волн называются *акустическими*; они характеризуются тем, что (при малых $\mathbf{k}$) решетка колеблется в целом как

[1]) Здесь используются понятия, подробно рассматриваемые ниже, в § 133.

сплошная среда. В пределе $\mathbf{k} \to 0$ эти колебания переходят в простое параллельное смещение всей решетки.

В сложных решетках, содержащих более одного атома в ячейке, существует еще $3(\nu - 1)$ типа волн. В этих ветвях спектра частота не обращается в нуль при $\mathbf{k} = 0$, а стремится при $\mathbf{k} \to 0$ к постоянному пределу. Эти колебания решетки называют *оптическими*. В этом случае атомы в каждой элементарной ячейке движутся друг относительно друга, причем в предельном случае $\mathbf{k} = 0$ центр тяжести ячейки остается в покое[1]).

Не все $3(\nu - 1)$ *предельные частоты* оптических колебаний (частоты при $\mathbf{k} = 0$) должны непременно быть различными. При определенных свойствах симметрии кристалла предельные частоты некоторых из оптических ветвей спектра могут совпадать или, как говорят, быть *вырожденными* (см. об этом § 136).

Функция $\omega(\mathbf{k})$ с невырожденной предельной частотой может быть разложена вблизи $\mathbf{k} = 0$ в ряд по степеням компонент вектора $\mathbf{k}$. В силу четности функции $\omega(\mathbf{k})$ такое разложение может содержать только четные степени k_i, так что его первые члены имеют вид

$$\omega = \omega_0 + \frac{1}{2}\gamma_{ik}k_ik_k, \tag{69.16}$$

где ω_0 — предельная частота, γ_{ik} — постоянные величины.

Если же предельные частоты нескольких ветвей совпадают, то функции $\omega(\mathbf{k})$ в этих ветвях вообще не могут быть разложены по степеням $\mathbf{k}$, поскольку точка $\mathbf{k} = 0$ является для них особой (точкой ветвления). Можно лишь утверждать, что вблизи $\mathbf{k} = 0$ разность $\omega - \omega_0$ будет (в зависимости от симметрии кристалла) однородной функцией компонент $\mathbf{k}$ либо первого, либо второго порядка.

По поводу всего изложенного напомним лишний раз, что речь идет о так называемом *гармоническом* приближении, в котором учитываются лишь квадратичные по смещениям атомов члены в потенциальной энергии. Только в этом приближении различные монохроматические волны (69.6) не взаимодействуют друг с другом, а свободно распространяются по решетке.

[1]) Последнее обстоятельство формальным образом можно усмотреть непосредственно из уравнений движения (69.7), (69.8). При $\mathbf{k} = 0$ они принимают вид

$$\sum_{\mathbf{n}s'} \Lambda_{ik}^{ss'}(\mathbf{n})e_{s'k} = m_s\omega^2 e_{si}.$$

Просуммировав обе части уравнения по s, в силу (69.5) получим слева нуль; поэтому для совместности уравнений при $\mathbf{k} = 0$ должно быть и $\sum_s m_s e_s = 0$.

При учете же следующих, *ангармонических* членов появляются различного рода процессы распада и рассеяния этих волн друг на друге. Взаимодействие может приводить также и к образованию «связанных состояний» волн (фононов — см. ниже), — новых ветвей спектра, отсутствующих в гармоническом приближении.

Кроме того, предполагается, что решетка обладает идеальной периодичностью. Надо иметь в виду, что идеальная периодичность в некоторой степени нарушается (даже без учета возможных «примесей» и других дефектов решетки), если в кристалле имеются атомы различных изотопов, распределенные беспорядочным образом. Это нарушение, однако, сравнительно невелико, если относительная разность атомных весов изотопов мала или если одного изотопа значительно больше остальных. В этих случаях изложенная картина в первом приближении остается в силе, а в следующих приближениях возникают различного рода процессы рассеяния волн на неоднородностях решетки [1]).

§ 70. Плотность числа колебаний

Число колебаний, приходящихся на интервал $d^3k \equiv dk_x dk_y dk_z$ значений компонент волнового вектора, будучи отнесено к единице объема кристалла, равно $d^3k/(2\pi)^3$. Характеристикой спектра колебаний конкретной решетки является функция распределения колебаний по частотам $g(\omega)$, определяющая число $g(\omega)d\omega$ колебаний, частоты которых лежат в заданном интервале между ω и $\omega + d\omega$. Это число, разумеется, различно для разных ветвей спектра, но для упрощения обозначений соответствующий индекс α у функций $\omega(\mathbf{k})$ и $g(\omega)$ в этом параграфе мы не будем использовать.

Число $g(\omega)\,d\omega$ дается деленным на $(2\pi)^3$ объемом $\mathbf{k}$-пространства, заключенным между двумя бесконечно близкими изочастотными поверхностями (поверхностями постоянной частоты) $\omega(\mathbf{k}) = \text{const}$. В каждой точке $\mathbf{k}$-пространства градиент функции $\omega(\mathbf{k})$ направлен по нормали к проходящей через эту точку изочастотной поверхности. Поэтому из выражения $d\omega = d\mathbf{k} \cdot \nabla_{\mathbf{k}}\omega(\mathbf{k})$ ясно, что расстояние между двумя бесконечно близкими такими поверхностями (измеренное по отрезку

[1]) Наличие дефектов решетки приводит также и к некоторым изменениям в спектре ее колебаний — появлению новых частот (отвечающих «локальным» колебаниям вблизи дефектов). Эти вопросы исследованы в работе: *Лифшиц Е. М., Косевич А. М.* Динамика кристаллической решетки с дефектами (Rep. Progr. Phys. — 1966. — V. 29. — P. 217). Перевод — в киге: *Лифшиц И. М.* Избранные труды. Физика реальных кристаллов и неупорядоченных систем. — М.: Наука, 1987, статья 14.

нормали между ними) есть $d\omega/|\nabla_{\mathbf{k}}\omega|$. Умножив эту величину на площадь $df_{\mathbf{k}}$ элемента изочастотной поверхности и проинтегрировав по всей этой поверхности (в пределах одной ячейки обратной решетки), найдем искомую часть объема $\mathbf{k}$-пространства, а разделив ее на $(2\pi)^3$, — плотность распределения частот:

$$g(\omega) = \frac{1}{(2\pi)^3}\int \frac{df_{\mathbf{k}}}{|\nabla_{\mathbf{k}}\omega(\mathbf{k})|}. \tag{70.1}$$

В каждой зоне (области значений, пробегаемых некоторой ветвью $\omega(\mathbf{k})$ в одной ячейке обратной решетки $\mathbf{k}$) функция $\omega(\mathbf{k})$ должна иметь по крайней мере один минимум и один максимум. Отсюда в свою очередь следует, что эта функция должна обладать также и седловыми точками [1]). Существование всех таких стационарных точек приводит к определенным особенностям функции распределения частот $g(\omega)$ (*L. van Hove*, 1953).

Вблизи экстремальной точки, находящейся при некотором $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0$, разность $\omega(\mathbf{k}) - \omega_0$ (где $\omega_0 = \omega(\mathbf{k}_0)$) имеет вид

$$\omega - \omega_0 = \frac{1}{2}\gamma_{ik}(k_i - k_{0i})(k_k - k_{0k}).$$

Направив координатные оси в $\mathbf{k}$-пространстве вдоль главных осей этой квадратичной формы, запишем ее в виде

$$\omega - \omega_0 = \frac{1}{2}[\gamma_1(k_x - k_{0x})^2 + \gamma_2(k_y - k_{0y})^2 + \gamma_3(k_z - k_{0z})^2], \tag{70.2}$$

где γ_1, γ_2, γ_3 — главные значения симметричного тензора γ_{ik}.

Рассмотрим сначала точку минимума или максимума функции $\omega(\mathbf{k})$. Тогда γ_1, γ_2, γ_3 имеют одинаковый знак. Введя вместо k_x, k_y, k_z новые переменные $\varkappa_x$, $\varkappa_y$, $\varkappa_z$ согласно $\varkappa_x = \sqrt{|\gamma_1|}(k_x - k_{0x}), \ldots$, пишем:

$$\omega - \omega_0 = \pm\frac{1}{2}(\varkappa_x^2 + \varkappa_y^2 + \varkappa_z^2) = \pm\frac{1}{2}\varkappa^2. \tag{70.3}$$

При этом изочастотные поверхности в $\varkappa$-пространстве являются сферами. Переходя в (70.1) к интегрированию в $\varkappa$-пространстве, имеем

$$g(\omega) = \frac{1}{(2\pi)^3\sqrt{\gamma}}\int \frac{df_\varkappa}{|\nabla_\varkappa\omega(\varkappa)|}, \quad \gamma = |\gamma_1\gamma_2\gamma_3|. \tag{70.4}$$

Элемент поверхности сферы: $df_\varkappa = \varkappa^2 do_\varkappa$, где $do_\varkappa$ — элемент телесного угла. Градиент же функции (70.3): $\boldsymbol{\nabla}_\varkappa\omega(\varkappa) = \pm\varkappa$.

[1]) Можно показать (на чем мы здесь не будем останавливаться), что должно существовать по крайней мере шесть седловых точек, — по три каждого из двух типов, которым отвечают знаки + и − в формуле (70.8) (см. ниже).

Поэтому интеграл в (70.4) оказывается равным $4\pi\varkappa$; выразив $\varkappa$ через $\omega-\omega_0$ согласно (70.3), окончательно находим

$$g(\omega)=\frac{1}{\pi^2\sqrt{2\gamma}}\sqrt{|\omega-\omega_0|}. \tag{70.5}$$

Таким образом, плотность числа колебаний имеет корневую особенность; производная $dg/d\omega$ обращается при $\omega\to\omega_0$ в бесконечность.

Следует, однако, иметь в виду, что в общем случае (если значение $\omega=\omega_0$ лежит внутри, а не на самых краях полосы изменения частоты) изочастотные поверхности для близких к ω_0 значений ω могут содержать (помимо эллипсоидов вокруг точки $\mathbf{k}=\mathbf{k}_0$) еще и другие листы, в других частях ячейки $\mathbf{k}$-пространства. Поэтому в общем случае выражение (70.5) дает лишь «особую» часть плотности числа колебаний, так что правильнее писать

$$g(\omega)=g(\omega_0)+\frac{\sqrt{|\omega-\omega_0|}}{\pi^2\sqrt{2\gamma}}, \tag{70.6}$$

с одной стороны от точки $\omega=\omega_0$ (при $\omega<\omega_0$ в случае максимума, или $\omega>\omega_0$ в случае минимума), и $g(\omega)=g(\omega_0)$ с другой стороны.

Отметим также, что формула (70.5) не относится, конечно, к окрестности нижнего края ($\omega=0$) зоны акустических колебаний, где закон дисперсии имеет вид (69.15). Легко видеть, что в этом случае

$$g(\omega)=\text{const}\cdot\omega^2. \tag{70.7}$$

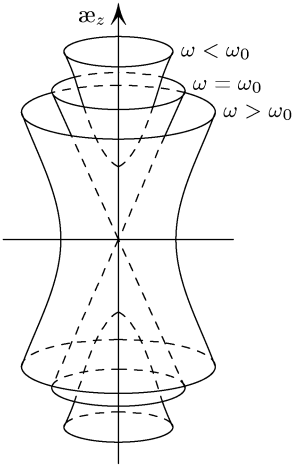


Рис. 9

Рассмотрим теперь окрестность седловой точки. В этом случае две из величин γ_1, γ_2, γ_3 в (70.2) положительны, а одна отрицательна, или наоборот. Вместо (70.3) будем иметь теперь

$$\omega-\omega_0=\pm\frac{1}{2}(\varkappa_x^2+\varkappa_y^2-\varkappa_z^2). \tag{70.8}$$

Примем для определенности верхний знак в этом выражении. Тогда изочастотные поверхности при $\omega<\omega_0$ представляют собой двухполостные, а при $\omega>\omega_0$ — однополостные гиперболоиды; граничная же поверхность $\omega=\omega_0$ является двухполостным конусом (рис. 9).

Интегрирование в (70.4) удобно производить теперь в цилиндрических координатах в $\varkappa$-пространстве: $\varkappa_\perp$, $\varkappa_z$, φ, где $\varkappa_\perp = \sqrt{\varkappa_x^2 + \varkappa_y^2}$, а φ — полярный угол в плоскости $\varkappa_x \varkappa_y$. Абсолютная величина градиента: $|\nabla_\varkappa \omega| = \varkappa$. При $\omega < \omega_0$ интеграл берется по двум полостям гиперболоида:

$$df_\varkappa = \frac{2\pi \varkappa_\perp \varkappa}{|\varkappa_z|} d\varkappa_\perp,$$

$$g(\omega) = \frac{1}{(2\pi)^3 \sqrt{\gamma}} \cdot 2 \int_0^K \frac{2\pi \varkappa_\perp d\varkappa_\perp}{\sqrt{\varkappa_\perp^2 + 2(\omega_0 - \omega)}};$$

в качестве верхнего предела K (значение которого не отражается на виде искомой особенности) можно взять какое-либо значение $\varkappa$, большое по сравнению с $\sqrt{\omega_0 - \omega}$, но в то же время настолько малое, что еще применимо выражение (70.8) для формы изочастотной поверхности. В результате находим

$$g(\omega) = \frac{1}{2\pi^2 \sqrt{\gamma}} [K - \sqrt{2(\omega_0 - \omega)}].$$

В случае, когда $\omega > \omega_0$, аналогичным путем находим, что

$$g(\omega) = \frac{2}{(2\pi)^3 \sqrt{\gamma}} \int_{\varkappa_{\perp \min}}^K \frac{2\pi \varkappa_\perp d\varkappa_\perp}{\sqrt{\varkappa_\perp^2 - 2(\omega - \omega_0)}} = \frac{K}{2\pi^2 \sqrt{\gamma}},$$

где $\varkappa_{\perp \min}^2 = 2(\omega - \omega_0)$. Таким образом, в окрестности седловой точки плотность числа колебаний имеет вид

$$g(\omega) = \begin{cases} g(\omega_0) - \dfrac{\sqrt{|\omega_0 - \omega|}}{\pi^2 \sqrt{2\gamma}} & \text{при} \quad \omega < \omega_0, \\ g(\omega_0) & \text{при} \quad \omega > \omega_0. \end{cases} \tag{70.9}$$

И здесь $g(\omega)$ имеет корневую особенность.

Для седловой точки с нижним знаком в (70.8) получается такой же результат с перестановкой областей $\omega < \omega_0$ и $\omega > \omega_0$ (корневая особенность при $\omega > \omega_0$).

§ 71. Фононы

Обратимся к вопросу о том, как выглядит картина колебаний решетки с точки зрения квантовой теории.

Вместо волн (69.6), в которых атомы испытывают в каждый момент времени определенные смещения, в квантовой теории вводится понятие о так называемых *фононах* как о некоторых распространяющихся по решетке *квазичастицах*, обладающих определенными энергиями и направлениями движения. Поскольку энергия осциллятора в квантовой механике есть целое кратное от $\hbar\omega$ (где ω — частота классической волны), то энергия фонона связана с частотой ω соотношением

$$\varepsilon = \hbar\omega, \tag{71.1}$$

подобно тому, как это имеет место для световых квантов — фотонов. Что же касается волнового вектора $\mathbf{k}$, то он определяет так называемый *квазиимпульс* фонона $\mathbf{p}$:

$$\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}. \tag{71.2}$$

Это величина во многом аналогична обычному импульсу. В то же время между ними имеется существенное отличие, связанное с тем, что квазиимпульс есть величина, определенная лишь с точностью до прибавления постоянного вектора вида $\hbar\mathbf{b}$; значения $\mathbf{p}$, отличающиеся на такую величину, физически эквивалентны.

Скорость фонона определяется *групповой скоростью* соответствующих классических волн: $\mathbf{v} = \partial\omega/\partial\mathbf{k}$. Написанная в виде

$$\mathbf{v} = \frac{\partial\varepsilon(\mathbf{p})}{\partial\mathbf{p}}, \tag{71.3}$$

эта формула вполне аналогична обычному соотношению между энергией, импульсом и скоростью частиц.

Все сказанное в § 69, 70 о свойствах спектра классических колебаний кристаллической решетки полностью переносится (с соответствующим изменением терминологии) на энергетический спектр фононов — зависимость их энергии от квазиимпульса. В частности, энергетический спектр фононов $\varepsilon(\mathbf{p})$ имеет 3ν ветвей, в том числе три акустические ветви. Рассмотренная в § 70 плотность числа колебаний становится теперь плотностью числа квантовых состояний фононов.

Свободному распространению волн в гармоническом приближении соответствует в квантовой картине свободное движение не взаимодействующих друг с другом фононов. В следующих же приближениях появляются различного рода процессы столкновений фононов. Эти столкновения и составляют механизм, приводящий к установлению теплового равновесия в фононном газе, т. е. к установлению равновесного теплового движения в решетке.

При всех таких процессах должен соблюдаться закон сохранения энергии, а также закон сохранения квазиимпульса. Последний, однако, требует сохранения суммарного квазиимпульса фононов лишь с точностью до прибавления любого вектора вида $\hbar\mathbf{b}$, что связано с неоднозначностью самого квазиимпульса. Таким образом, начальные ($\mathbf{p}$) и конечные ($\mathbf{p}'$) квазиимпульсы при каком-либо процессе столкновения фононов должны быть связаны соотношением вида[1])

$$\sum \mathbf{p} = \sum \mathbf{p}' + \hbar\mathbf{b}. \tag{71.4}$$

В решетке может быть возбуждено одновременно сколько угодно одинаковых фононов; другими словами, в каждом квантовом состоянии фононов может находиться любое их число (в классической картине этому отвечает произвольная интенсивность волн). Это значит, что фононный газ подчиняется статистике Бозе. Поскольку к тому же полное число частиц в этом газе не является заданным и само определяется условиями равновесия, то его химический потенциал равен нулю (см. § 63). Поэтому среднее число фононов в каждом квантовом состоянии (с квазиимпульсом $\mathbf{p}$ и энергией ε) определяется в тепловом равновесии функцией распределения Планка

$$\overline{n}_p = \frac{1}{e^{\varepsilon(\mathbf{p})/T} - 1}. \tag{71.5}$$

Отметим, что при высоких температурах ($T \gg \varepsilon$) это выражение переходит в

$$\overline{n}_p = \frac{T}{\varepsilon(\mathbf{p})}, \tag{71.6}$$

т. е. число фононов в данном состоянии пропорционально температуре.

Понятие о фононах является частным случаем более общего понятия, играющего основную роль в теории квантовых энергетических спектров всяких макроскопических тел. Всякое слабо возбужденное состояние макроскопического тела может рассматриваться в квантовой механике как совокупность отдельных *элементарных возбуждений*. Эти элементарные возбуждения ведут себя как некоторые квазичастицы, движущиеся в занимаемом телом объеме. До тех пор, пока число элементарных возбуждений достаточно мало, они «не взаимодействуют» друг с другом (т. е. их энергии просто складываются), так что их совокупность можно рассматривать как идеальный газ квазичастиц.

[1]) Процессы, в которых суммарный квазиимпульс не остается постоянным, а меняется на $\hbar\mathbf{b}$, называют *процессами переброса*.

Подчеркнем лишний раз, что понятие элементарных возбуждений возникает как способ квантовомеханического описания коллективного движения атомов тела, и они ни в какой мере не могут быть отождествлены с отдельными атомами или молекулами.

В случае фононов их взаимодействию отвечает (в классической картине) ангармонизм колебаний атомов в решетке. Но, как уже было отмечено в § 64, в твердых телах эти колебания фактически всегда малы, а потому и «почти гармоничны». Поэтому взаимодействие фононов в твердых телах фактически всегда слабо.

В заключение выпишем формулы, определяющие термодинамические величины твердого тела по спектру фононов в нем.

Свободная энергия твердого тела в термодинамическом равновесии дается формулой (64.1). Перейдя в ней от суммирования к интегрированию по непрерывному ряду фононных состоний, имеем

$$F = N\varepsilon_0 + T\sum_{\alpha=1}^{3\nu}\int \ln\Big[1-\exp\Big(-\frac{\hbar\omega_\alpha(\mathbf{k})}{T}\Big)\Big]\frac{Vd^3k}{(2\pi)^3}, \tag{71.7}$$

где суммирование производится по всем ветвям спектра, а интегрирование — по значениям $\mathbf{k}$ в одной ячейке обратной решетки [1]). Введя плотности $g_\alpha(\omega)$ числа состояний в каждой ветви спектра и перейдя к интегрированию по частотам, эту формулу можно записать также и в виде

$$F = N\varepsilon_0 + TV\sum_{\alpha=1}^{3\nu}\int \ln(1-e^{-\hbar\omega/T})g_\alpha(\omega)d\omega. \tag{71.8}$$

Неравновесное макроскопическое состояние твердого тела описывается некоторым неравновесным распределением фононов по их квантовым состояниям, подобно тому, как это делается для идеального газа. Энтропия тела в таком состоянии может быть вычислена с помощью полученных в § 55 (для бозе-газа) формул. В частности, если в каждом состоянии имеется много фононов, энтропия равна

$$S = \sum_j G_j \ln\frac{eN_j}{G_j},$$

где N_j — число фононов в группе из G_j близких состояний (см. (55.8)). Этот случай отвечает высоким температурам ($T \gg \Theta$). Перепишем эту формулу в интегральном виде, отвечаю-

[1]) Эта формула была уже использована в § 68 для вклада в свободную энергию от акустических ветвей спектра.

щем классической картине тепловых колебаний. Число состояний фононов (в каждой из ветвей спектра), приходящихся на интервал d^3k значений волнового вектора и элемента dV пространственного объема, есть $d\tau = d^3k dV/(2\pi)^3$. Пусть $U_\alpha(\mathbf{r},\mathbf{k})d\tau$ — энергия тепловых колебаний в том же элементе фазового пространства $d\tau$. Соответствующее число фононов есть

$$\frac{U_\alpha(\mathbf{r},\mathbf{k})}{\hbar\omega_\alpha(\mathbf{k})}d\tau.$$

Подставляя эти выражения вместо G_j и N_j и переходя к интегрированию, получим следующую формулу для энтропии твердого тела с заданным неравновесным распределением энергии в спектре тепловых колебаний:

$$S = \sum_{\alpha=1}^{3\nu}\int \ln\frac{eU_\alpha(\mathbf{r},\mathbf{k})}{\hbar\omega_\alpha(\mathbf{k})}d\tau. \tag{71.9}$$

§ 72. Операторы рождения и уничтожения фононов

Покажем теперь, каким образом введенные в предыдущем параграфе понятия появляются при последовательном проведении квантования колебаний решетки. Получающиеся при этом формулы имеют и самостоятельное значение, — на них основана математическая техника для изучения элементарных актов взаимодействия фононов.

Произвольное колебательное движение кристаллической решетки может быть представлено в виде наложения бегущих плоских волн[1]). Если рассматривать объем решетки как большой, но конечный, то волновой вектор $\mathbf{k}$ будет пробегать ряд хотя и близких друг к другу, но дискретных значений. Смещения атомов $\mathbf{u}_s(t,\mathbf{n})$ изобразятся тогда дискретной суммой вида

$$\mathbf{u}_s(t,\mathbf{n}) = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\alpha=1}^{3\nu}\sum_{\mathbf{k}}(a_{\mathbf{k}\alpha}\mathbf{e}_s^{(\alpha)}(\mathbf{k})e^{i\mathbf{k}\mathbf{r_n}} + a^*_{\mathbf{k}\alpha}\mathbf{e}_s^{(\alpha)^*}(\mathbf{k})e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r_n}}) \tag{72.1}$$

(N — число элементарных ячеек в решетке). Суммирование производится по всем (не эквивалентным) значениям $\mathbf{k}$ и по всем ветвям спектра колебаний, а остальные обозначения имеют следующий смысл.

[1]) Вполне аналогично тому, как это делается для свободного электромагнитного поля — ср. II, § 52.

Векторы $\mathbf{e}_s^{(\alpha)}$ в (72.1) — векторы поляризации колебаний, т. е. амплитуды, которые не только удовлетворяют уравнениям (69.7), но и предполагаются теперь нормированными определенным условием. Это условие (вместе с соотношениями ортогональности (69.11)) запишем в виде

$$\sum_{s=1}^{\nu} \frac{m_s}{m} \mathbf{e}_s^{(\alpha)}(\mathbf{k})[\mathbf{e}_s^{(\alpha')}(\mathbf{k})]^* = \delta_{\alpha\alpha'} \tag{72.2}$$

($m = \sum m_s$ — суммарная масса атомов в одной ячейке). Условия (72.2) оставляют еще произвольным общий (не зависящий от s) фазовый множитель в векторах $\mathbf{e}_s^{(\alpha)}$. Этот произвол позволяет наложить на эти векторы дополнительные условия

$$\mathbf{e}_s^{(\alpha)}(-\mathbf{k}) = [\mathbf{e}_s^{\alpha}(\mathbf{k})]^* \tag{72.3}$$

(возможность такого выбора очевидна из того, что в силу соотношений (69.10) векторы, стоящие в обеих частях равенства (72.3), удовлетворяют одинаковым уравнениям).

Коэффициенты $a_{\mathbf{k}\alpha}$ в (72.1) — функции времени, удовлетворяющие уравнениям

$$\ddot{a}_{\mathbf{k}\alpha} + \omega_\alpha^2(\mathbf{k}) a_{\mathbf{k}\alpha} = 0, \tag{72.4}$$

получающимся подстановкой (72.1) в уравнения (69.4). Положим

$$a_{\mathbf{k}\alpha} \propto \exp[-i\omega_\alpha(\mathbf{k})t]; \tag{72.5}$$

тогда каждый член в сумме будет зависеть только от разности $\mathbf{k}\mathbf{r}_n - \omega_\alpha t$, т. е. представит собой волну, бегущую в направлении $\mathbf{k}$.

Колебательная энергия решетки выражается через смещения и скорости атомов формулой

$$E = \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{n}s} m_s \dot{\mathbf{u}}_s^2(\mathbf{n}) + \frac{1}{2}\sum_{\substack{\mathbf{n}\mathbf{n}' \\ ss'}} \Lambda_{ik}^{ss'}(\mathbf{n}-\mathbf{n}') u_{si}(\mathbf{n}) u_{s'k}(\mathbf{n}'). \tag{72.6}$$

Подставим сюда разложение (72.1). Все члены получающихся сумм, содержащие множители $\exp[\pm i(\mathbf{k} \pm \mathbf{k}')\mathbf{r}_n]$ с $\mathbf{k} \pm \mathbf{k}' \neq 0$ обращаются в нуль при суммировании по $\mathbf{n}$ в силу того, что

$$\sum_{\mathbf{n}} e^{iq\mathbf{r}_\mathbf{n}} = \begin{cases} N & \text{при} \quad \mathbf{q} = 0, \\ 0 & \text{при} \quad \mathbf{q} \neq 0, \end{cases}$$

где $\mathbf{q}$ пробегает все неэквивалентные значения (см. § 133). Учитывая также условия (72.2), (72.3), преобразуем кинетическую

энергию к виду

$$\sum_{\alpha\mathbf{k}} m\omega_\alpha^2 \Big\{ a_{\mathbf{k}\alpha} a^*_{\mathbf{k}\alpha} + \frac{1}{2}(a_{\mathbf{k}\alpha} a_{-\mathbf{k}\alpha} + a^*_{\mathbf{k}\alpha} a^*_{-\mathbf{k}\alpha}) \Big\}.$$

Потенциальная энергия в (72.6) с помощью уравнений движения (69.4) переписывается в виде

$$-\frac{1}{2}\sum_{\mathbf{n}s} m_s \ddot{\mathbf{u}}_s(\mathbf{n})\mathbf{u}_s(\mathbf{n})$$

и затем преобразуется аналогичным образом; в результате она приводится к виду, отличающемуся от кинетической энергии лишь знаком перед вторым членом в фигурных скобках. Складывая обе части энергии, найдем

$$E = \sum_{\alpha\mathbf{k}} 2m\omega_\alpha^2(\mathbf{k})|a_{\mathbf{k}\alpha}|^2. \tag{72.7}$$

Таким образом, полная энергия колебаний решетки выражается в виде суммы энергий, связанных с каждой из волн в отдельности.

Произведем теперь преобразование, в результате которого уравнения движения решетки примут вид канонических уравнений механики. Для этого вводим вещественные «канонические переменные» $Q_{\mathbf{k}\alpha}$ и $P_{\mathbf{k}\alpha}$ согласно определению

$$\begin{aligned} Q_{\mathbf{k}\alpha} &= \sqrt{m}(a_{\mathbf{k}\alpha} + a^*_{\mathbf{k}\alpha}), \\ P_{\mathbf{k}\alpha} &= -i\omega_\alpha(\mathbf{k})\sqrt{m}(a_{\mathbf{k}\alpha} - a^*_{\mathbf{k}\alpha}) = \dot{Q}_{\mathbf{k}\alpha}. \end{aligned} \tag{72.8}$$

Выразив отсюда $a_{\mathbf{k}\alpha}$ и $a^*_{\mathbf{k}\alpha}$ и подставив в (72.7), получим гамильтонову функцию решетки

$$H = \frac{1}{2}\sum_{\alpha\mathbf{k}} [P^2_{\mathbf{k}\alpha} + \omega_\alpha^2(\mathbf{k})Q^2_{\mathbf{k}\alpha}]. \tag{72.9}$$

При этом уравнения Гамильтона $\partial H/\partial P_{\mathbf{k}\alpha} = \dot{Q}_{\mathbf{k}\alpha}$ совпадают с равенствами $P_{\mathbf{k}\alpha} = \dot{Q}_{\mathbf{k}\alpha}$, а из $\partial H/\partial Q_{\mathbf{k}\alpha} = -\dot{P}_{\mathbf{k}\alpha}$ находим уравнения

$$\ddot{Q}_{\mathbf{k}\alpha} + \omega_\alpha^2(\mathbf{k})Q_{\mathbf{k}\alpha} = 0,$$

совпадающие с уравнениями движения решетки.

Таким образом, функция Гамильтона представлена в виде суммы независимых членов, каждый из которых имеет вид гамильтоновой функции одномерного гармонического осциллятора. Такой способ описания классического колебательного

движения делает очевидным путь перехода к квантовой теории[1]). Мы должны рассматривать теперь канонические переменные — обобщенные координаты $Q_{\mathbf{k}\alpha}$ и обобщенные импульсы $P_{\mathbf{k}\alpha}$ — как операторы с правилом коммутации

$$\widehat{P}_{\mathbf{k}\alpha}\widehat{Q}_{\mathbf{k}\alpha} - \widehat{Q}_{\mathbf{k}\alpha}\widehat{P}_{\mathbf{k}\alpha} = -i\hbar. \tag{72.10}$$

Функция Гамильтона (72.9) заменяется таким же оператором, собственные значения которого известны из квантовой механики:

$$E = \sum_{\alpha\mathbf{k}} \hbar\omega_\alpha(\mathbf{k})\Big(n_{\mathbf{k}\alpha} + \frac{1}{2}\Big), \quad n_{\mathbf{k}\alpha} = 0, 1, 2\ldots \tag{72.11}$$

Эта формула и дает возможность ввести понятие о фононах в указанном в § 71 смысле: возбужденное состояние решетки можно рассматривать как совокупность элементарных возбуждений (квазичастиц), каждое из которых имеет энергию $\hbar\omega_\alpha(\mathbf{k})$, являющуюся определенной функцией параметра (квазиимпульса) $\mathbf{k}$. Квантовые числа $n_{\mathbf{k}\alpha}$ становятся при этом числами заполнения различных состояний квазичастиц[2]).

Согласно известным свойствам гармонического осциллятора в квантовой механике величины $\omega_\alpha(\mathbf{k})Q_{\mathbf{k}\alpha} \pm iP_{\mathbf{k}\alpha}$ имеют матричные элементы только для переходов с изменением чисел $n_{\mathbf{k}\alpha}$ на единицу (см. III, § 23). Именно, если ввести операторы

$$\begin{aligned} \widehat{c}_{\mathbf{k}\alpha} &= \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega_\alpha(\mathbf{k})}}[\omega_\alpha(\mathbf{k})\widehat{Q}_{\mathbf{k}\alpha} + i\widehat{P}_{\mathbf{k}\alpha}], \\ \widehat{c}^{\,+}_{\mathbf{k}\alpha} &= \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega_\alpha(\mathbf{k})}}[\omega_\alpha(\mathbf{k})\widehat{Q}_{\mathbf{k}\alpha} - i\widehat{P}_{\mathbf{k}\alpha}], \end{aligned} \tag{72.12}$$

то отличны от нуля матричные элементы

$$\langle n_{\mathbf{k}\alpha} - 1|\widehat{c}_{\mathbf{k}\alpha}|n_{\mathbf{k}\alpha}\rangle = \langle n_{\mathbf{k}\alpha}|\widehat{c}^{\,+}_{\mathbf{k}\alpha}|n_{\mathbf{k}\alpha} - 1\rangle = \sqrt{n_{\mathbf{k}\alpha}}. \tag{72.13}$$

Правила коммутации этих операторов получаются из определения (72.12) и правила (72.10):

$$\widehat{c}_{\mathbf{k}\alpha}\widehat{c}^{\,+}_{\mathbf{k}\alpha} - \widehat{c}^{\,+}_{\mathbf{k}\alpha}\widehat{c}_{\mathbf{k}\alpha} = 1. \tag{72.14}$$

Из (72.13) видно, что в смысле воздействия на функции чисел заполнения операторы $\widehat{c}_{\mathbf{k}\alpha}$ и $\widehat{c}^{\,+}_{\mathbf{k}\alpha}$ играют роль операторов

[1]) Аналогично тому, как производится переход от классического описания свободного электромагнитного поля к квантовой картине фотонов — см. IV, § 2.

[2]) Что касается «нулевой» энергии $\sum \hbar\omega_\alpha/2$, остающейся в (72.11) при всех $n_{\mathbf{k}\alpha} = 0$, то ее следует включить в энергию основного состояния тела. Эта величина конечна (уже в силу конечности числа членов в суммме), и ее существование не приводит здесь к каким-либо принципиальным затруднениям (в отличие от квантовой электродинамики, где сумма $\sum \hbar\omega$, расходится).

уничтожения и рождения фононов. При этом правило (72.14) отвечает, как и следовало, статистике Бозе.

Вместе с величинами $c_{\mathbf{k}\alpha}$ становятся операторами (в смысле вторичного квантования) также и векторы смещения [1])

$$\widehat{\mathbf{u}}_s(\mathbf{n}) = \sqrt{\frac{\hbar}{2mN}} \sum_{\alpha\mathbf{k}} \frac{1}{\sqrt{\omega_\alpha(\mathbf{k})}} [\widehat{c}_{\mathbf{k}\alpha} \mathbf{e}_s^{(\alpha)}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_\mathbf{n}} + \widehat{c}^{\,+}_{\mathbf{k}\alpha} \mathbf{e}_s^{(\alpha)^*}(\mathbf{k}) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_\mathbf{n}}]. \tag{72.15}$$

С помощью этого выражения ангармонические члены в гамильтониане (члены третьего и более высоких степеней по смещениям) выражаются через произведения различного числа операторов рождения и уничтожения фононов. Эти члены и представляют собой возмущение, приводящее к различным процессам рассеяния фононов, — процессам с изменениями фононных чисел заполнения.

§ 73. Отрицательные температуры

Мы рассмотрим теперь некоторые своеобразные явления, связанные со свойствами парамагнитных диэлектриков. Последние характеризуются тем, что их атомы обладают более или менее свободно ориентирующимися механическими (а с ними и магнитными) моментами. Взаимодействие этих моментов (магнитное или обменное в зависимости от их взаимных расстояний) приводит к появлению нового «магнитного» спектра, налагающегося на обычный диэлектрический спектр.

Этот новый спектр целиком заключен в конечном энергетическом интервале — интервале порядка величины энергии взаимодействия магнитных моментов всех атомов тела, расположенных на определенных расстояниях друг от друга в узлах кристаллической решетки; эта энергия, отнесенная к одному атому, может составлять от десятых долей до сотни градусов. В этом отношении магнитный энергетический спектр существенно отличается от обычных спектров, которые благодаря наличию кинетической энергии частиц простираются до сколь угодно больших значений энергии [2]).

В связи с этой особенностью можно рассмотреть область температур, больших по сравнению со всем допустимым интер-

[1]) Из определений (72.8) и (72.12) легко убедиться, что величины $c_{\mathbf{k}\alpha}$ отличаются от $a_{\mathbf{k}\alpha}$ лишь множителем.

[2]) Электронные (в том числе магнитные) спектры различных категорий твердых тел будут изучены в другом томе этого курса (том IX). В данном же параграфе рассматриваются лишь чисто термодинамические следствия указанного общего свойства магнитного спектра.

валом значений энергии, приходящейся на один атом. Связанная с магнитной частью спектра свободная энергия $F_{\text{маг}}$ вычисляется при этом аналогично тому, как что делалось в § 32.

Пусть E_n — уровни энергии системы взаимодействующих моментов. Тогда имеем для интересующей нас статистической суммы

$$Z_{\text{маг}} = \sum_n e^{-E_n/T} \approx \sum_n \Big(1 - \frac{E_n}{T} + \frac{1}{2T^2} E_n^2\Big).$$

Здесь, как и в § 32, формальное разложение в ряд по степеням, вообще говоря, не малой величины E_n/T даст после логарифмирования разложение по малой величине $\sim E_n/NT$, где N — число атомов. Полное число уровней в рассматриваемом спектре конечно и равно числу всех возможных комбинаций ориентаций атомных моментов; так, если все моменты одинаковы, это есть g^N, где g — число возможных ориентаций отдельного момента относительно решетки. Понимая здесь усреднение в смысле простого арифметического усреднения, перепишем $Z_{\text{маг}}$ в виде

$$Z_{\text{маг}} = g^N \Big(1 - \frac{1}{T}\overline{E}_n + \frac{1}{2T^2}\langle E_n^2\rangle\Big).$$

Наконец, логарифмируя и снова разлагая с той же точностью в ряд, получим для свободной энергии следующее выражение:

$$F_{\text{маг}} = -T \ln Z_{\text{маг}} = -NT \ln g + \overline{E}_n - \frac{1}{2T}\langle (E_n - \overline{E}_n)^2\rangle. \quad (73.1)$$

Отсюда энтропия

$$S_{\text{маг}} = N \ln g - \frac{1}{2T^2}\langle (E_n - \overline{E}_n)^2\rangle, \quad (73.2)$$

энергия

$$E_{\text{маг}} = \overline{E}_n - \frac{1}{T}\langle (E_n - \overline{E}_n)^2\rangle \quad (73.3)$$

и теплоемкость

$$C_{\text{маг}} = \frac{1}{T^2}\langle (E_n - \overline{E}_n)^2\rangle. \quad (73.4)$$

Будем рассматривать совокупность закрепленных в узлах решетки и взаимодействующих друг с другом атомных моментов как изолированную систему, отвлекаясь от ее взаимодействия с колебаниями решетки, которое обычно очень слабо. Формулы (73.1)–(73.4) определяют термодинамические величины этой системы при высоких температурах.

Приведенное в § 10 доказательство положительности температуры было основано на условии устойчивости системы по отношению к возникновению в ней внутренних макроскопических

движений. Но рассматриваемая нами здесь система моментов по самому своему существу вообще неспособна к макроскопическому движению, и потому указанные соображения к ней неприменимы. Неприменимо также и доказательство, основанное на условии нормировки распределения Гиббса (§ 36), — поскольку в данном случае система обладает лишь конечным числом конечных же уровней энергии, то нормировочная сумма сходится при любом знаке T.

Таким образом, мы приходим к любопытному результату, что система взаимодействующих моментов может обладать как положительными, так и отрицательными температурами. Проследим за свойствами системы при различных температурах.

При температуре $T = 0$ система находится в своем низшем квантовом состоянии, а ее энтропия равна нулю. По мере возрастания температуры монотонно возрастают также энергия и энтропия системы. При $T = +\infty$ энергия равна $\overline{E}_n$, а энтропия достигает максимального значения $N \ln g$; эти значения соответствуют равновероятному распределению по всем квантовым состояниям системы, в которое переходит при $T \to \infty$ распределение Гиббса.

Температура $T = -\infty$ физически тождественна с температурой $T = +\infty$; оба эти значения дают одинаковое распределение и одинаковые значения термодинамических величин системы. Дальнейшему увеличению энергии системы соответствует увеличение температуры от $T = -\infty$, причем температура, будучи отрицательной, уменьшается по абсолютной величине. Энтропия при этом монотонно убывает (рис. 10)[1]). Наконец, при $T = -0$ энергия достигает своего наибольшего значения, а энтропия снова обращается в нуль; система находится при этом в своем наиболее высоком квантовом состоянии.

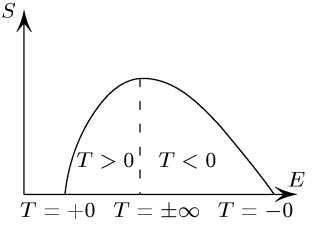


Рис. 10

Таким образом, область отрицательных температур лежит не «под абсолютным нулем», а «над бесконечной температурой». В этом смысле можно сказать, что отрицательные температуры «более высоки», чем положительные. В соответствии с таким утверждением находится и тот факт, что при взаимодействии системы, обладающей отрицательной температурой, с системой, температура которой положительна (с колебаниями

[1]) Вблизи точки максимума кривая $S = S(E)$ симметрична, но вдали от этой точки симметрии, вообще говоря, не должно быть.

решетки), энергия должна переходить от первой ко второй, в чем легко убедиться тем же способом, каким рассматривался в § 9 обмен энергией между телами с различной температурой.

Состояния с отрицательной температурой могут быть фактически осуществлены в парамагнитной системе ядерных моментов в кристалле, в котором время релаксации t_2 для взаимодействия ядерных спинов друг с другом очень мало по сравнению со временем релаксации t_1 для взаимодействия спинов с решеткой (*E. Purcell, R. Pound*, 1951). Пусть кристалл намагничивается в сильном магнитном поле, после чего направление поля меняется на обратное настолько быстро, что спины «не успевают» последовать за ним. В результате система окажется в неравновесном состоянии с энергией очевидным образом более высокой, чем $\overline{E}_n$. В течение времени порядка t_2 система достигнет равновесного состояния с той же энергией. Если в дальнейшем поле будет адиабатически выключено, система останется в равновесном состоянии, которое будет, очевидно, иметь отрицательную температуру. Дальнейший обмен энергией между спиновой системой и решеткой, сопровождающийся выравниванием их температур, произойдет за время порядка t_1.

ГЛАВА VII

НЕИДЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ

§ 74. Отклонение газов от идеальности

Уравнение состояния идеального газа часто может применяться с достаточной точностью к реальным газам. Это приближение, однако, может оказаться недостаточным, и тогда возникнет необходимость в учете отклонений реального газа от идеальности, связанных со взаимодействием составляющих его молекул.

Мы сделаем это здесь, считая газ все же достаточно разреженным — настолько, чтобы можно было пренебречь тройными, четверными и т. д. столкновениями молекул и предположить, что их взаимодействие осуществляется лишь путем парных столкновений.

Для упрощения записи формул рассмотрим сначала одноатомный реальный газ. Движение его частиц можно рассматривать классически, так что его энергия запишется в виде

$$E(p,q)=\sum_{a=1}^{N}\frac{p_a^2}{2m}+U, \tag{74.1}$$

где первый член есть кинетическая энергия N атомов газа, а U — энергия их взаимодействия друг с другом. У одноатомного газа U есть функция только взаимных расстояний атомов. Статистический интеграл $\int e^{-E(p,q)/T}d\Gamma$ разбивается на произведение интеграла по импульсам атомов и интеграла по их координатам. Последний имеет вид

$$\int\cdots\int e^{-U/T}dV_1\ldots dV_N,$$

где интегрирование по каждому из $dV_a=dx_a dy_a dz_a$ производится по всему занимаемому газом объему V. Для идеального газа $U=0$, и этот интеграл был бы равен просто V^N. Ясно поэтому, что при вычислении свободной энергии по общей формуле (31.5) мы получим

$$F=F_{\text{ид}}-T\ln\frac{1}{V^N}\int\cdots\int e^{-U/T}dV_1\ldots dV_N, \tag{74.2}$$

где $F_{\text{ид}}$ — свободная энергия идеального газа. Прибавляя и вычитая из подынтегрального выражения по единице, перепишем эту формулу в виде

$$F = F_{\text{ид}} - T\ln\Big\{\frac{1}{V^N}\int\cdots\int\Big(e^{-U/T}-1\Big)dV_1\ldots dV_N + 1\Big\}. \quad (74.3)$$

Для проведения дальнейших вычислений мы воспользуемся следующим формальным приемом. Предположим, что газ не только достаточно разрежен, но и что количество его достаточно мало — так, чтобы можно было считать, что в газе одновременно сталкивается не более одной пары атомов. Такое предположение нисколько не повлияет на общность получающихся формул, ибо в силу аддитивности свободной энергии заранее известно, что она должна иметь вид $F = Nf(T, V/N)$ (см. § 24), и потому формулы, выведенные для небольшого количества газа, автоматически справедливы и для любого его количества.

Взаимодействие между атомами не очень мало только тогда, когда соответствующие два атома находятся очень близко друг от друга, т. е. практически сталкиваются. Поэтому подынтегральное выражение в формуле (74.3) заметно отлично от нуля только в тех случаях, когда какие-нибудь два атома очень близки друг к другу. Согласно сделанному предположению этому условию может удовлетворять одновременно не больше одной пары атомов, причем эту пару можно выбрать из N атомов $(1/2)N(N-1)$ способами. Вследствие этого интеграл в (74.3) можно написать в виде

$$\frac{N(N-1)}{2}\int\cdots\int\Big(e^{-U_{12}/T}-1\Big)dV_1\ldots dV_N,$$

где U_{12} — энергия взаимодействия двух атомов (каких именно — не имеет значения ввиду их одинаковости); U_{12} зависит уже только от координат каких-либо двух атомов. По всем остальным можно, следовательно, проинтегрировать, что даст V^{N-2}. Кроме того, можно, конечно, написать N^2 вместо $N(N-1)$, поскольку N — очень большое число; подставляя получающееся выражение в (74.3) вместо стоящего там интеграла и воспользовавшись тем, что $\ln(1+x)\approx x$ при $x \ll 1$, имеем [1])

$$F = F_{\text{ид}} - \frac{TN^2}{2V^2}\iint(e^{-U_{12}/T}-1)dV_1dV_2,$$

[1]) Мы увидим ниже, что первый член под знаком логарифма в формуле (74.3) пропорционален N^2/V. Поэтому произведенное разложение связано именно со сделанным выше предположением — не только плотность (N/V) газа мала, но и его количество невелико.

где $dV_1 dV_2$ — произведение дифференциалов координат двух атомов.

Но U_{12} есть функция только взаимного расстояния обоих атомов, т. е. разностей их координат. Поэтому, если ввести вместо координат каждого из атомов координаты их общего центра инерции и их относительные координаты, то U_{12} будет зависеть только от вторых (произведение дифференциалов которых мы обозначим через dV). По координатам общего центра инерции можно, следовательно, проинтегрировать, причем это даст снова объем V. Окончательно получаем

$$F = F_{\text{ид}} + \frac{N^2 TB(T)}{V}, \tag{74.4}$$

где

$$B(T) = \frac{1}{2}\int (1 - e^{-U_{12}/T}) dV. \tag{74.5}$$

Отсюда находим давление $P = -\partial F/\partial V$:

$$P = \frac{NT}{V}\left(1 + \frac{NB(T)}{V}\right) \tag{74.6}$$

(так как $P_{\text{ид}} = NT/V$). Это — уравнение состояния газа в рассматриваемом приближении.

Согласно теореме о малых добавках (§ 15) изменения свободной энергии и термодинамического потенциала при малом изменении внешних условий или свойств тела равны друг другу, причем одно берется при постоянном объеме, а другое — при постоянном давлении. Если рассматривать отклонение газа от идеальности как такое изменение, то из (74.4) можно непосредственно перейти к Φ. Для этого надо только в поправочном члене в (74.4) выразить объем через давление, причем это следует сделать по уравнению состояния идеального газа:

$$\Phi = \Phi_{\text{ид}} + NBP. \tag{74.7}$$

Отсюда можно выразить объем через давление:

$$V = \frac{NT}{P} + NB. \tag{74.8}$$

Все сказанное относилось к одноатомным газам. Те же формулы остаются, однако, в силе и для многоатомных газов. В этом случае потенциальная энергия взаимодействия молекул друг с другом зависит не только от их взаимного расстояния, но и от взаимной ориентации. Если, как это почти всегда имеет место, вращение молекул может рассматриваться классически, то можно сказать, что U_{12} есть функция координат центров инерции молекул и каких-либо вращательных координат

(углов), которые определяют их ориентацию в пространстве. Легко сообразить, что все отличие от случая одноатомного газа сведется к тому, что под dV_a надо будет понимать произведение дифференциалов всех перечисленных координат молекулы. Но вращательные координаты всегда можно выбрать таким образом, чтобы интеграл $\int dV_a$ был по-прежнему равен объему газа V. Действительно, интегрирование по координатам центра инерции дает этот объем V, а интегрирование по углам дает некоторую постоянную, причем углы могут быть всегда нормированы так, чтобы эта постоянная была равна единице. Поэтому все выведенные в этом параграфе формулы сохраняют тот же вид и для многоатомных газов с той лишь разницей, что в (74.5) dV есть теперь произведение дифференциалов координат, определяющих относительное расстояние между двумя молекулами, а также их относительную ориентацию [1]).

Все полученные формулы имеют смысл, разумеется, при условии сходимости интеграла (74.5). Для этого во всяком случае необходимо, чтобы силы взаимодействия между молекулами достаточно быстро убывали с расстоянием: на больших расстояниях U_{21} должна убывать быстрее, чем $1/r^3$ [2]).

Если это условие не удовлетворяется, то газ, состоящий из одинаковых частиц, вообще не может существовать как однородное тело. В этом случае на каждый участок вещества будут действовать очень большие силы со стороны удаленных частей газа. Поэтому участки, находящиеся вблизи и вдали от границы занимаемого газом объема, будут находиться в существенно различных условиях, в результате чего и нарушится однородность газа.

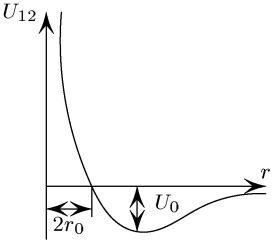


Рис. 11

Для одноатомных газов функция $U_{12}(r)$ имеет вид, изображенный на рис. 11; по оси абсцисс отложено рассстояние r между атомами. На малых расстояниях U_{12} увеличивается с уменьшением расстояния, что соответствует силам отталкивания между атомами; начиная примерно с места, где кривая пересекает ось абсцисс, она круто идет вверх, так что U_{12}

[1]) Если частицы газа обладают спином, то вид функции U_{12} зависит, вообще говоря, от направления спинов. В этом случае к интегрированию по dV добавляется суммирование по направлениям спина.

[2]) Для всех атомных или молекулярных газов это условие всегда выполняется — силы взаимодействия между электрически нейтральными атомами или молекулами (в том числе дипольными), усредненные по взаимным ориентациям частиц, убывают на больших расстояниях по закону $U_{12} \propto 1/r^6$ (см. III, § 89).

скоро делается чрезвычайно большой, соответственно взаимной «непроницаемости» атомов (на этом основании расстояние r_0 иногда называют радиусом атома). На больших расстояниях U_{12} медленно увеличивается, асимптотически приближаясь к нулю. Увеличение U_{12} с расстоянием соответствует взаимному притяжению атомов. Точка минимума U_{12} соответствует некоторому устойчивому равновесию. При этом абсолютное значение энергии в этой точке, U_0, обычно невелико (U_0 — порядка величины критической температуры данного вещества).

В случае многоатомного газа энергия взаимодействия имеет аналогичный характер, хотя, конечно, уже не может быть изображена в виде кривой рис. 11, так как является функцией от большего числа переменных.

Этих сведений о характере функции U_{12} достаточно для того, чтобы определить знак $B(T)$ в предельных случаях высоких и низких температур. При высоких температурах ($T \gg U_0$) во всей области $r > 2r_0$ имеем $|U_{12}|/T \ll 1$, и подынтегральное выражение в $B(T)$ (74.5) близко к нулю. Поэтому значение интеграла в основном определяется областью $r < 2r_0$, в которой U_{12}/T положительно и велико; в этой области, следовательно, подынтегральное выражение положительно, а потому положителен и весь интеграл. Таким образом, при высоких температурах $B(T)$ положительно.

Напротив, при низких температурах ($T \ll U_0$) основную роль в интеграле играет область $r > 2r_0$, в которой теперь U_{12}/T отрицательно и велико по абсолютной величине. Поэтому при достаточно низких температурах $B(T)$ должно быть отрицательным, причем зависимость $B(T)$ от температуры в основном определяется экспоненциальным множителем: $-\exp(U_0/T)$. Будучи положительным при высоких и отрицательным при низких температурах, $B(T)$ должно проходить при некоторой температуре через нуль [1]).

Наконец, рассмотрим процесс Джоуля–Томсона, происходящий с неидеальным газом. Изменение температуры при этом процессе определяется производной

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_W = \frac{1}{C_p}\left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V\right] \tag{74.9}$$

(см. (18.2)). Для идеального газа эта производная, естественно, обращается в нуль. Для газа же с уравнением состояния (74.8)

[1]) Температура $T_\text{В}$, при которой $B(T_\text{В}) = 0$, называется *точкой Бойля*. Если изображать кривые зависимости величины PV/T от P при заданных T, то изотерма $T = T_\text{В}$ имеет при $P \to 0$ горизонтальную касательную и разделяет изотермы с положительным и отрицательным начальным наклоном (все изотермы начинаются из одной точки $PV/T = 1$, $P = 0$).

получим

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_W = \frac{N}{C_p}\left(T\frac{dB}{dT} - B\right) = \frac{N}{2C_p}\int\left[e^{-U_{12}/T}\left(1 - \frac{U_{12}}{T}\right) - 1\right]dV. \tag{74.10}$$

Аналогично тому, как это было сделано для $B(T)$, легко убедиться в том, что при высоких температурах будет $(\partial T/\partial P)_W < 0$, т. е. переход газа в процессе Джоуля–Томсона от более высокого давления к более низкому приводит к повышению температуры газа. При низких температурах $(\partial T/\partial P)_W > 0$, т. е. температура газа понижается вместе с уменьшением давления. При определенной для каждого газа температуре (*точка инверсии*) эффект Джоуля–Томсона должен, следовательно, менять знак [1]) .

З а д а ч и

1. Определить $B(T)$ для газа, частицы которого отталкиваются друг от друга по закону $U_{12} = \alpha/r^n$ $(n > 3)$.

Р е ш е н и е. В (74.5) пишем $dV = 4\pi r^2 dr$ и интегрируем по dr по частям (в пределах от 0 до ∞); после этого подстановкой $\alpha/Tr^n = x$ интеграл приводится к Г-функции:

$$B(T) = \frac{2\pi}{3}\left(\frac{\alpha}{T}\right)^{3/n}\Gamma\left(1 - \frac{3}{n}\right).$$

2. *Летучестью* газа называется давление P^*, которое он имел бы при заданных значениях температуры и химического потенциала, будучи столь разреженным, чтобы его можно было считать идеальным. Определить летучесть газа с термодинамическим потенциалом (74.7).

Р е ш е н и е. Химический потенциал газа есть ($\mu_{\text{ид}}$ из (42.6))

$$\mu = \mu_{\text{ид}} + BP = T\ln P + \chi(T) + BP.$$

Приравнивая его по определению летучести к выражению $T\ln P^* + \chi(T)$, получим (с той же точностью, с которой справедливо выражение (74.7))

$$P^* = P\left(1 + \frac{BP}{T}\right) = \frac{NT}{V}\left(1 + \frac{2NB}{V}\right).$$

§ 75. Разложение по степеням плотности

Полученное в предыдущем параграфе уравнение состояния (74.6) представляет собой по существу первые два члена разложения давления по степеням $1/V$:

$$P = \frac{NT}{V}\left(1 + \frac{NB(T)}{V} + \frac{N^2C(T)}{V^2} + \dots\right). \tag{75.1}$$

[1]) Напомним, что мы рассматриваем слабо неидеальный газ, т. е. сравнительно малые давления. Только в этом приближении справедлив полученный результат — не зависящая от давления точка инверсии (ср. задачу 4 к § 76).

Первый член разложения соответствует идеальному газу. Второй член получается при учете парного взаимодействия молекул, а в следующих членах должно участвовать взаимодействие молекул по три, по четыре и т. д. [1]).

Коэффициенты $B, C, \ldots$ в разложении (75.1) называют вторым, третьим и т. д. *вириальными коэффициентами*. Для определения этих величин удобно начать с вычисления не свободной энергии, а потенциала Ω. Снова рассматриваем одноатомный газ и исходим из общей формулы (35.5), которая в применении к газу из одинаковых частиц гласит:

$$e^{-\Omega/T} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} e^{\mu N/T} \int e^{-E_N(p,q)/T} d\Gamma_N. \tag{75.2}$$

Мы ввели множитель $1/N!$, после чего интегрирование производится просто по всему фазовому пространству системы N частиц (ср. (31.7)).

В последовательных членах суммы по N энергия $E_N(p,q)$ имеет следующий вид. При $N = 0$, разумеется, $E_0(p,q) \equiv 0$. При $N = 1$ это есть просто кинетическая энергия одного атома: $E_1(p,q) = p^2/2m$. При $N = 2$ она складывается из кинетической энергии двух атомов и энергии их взаимодействия:

$$E_2(p,q) = \sum_{a=1}^{2} \frac{p_a^2}{2m} + U_{12}.$$

Аналогично

$$E_3(p,q) = \sum_{a=1}^{3} \frac{p_a^2}{2m} + U_{123},$$

где U_{123} — энергия взаимодействия трех атомов (не сводящаяся, вообще говоря, к сумме $U_{12} + U_{13} + U_{23}$), и т. д.

Подставим эти выражения в (75.2) и введем обозначение

$$\xi = \frac{e^{\mu/T}}{(2\pi\hbar)^3} \int e^{-p^2/2mT} d^3p = \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} e^{\mu/T}. \tag{75.3}$$

Ниже мы увидим, что это выражение есть не что иное, как

$$\xi = \frac{P_{\text{ид}}}{T},$$

[1]) Безразмерным малым параметром, по которому производится разложение, является в действительности отношение «объема» одной молекулы v_0 к приходящему на одну молекулу объему газа V/N (Nv_0/V).

где $P_{\text{ид}}$ — давление идеального газа при данных T и V. В результате получим

$$\Omega = -T\ln\Big(1+\xi V+\frac{\xi^2}{2!}\iint e^{-U_{12}/T}dV_1dV_2+ \\ +\frac{\xi^3}{3!}\iiint e^{-U_{123}/T}dV_1dV_2dV_3+\dots\Big).$$

Каждая из U_{12}, $U_{123},\dots$ есть функция только от взаимных расстояний атомов; поэтому, вводя относительные координаты атомов (скажем, относительно первого атома), мы уменьшим кратность интегралов на единицу, получив при этом по лишнему множителю V:

$$\Omega = -PV = -T\ln\Big(1+\xi V+\frac{\xi^2V}{2!}\int e^{-U_{12}/T}dV_2+ \\ +\frac{\xi^3V}{3!}\iint e^{-U_{123}/T}dV_2dV_3+\dots\Big).$$

Наконец, разлагаем это выражение по степеням ξ; получающийся ряд может быть представлен в виде

$$P = T\sum_{n=1}^{\infty}\frac{J_n}{n!}\xi^n, \tag{75.4}$$

где

$$J_1 = 1, \quad J_2 = \int(e^{-U_{12}/T}-1)dV_2, \\ J_3 = \iint(e^{-U_{123}/T}-e^{-U_{12}/T}-e^{-U_{13}/T}-e^{-U_{23}/T}+2)\,dV_2dV_3 \tag{75.5}$$

и т. д. Интегралы J_n построены по очевидному закону: подынтегральное выражение в J_n заметно отлично от нуля, лишь если n атомов близки друг к другу, т. е. при столкновении n атомов.

Продифференцировав (75.4) по μ, мы получим число частиц в газе, так как

$$N = -\Big(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\Big)_{T,V} = V\Big(\frac{\partial P}{\partial\mu}\Big)_{T,V}.$$

Имея в виду, что согласно определению (75.3) $\partial\xi/\partial\mu = \xi/T$, получим

$$N = V\sum_{n=1}^{\infty}\frac{J_n}{(n-1)!}\xi^n. \tag{75.6}$$

Два уравнения (75.4) и (75.6) определяют в параметрическом виде (параметр ξ) связь между P, V и T, т. е. уравнение

состояния газа. Исключая из них ξ, можно получить уравнение состояния в виде ряда (75.1) с любым желаемым числом членов [1]).

§ 76. Формула Ван-дер-Ваальса

В газах взаимодействие между молекулами весьма слабо. По мере его усиления свойства газа все больше отклоняются от свойств идеальных газов, и в конце концов газ переходит в конденсированное тело — жидкость. В последней взаимодействие между молекулами велико, и свойства этого взаимодействия (а потому и свойства жидкости) сильно зависят от конкретного рода жидкости. По этой причине невозможно, как уже указывалось, установить какие-либо общие формулы, которые бы количественно описывали свойства жидкости.

Можно, однако, найти некоторую *интерполяционную* формулу, качественно описывающую переход между жидкостью и газом. Эта формула должна давать правильные результаты в двух предельных случаях. Для разреженных газов она должна переходить в формулы, справедливые для идеальных газов. При увеличении же плотности, когда газ приближается к жидкости, она должна учитывать ограниченную сжимаемость вещества. Такая формула будет тогда качественно описывать поведение газа и в промежуточной области.

Для вывода такой формулы исследуем более подробно отклонение от идеальности при высоких температурах. Как и в предыдущих параграфах, будем сначала рассматривать одноатомный газ; по тем же соображениям, что и ранее, все получающиеся формулы будут в равной степени применимы и к многоатомным газам.

Описанный в § 74 характер взаимодействия атомов газа (см. рис. 11) позволяет определить вид первых членов разложения $B(T)$ по степеням обратной температуры; при этом мы будем считать малым отношение

$$\frac{U_0}{T} \ll 1. \tag{76.1}$$

[1]) В первом приближении $P = T\xi$, $N = V\xi$, откуда $P = NT/V = P_{\text{ид}}$. Во втором приближении

$$P = T\xi\Big(1 + \frac{J_2}{2}\xi\Big), \quad N = V\xi(1 + J_2\xi);$$

исключая из этих равенств ξ (с той же точностью), получим

$$P = \frac{NT}{V} - \frac{N^2T}{2V^2}J_2,$$

что совпадает с (74.6).

Имея в виду, что U_{12} есть функция только расстояния r между атомами, пишем в интеграле (74.5) $dV = 4\pi r^2 dr$. Разбивая область интегрирования по dr на две части, имеем

$$B(T) = 2\pi \int_0^{2r_0} (1 - e^{-U_{12}/T}) r^2 dr + 2\pi \int_{2r_0}^{\infty} (1 - e^{-U_{12}/T}) r^2 dr.$$

Но при значениях r между 0 и $2r_0$ потенциальная энергия U_{12} в общем очень велика. Поэтому в первом интеграле можно пренебречь членом $\exp(-U_{12}/T)$ по сравнению с единицей. Тогда этот интеграл становится равным положительной величине $b = 16\pi r_0^3/3$ (если для одноатомного газа рассматривать r_0 как радиус атома, то b есть его учетверенный объем). Во втором интеграле везде $|U_{12}|/T \leqslant U_0/T \ll 1$. Поэтому можно разложить подынтегральное выражение в нем по степеням U_{12}/T, ограничившись первым неисчезающим членом. Тогда второй интеграл становится равным

$$-\frac{2\pi}{T} \int_{2r_0}^{\infty} |U_{12}| r^2 dt = -\frac{2a}{T},$$

где a — положительная постоянная. Таким образом, находим, что

$$B(T) = b - \frac{a}{T}. \tag{76.2}$$

Подставив это выражение в (74.4) и (74.7), находим свободную энергию газа

$$F = F_{\text{ид}} + \frac{N^2}{V}(bT - a) \tag{76.3}$$

и его термодинамический потенциал

$$\Phi = \Phi_{\text{ид}} + NP\Big(b - \frac{a}{T}\Big). \tag{76.4}$$

Искомую интерполяционную формулу можно получить из формулы (76.3), которая сама по себе не удовлетворяет необходимым условиям, так как не учитывает ограниченную сжимаемость вещества. Подставим в (76.3) выражение для $F_{\text{ид}}$ из (42.4). Мы получим тогда

$$F = Nf(T) - NT \ln \frac{e}{N} - NT\Big(\ln V - \frac{Nb}{V}\Big) - \frac{N^2 a}{V}. \tag{76.5}$$

При выводе формулы (74.4) для свободной энергии газа мы предполагали, что газ, хотя и недостаточно разрежен для того,

чтобы считаться идеальным, однако все же имеет достаточно большой объем (так, чтобы можно было пренебречь тройными и т. д. столкновениями молекул), т. е. расстояния между молекулами в общем значительно больше, чем их размеры. Можно сказать, что объем V газа во всяком случае значительно больше чем Nb. Поэтому

$$\ln(V-Nb) = \ln V + \ln\Big(1-\frac{Nb}{V}\Big) \approx \ln V - \frac{Nb}{V}.$$

Следовательно, (76.5) можно написать в виде

$$F = Nf(T) - NT\ln\frac{e}{N}(V-Nb) - \frac{N^2a}{V} = \\ = F_{\text{ид}} - NT\ln\Big(1-\frac{Nb}{V}\Big) - \frac{N^2a}{V}. \quad (76.6)$$

В таком виде эта формула удовлетворяет поставленным выше условиям, так как при больших V она переходит в формулу для свободной энергии идеального газа, а при малых V она обнаруживает невозможность беспредельного сжатия газа (при $V < Nb$ аргумент логарифма делается отрицательным).

Зная свободную энергию, можно определить давление газа:

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{NT}{V-Nb} - \frac{N^2a}{V^2}$$

или

$$\Big(P + \frac{N^2a}{V^2}\Big)(V-Nb) = NT. \quad (76.7)$$

Это и есть искомое интерполяционное уравнение состояния реального газа — *уравнение Ван-дер-Ваальса*. Разумеется, оно является лишь одной из бесчисленных возможных интерполяционных формул, удовлетворяющих поставленным требованиям, и нет никаких физических оснований для выбора одной из них. Формула Ван-дер-Ваальса является лишь наиболее простой и удобной [1]).

Из (76.6) можно найти энтропию газа

$$S = S_{\text{ид}} + N\ln\Big(1-\frac{Nb}{V}\Big), \quad (76.8)$$

а затем его энергию $E = F + TS$

$$E = E_{\text{ид}} - \frac{N^2a}{V}. \quad (76.9)$$

[1]) При конкретном применении этой формулы значения постоянных a и b следует выбирать так, чтобы получить наилучшее согласие с опытом. Постоянную b при этом уже отнюдь нельзя рассматривать как учетверенный объем молекулы, — даже в случае одноатомного газа.

Отсюда видно, что теплоемкость $C_v = (\partial E/\partial T)_V$ ван-дер-ваальсова газа совпадает с теплоемкостью идеального газа, она зависит только от температуры и, в частности, может быть постоянной. Теплоемкость же C_p, как легко убедиться (см. задачу 1), зависит не только от температуры, но и от объема, и потому не может сводиться к постоянной.

Второй член в (76.9) сооответствует энергии взаимодействия молекул газа; он, естественно, отрицателен, так как между молекулами в среднем преобладают силы притяжения.

З а д а ч и

1. Найти $C_p - C_v$ для неидеального газа, описываемого формулой Ван-дер-Ваальса.

Р е ш е н и е. С помощью формулы (16.10) и уравнения Ван-дер-Ваальса находим

$$C_p - C_v = \frac{N}{1 - \dfrac{2Na}{TV^3}(V - Nb)^2}.$$

2. Найти уравнение адиабатического процесса для ван-дер-ваальсова газа с постоянной теплоемкостью C_v.

Р е ш е н и е. Подставляя в (76.8) $S_{\text{ид}} = N \ln V + Nc_v \ln T$ (несущественные постоянные опускаем) и приравнивая S постоянной, найдем соотношение

$$(V - Nb)T^{c_v} = \text{const}.$$

Оно отличается от соответствующего уравнения для идеального газа заменой V на $V - Nb$.

3. Для такого же газа найти изменение температуры при расширении в пустоту от объема V_1 до объема V_2.

Р е ш е н и е. При расширении в пустоту остается постоянной энергия газа. Поэтому из формулы (76.9) (с $E_{\text{ид}} = NC_vT$) находим

$$T_2 - T_1 = \frac{Na}{C_v}\left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right).$$

4. Для ван-дер-ваальсова газа найти зависимость точки инверсии процесса Джоуля–Томсона от температуры.

Р е ш е н и е. Точка инверсии определяется равенством $(\partial T/\partial V)_P = T/V$ (см. (74.9)). После подстановки T из (76.7) оно дает уравнение, которое должно быть решено совместно с (76.7). Алгебраическое вычисление приводит к следующей зависимости точки инверсии от давления:

$$T_{\text{инв}} = \frac{2a}{9b}\left(2 \pm \sqrt{1 - \frac{3b^2}{a}P}\right)^2.$$

При каждом давлении $P < a/3b^2$ имеется две точки инверсии, между которыми производная $(\partial T/\partial P)_W$ положительна, а вне этого интервала температур отрицательна. При $P > a/3b^2$ точки инверсии отсутствуют и везде $(\partial T/\partial P)_W < 0$ [1]).

[1]) Рассмотренному в конце § 74 случаю соответствует верхняя точка инверсии при $P \to 0$ ($T_{\text{инв}} = 2a/b$). Нижняя точка инверсии при малых P в газе может отсутствовать ввиду его конденсации в жидкость.

§ 77. Связь вириального коэффициента с амплитудой рассеяния

При вычислении вириальных коэффициентов в § 74–76 мы исходили из классической статистики, что практически всегда оправдано. Представляет, однако, методический интерес вопрос о вычислении этих коэффициентов в квантовом случае; реально такой случай может представить гелий при достаточно низких температурах. Покажем, каким образом может быть вычислен второй вириальный коэффициент с учетом квантования парного взаимодействия частиц газа (*E. Beth, G. E. Uhlenbeck* 1937). Мы будем рассматривать одноатомный газ, атомы которого не обладают электронным моментом; имея в виду случай гелия, будем для определенности считать также, что ядра атомов не имеют спина и что атомы подчиняются статистике Бозе.

В интересующем нас приближении достаточно сохранить в формуле (35.3), определяющей потенциал Ω, лишь первые три члена суммы по N:

$$\Omega = -T \ln\Big[1 + \sum_n e^{(\mu - E_{1n})/T} + \sum_n e^{(2\mu - E_{2n})/T}\Big]. \tag{77.1}$$

Здесь E_{1n} обозначают уровни энергии отдельного атома, а E_{2n} — уровни энергии системы двух взаимодействующих атомов. Нашей целью является вычисление лишь тех поправочных членов в термодинамических величинах, которые связаны с непосредственным взаимодействием атомов; поправки же, связанные с квантовомеханическими обменными эффектами, имеющиеся уже в идеальном газе, определяются формулой (56.15), согласно которой обменная часть второго вириального коэффициента равна (в случае статистики Бозе)

$$B_{\text{обм}} = -\frac{1}{2}\Big(\frac{\pi\hbar^2}{mT}\Big)^{3/2}. \tag{77.2}$$

Таким образом, наша задача сводится к вычислению суммы

$$Z^{(2)} = \sum_n \exp\frac{2\mu - E_{2n}}{T},$$

причем из нее должно еще быть вычтено выражение, которое получилось бы для двух невзаимодействующих атомов.

Уровни энергии E_{2n} складываются из кинетической энергии движения центра инерции обоих атомов ($p^2/4m$, где $\mathbf{p}$ — импульс этого движения, m — масса атома) и энергии их относительного движения. Последнюю мы обозначим через ε; это

есть уровни энергии частицы с массой $m/2$ (приведенная масса двух атомов), движущейся в центральном поле $U_{12}(r)$ (U_{12} — потенциальная энергия взаимодействия атомов). Движение центра инерции всегда квазиклассично, и, производя обычным образом интегрирование по его координатам и импульсам (ср. § 42), получим

$$Z^{(2)} = Ve^{2\mu/T}\left(\frac{mT}{\pi\hbar^2}\right)^{3/2}\sum e^{-\varepsilon/T}.$$

Если обозначить символом $Z_{\text{вз}}$ ту часть суммы $Z^{(2)}$, которая связана со взаимодействием частиц, то можно написать Ω в виде

$$\Omega = \Omega_{\text{ид}} - TVe^{2\mu/T}\left(\frac{mT}{\pi\hbar^2}\right)^{3/2}Z_{\text{вз}}.$$

Рассматривая второй член как малую добавку к первому и выражая его через T, V и N (с помощью формулы (45.5) для химического потенциала идеального газа), получим для свободной энергии выражение

$$F = F_{\text{ид}} - T\frac{8N^2}{V}\left(\frac{\pi\hbar^2}{mT}\right)^{3/2}Z_{\text{вз}}.$$

Дифференцируя по V, получим давление, причем интересующая нас обусловленная взаимодействием атомов часть вириального коэффициента равна

$$B_{\text{вз}}(T) = -8\left(\frac{\pi\hbar^2}{mT}\right)^{3/2}Z_{\text{вз}}. \tag{77.3}$$

Спектр уровней энергии ε состоит из дискретного спектра отрицательных значений (соответствующих финитному относительному движению атомов) и непрерывного спектра положительных значений (инфинитное движение). Первые обозначим символом ε_n; вторые же можно написать в виде p^2/m, где $\mathbf{p}$ — импульс относительного движения атомов, разошедшихся на большое расстояние друг от друга. Сумма

$$\sum_n e^{|\varepsilon_n|/T}$$

по дискретному спектру входит в $Z_{\text{вз}}$ целиком. Из интеграла же по непрерывному спектру надо отделить часть, соответствующую свободному движению невзаимодействующих частиц. Для этого применим следующий прием.

На больших расстояниях r радиальная волновая функция стационарного состояния с орбитальным моментом l и положи-

тельной энергией p^2/m имеет асимптотический вид

$$\psi = \frac{\text{const}}{r} \cdot \sin\Big(\frac{p}{\hbar} r - \frac{l\pi}{2} + \delta_l\Big),$$

где фазы $\delta_l = \delta_l(p)$ зависят от конкретного вида поля $U_{12}(r)$ (см. III, § 33). Положим формально, что область изменения расстояния r ограничена весьма большим, но конечным значением R. Тогда импульс p сможет принимать лишь дискретный ряд значений, определяющихся граничным условием, требующим обращения ψ в нуль при $r = R$:

$$\frac{p}{\hbar} R - \frac{l\pi}{2} + \delta_l = s\pi,$$

где s — целые числа. Но при большом R ряд этих значений очень густ, и в сумме

$$\sum_{\mathbf{p}} e^{-p^2/mT}$$

можно перейти к интегрированию. Для этого при заданном l умножаем суммируемое выражение на

$$ds = \frac{1}{\pi}\Big(\frac{R}{\hbar} + \frac{d\delta_l}{dp}\Big) dp$$

и интегрируем по dp, после чего результат должен еще быть умножен на $2l + 1$ (кратность вырождения по направлениям орбитального момента) и просуммирован по l:

$$\sum_{\mathbf{p}} e^{-p^2/mT} = \frac{1}{\pi} \sum_l (2l+1) \int_0^\infty \Big(\frac{R}{\hbar} + \frac{d\delta_l}{dp}\Big) e^{-p^2/mT} dp.$$

Для частиц, подчиняющихся статистике Бозе и не обладающих спином, координатные волновые функции должны быть симметричными; это значит, что допустимы лишь четные значения l, так что суммирование по l производится по всем четным числам.

При свободном движении все фазы $\delta_l = 0$. Поэтому выражение, остающееся при $\delta_l = 0$, есть та часть суммы, которая должна быть отброшена как не связанная со взаимодействием атомов. Таким образом, получаем для искомого $Z_{\text{вз}}$ следующее выражение:

$$Z_{\text{вз}} = \sum_n e^{|\varepsilon_n|/T} + \frac{1}{\pi} \sum_l \int_0^\infty (2l+1) \frac{d\delta_l}{dp} e^{-p^2/mT} dp, \qquad (77.4)$$

а вириальный коэффициент $B = B_{\text{обм}} + B_{\text{вз}}$ равен

$$B(T) = -\frac{1}{2}\Big(\frac{\pi\hbar^2}{mT}\Big)^{3/2}(1 + 16Z_{\text{вз}}). \tag{77.5}$$

Как известно, фазы δ_l определяют амплитуду рассеяния частиц, движущихся в поле $U_{12}(r)$, согласно формуле [1])

$$f(\theta) = \frac{\hbar}{2ip}\sum_l (2l+1)(e^{2i\delta_l} - 1)P_l(\cos\theta),$$

где P_l — полиномы Лежандра, θ — угол между направлениями падения и рассеяния; суммирование в данном случае производится по всем четным значениям l. В связи с этим оказывается возможным выразить интеграл в (77.4) через амплитуду рассеяния. Именно, легко проверить непосредственной подстановкой выражения для $f(\theta)$ справедливость следующего соотношения:

$$\sum_l (2l+1)\frac{d\delta_l}{dp} = \frac{1}{2\hbar}\frac{d}{dp}\{p[f(0) + f^*(0)]\} + \\ + \frac{i}{4\pi\hbar^2}\int p^2\Big(f\frac{\partial f^*}{\partial p} - f^*\frac{\partial f}{\partial p}\Big)do.$$

Стоящая же слева сумма как раз входит в подынтегральное выражение в (77.4), и в результате его подстановки (и интегрирования по частям в одном из членов) получим

$$Z_{\text{вз}} = \sum_n e^{|\varepsilon_n|/T} + \frac{1}{\pi\hbar mT}\int_0^\infty p^2 e^{-p^2/mT}[f(0) + f^*(0)]dp + \\ + \frac{i}{(2\pi\hbar)^2}\iint p^2 e^{-p^2/mT}\Big(f\frac{\partial f^*}{\partial p} - f^*\frac{\partial f}{\partial p}\Big)dp\,do. \tag{77.6}$$

Если в поле $U_{12}(r)$ имеются дискретные уровни, то при достаточно низких температурах температурная зависимость $B(T)$ будет в основном определяться экспоненциально возрастающей с уменьшением T суммой по дискретным уровням. Дискретные уровни, однако, могут и отсутствовать вовсе; тогда вириальный коэффициент будет зависеть от температуры по степенному закону (если учесть, что при $p \to 0$ амплитуда рассеяния стремится к постоянному пределу, то легко найти, что

[1]) См. III, § 123. Сечение рассеяния в элемент телесного угла do есть $|f(\theta|^2 do$.

при достаточно низких температурах B будет определяться в основном членом $B_{\text{обм}}$).

Отметим, что в случае слабого взаимодействия, когда столкновения частиц могут быть описаны борновским приближением, амплитуда рассеяния мала, и третий член в (77.6), квадратичный по этой амплитуде, может быть опущен. При слабом взаимодействии отсутствуют связанные состояния, а потому отсутствует и первый член в (77.6). Используя известное выражение для амплитуды рассеяния одинаковых частиц в борновском приближении, легко убедиться в том, что выражение для F в точности совпадает с формулой (32.3) (без квадратичного члена), как и должно было быть в этом случае.

З а д а ч а

В квазиклассическом случае определить квантовую поправку (порядка $\hbar^2$) в вириальном коэффициенте $B(T)$ одноатомного газа.

Р е ш е н и е. Поправка к классической свободной энергии дается формулой (33.15). Учитывая, что в данном случае осуществляется лишь парное взаимодействие атомов и что U_{12} — функция только расстояния между атомами, найдем

$$B_{\text{кв}} = \frac{\pi\hbar^2}{6mT^3}\int\limits_0^\infty \left(\frac{dU_{12}}{dr}\right)^2 e^{-U_{12}/T} r^2\,dr.$$

Это выражение представляет собой поправку к основному, классическому значению, даваемому формулой (74.5). Отметим, что $B_{\text{кв}} > 0$.

§ 78. Термодинамические величины классической плазмы

Изложенный в § 75 метод вычисления термодинамических величин неидеального газа заведомо непригоден для газа, состоящего из заряженных частиц, взаимодействующих по закону Кулона, так как в этом случае входящие в формулы интегралы расходятся. Поэтому такой газ требует особого рассмотрения.

Рассмотрим полностью ионизованный газ (*плазма*). Заряды его частиц будем обозначать через $z_a e$, где индекс a различает различные сорта ионов (e — элементарный заряд, z_a — положительные и отрицательные целые числа). Пусть далее n_{a0} есть число ионов a-го сорта в единице объема газа. Газ в целом, разумеется, электрически нейтрален, т. е.

$$\sum_a z_a n_{a0} = 0. \tag{78.1}$$

Будем считать, что газ слабо отклоняется от идеальности. Для этого во всяком случае необходимо, чтобы средняя энергия кулоновского взаимодействия двух ионов ($\sim (ze)^2/r$, где

$r \sim n^{-1/3}$ — среднее расстояние между ионами) была мала по сравнению со средней кинетической энергией ионов ($\sim T$). Таким образом, должно быть $(ze)^2 n^{1/3} \ll T$ или

$$n \ll \left(\frac{T}{z^2 e^2}\right)^3. \tag{78.2}$$

Ввиду электронейтральности плазмы среднее значение энергии кулоновского взаимодействия ее частиц, если бы все они были равномерно распределены в пространстве независимо друг от друга, обратилось бы в нуль. Поэтому первые поправки в термодинамических величинах плазмы (по сравнению с их значениями в идеальном газе) возникают только при учете корреляции между положениями различных частиц. С целью напоминать об этом обстоятельстве, будем называть эти поправки *корреляционными*.

Начнем с определения поправки $E_{\text{кор}}$ в энергии плазмы. Как известно из электростатики, энергия электрического взаимодействия системы заряженных частиц может быть написана в виде половины суммы произведений зарядов на потенциалы поля, создаваемого в точках их нахождения всеми остальными зарядами. В данном случае

$$E_{\text{кор}} = V \cdot \frac{1}{2} \sum_a e z_a n_{a0} \varphi_a, \tag{78.3}$$

где φ_a — потенциал поля, действующего на ион a-го сорта со стороны остальных зарядов. Для вычисления этих потенциалов поступим следующим образом [1]).

Каждый из ионов создает вокруг себя некоторое (в среднем сферически-симметричное) неравномерно заряженное *ионное облако*. Другими словами, если выбрать какой-либо из ионов в газе и рассматривать плотность распределения остальных ионов относительно данного, то эта плотность будет зависеть только от расстояния r от центра. Обозначим плотность распределения ионов (a-го сорта) в этом ионном облаке через n_a. Потенциальная энергия каждого иона a-го сорта в электрическом поле вокруг данного иона есть $z_a e\varphi$, где φ — потенциал этого поля. Поэтому, согласно формуле Больцмана (38.6), имеем

$$n_a = n_{a0} \exp\left(-\frac{z_a e\varphi}{T}\right). \tag{78.4}$$

[1]) Излагаемый метод был применен Дебаем и Хюккелем для вычисления термодинамических величин сильных электролитов (*P. Debye, E. Hückel*, 1923).

Постоянный коэффициент положен равным n_{a0}, так как вдали от центра (где $\varphi \to 0$) плотность ионного облака должна переходить в среднюю ионную плотность в газе.

Потенциал φ поля в ионном облаке связан с плотностью зарядов в нем (равной $\sum ez_a n_a$) электростатическим уравнением Пуассона

$$\Delta\varphi = -4\pi e \sum_a z_a n_a. \tag{78.5}$$

Формулы (78.4), (78.5) составляют вместе систему уравнений *самосогласованного* электрического поля электронов и ионов.

При сделанном нами предположении об относительной слабости взаимодействия ионов энергия $ez_a\varphi$ мала по сравнению с T, и формулу (78.4) можно написать приближенно в виде

$$n_a = n_{a0} - \frac{n_{a0} e z_a}{T}\varphi. \tag{78.6}$$

Подставив это выражение в (78.5) и имея в виду условие (78.1) нейтральности газа в целом, получим уравнение

$$\Delta\varphi - \varkappa^2\varphi = 0, \tag{78.7}$$

где введено обозначение

$$\varkappa^2 = \frac{4\pi e^2}{T} \sum_a n_{a0} z_a^2. \tag{78.8}$$

Величина $\varkappa$ имеет размерность обратной длины.

Центрально-симметричное решение уравнения (78.7) есть

$$\varphi = \text{const} \cdot \frac{e^{-\varkappa r}}{r}.$$

В непосредственной близости от центра поле должно переходить в чисто кулоновское поле данного заряда (величину которого обозначим как $z_b e$). Другими словами, при достаточно малых r должно быть $\varphi \approx ez_b/r$, поэтому надо положить $\text{const} = z_b e$, так что искомое распределение потенциала дается формулой

$$\varphi = ez_b e^{-\varkappa r}/r. \tag{78.9}$$

Отсюда видно, кстати, что поле становится очень малым на расстояниях, больших по сравнению с $1/\varkappa$. Поэтому длину $1/\varkappa$ можно рассматривать как определяющую размеры ионного облака, создаваемого данным ионом (ее называют *дебаевским радиусом*). Все производимые здесь вычисления, конечно, предполагают, что этот радиус велик по сравнению со средними расстояниями между ионами (это условие совпадает, очевидно, с условием (78.2)).

Разлагая потенциал (78.9) в ряд при малых $\varkappa r$, найдем

$$\varphi = ez_b/r - ez_b\varkappa + \dots$$

Опущенные члены обращаются при $r = 0$ в нуль. Первый член есть кулоново поле самого данного иона. Второй же член есть, очевидно, потенциал, создаваемый всеми остальными ионами облака в точке нахождения данного иона; это и есть та величина, которая должна быть подставлена в формулу (78.3): $\varphi_a = -ez_a\varkappa$.

Таким образом, мы получаем следующее выражение для корреляционной части энергии плазмы:

$$E_{\text{кор}} = -\frac{V}{2}\varkappa e^2 \sum_a n_{a0} z_a^2 = -Ve^3\sqrt{\pi/T}\Big(\sum_a n_{a0} z_a^2\Big)^{3/2}, \quad (78.10)$$

или, вводя полные числа различных ионов в газе $N_a = n_{a0}V$:

$$E_{\text{кор}} = -e^3\sqrt{\pi/TV}\Big(\sum_a N_a z_a^2\Big)^{3/2}. \quad (78.11)$$

Эта энергия обратно пропорциональна квадратному корню из температуры и из объема газа.

Интегрируя термодинамическое соотношение $\dfrac{E}{T^2} = -\dfrac{\partial}{\partial T}\dfrac{F}{T}$, можно найти из $E_{\text{кор}}$ соответствующую добавку к свободной энергии:

$$F = F_{\text{ид}} - \frac{2e^3}{3}\sqrt{\pi/TV}\Big(\sum_a N_a z_a^2\Big)^{3/2} \quad (78.12)$$

(постоянную интегрирования надо положить равной нулю, так как при $T \to \infty$ должно быть $F = F_{\text{ид}}$). Отсюда давление

$$P = \frac{NT}{V} - \frac{e^3}{3V^{3/2}}\sqrt{\pi/T}\Big(\sum_a N_a z_a^2\Big)^{3/2}, \quad (78.13)$$

где $N = \sum N_a$. Термодинамический потенциал Φ можно получить из F с помощью теоремы о малых добавках (как это было сделано и в § 74), т. е. рассматривая второй член в (78.12) как малую добавку к $F_{\text{ид}}$ и выразив ее с нужной точностью через переменные P и T[1]):

$$\Phi = \Phi_{\text{ид}} - \frac{2e^3}{3T}\Big(\frac{\pi P}{N}\Big)^{1/2}\Big(\sum_a N_a z_a^2\Big)^{3/2}. \quad (78.14)$$

[1]) Для перехода от (78.11) к (78.12) такой способ не мог быть применен, поскольку энергия (78.11) не была выражена через необходимые для этого переменные S и V.

§ 79. Метод корреляционных функций

Преимущество изложенного в предыдущем параграфе метода Дебая–Хюккеля состоит в его простоте и физической прозрачности. С другой стороны, его основной недостаток заключается в невозможности обобщения для вычисления следующих приближений по концентрации. Мы изложим поэтому вкратце также и другой метод, предложенный *Н. Н. Боголюбовым* (1946), хотя и более сложный, но позволяющий в принципе вычислить также и следующие члены разложения термодинамических величин.

Этот метод основан на рассмотрении так называемых *корреляционных функций* между одновременными положениями нескольких частиц в заданных точках пространства. Простейшей и наиболее важной из них является бинарная корреляционная функции w_{ab}, пропорциональная вероятности найти одновременно две частицы (иона) в заданных точках $\mathbf{r}_a$ и $\mathbf{r}_b$ (оба иона a и b могут быть как одного, так и разных родов). Ввиду изотропии и однородности газа эта функция зависит, конечно, лишь от $r = |\mathbf{r}_b - \mathbf{r}_a|$. Мы выберем нормировочный коэффициент в функции w_{ab} таким образом, чтобы она стремилась к единице при $r \to \infty$.

Если функция w_{ab} известна, искомая энергия $E_{\text{кор}}$ может быть найдена путем интегрирования по очевидной формуле[1])

$$E_{\text{кор}} = \frac{1}{2V^2} \sum_{a,b} N_a N_b \iint u_{ab} w_{ab} dV_a dV_b, \tag{79.1}$$

где суммирование ведется по всем родам ионов, а u_{ab} — энергия кулоновского взаимодействия пары ионов на расстоянии r.

Согласно формуле распределения Гиббса функция w_{ab} дается следующим выражением:

$$w_{ab} = \frac{1}{V^{N-2}} \int \exp \frac{F - F_{\text{ид}} - U}{T} \, dV_1 dV_2 \ldots dV_{N-2}, \tag{79.2}$$

где U — энергия кулоновского взаимодействия всех ионов, а интегрирование производится по координатам всех ионов, за исключением двух данных ионов. Для приближенного вычисления этого интеграла воспользуемся следующим приемом.

Дифференцируем равенство (79.2) по координатам иона b:

$$\frac{\partial w_{ab}}{\partial \mathbf{r}_b} = -\frac{w_{ab}}{T} \frac{\partial u_{ab}}{\partial \mathbf{r}_b} - \frac{1}{VT} \sum_c N_c \int \frac{\partial u_{bc}}{\partial \mathbf{r}_b} w_{abc} dV_c, \tag{79.3}$$

[1]) Сама по себе эта формула не связана, конечно, с кулоновским характером взаимодействия частиц и предполагает лишь его парность.

где суммирование в последнем члене производится по всем родам ионов, а w_{abc} — тройная функция корреляции, определенная следующим образом:

$$w_{abc} = \frac{1}{V^{N-3}} \int \exp \frac{F - F_{\text{ид}} - U}{T}\, dV_1 dV_2 \ldots dV_{N-3}$$

по аналогии с (79.2).

Предполагая газ достаточно разреженным и рассматривая лишь члены первого порядка, можно выразить функцию тройной корреляции через бинарные корреляции. Действительно, пренебрегая возможностью всем трем ионам находиться вблизи друг друга, имеем

$$w_{abc} = w_{ab} w_{bc} w_{ac}.$$

В том же приближении мы можем считать, что даже пары частиц не находятся настолько близко друг к другу, чтобы w_{ab} существенно отличались от единицы. Вводя малые величины

$$\omega_{ab} = w_{ab} - 1 \tag{79.4}$$

и пренебрегая их высшими степенями, можем написать:

$$w_{abc} = \omega_{ab} + \omega_{bc} + \omega_{ac} + 1. \tag{79.5}$$

При подстановке этого выражения в интеграл в правой части (79.3) остается только член с ω_{ac}; остальные обращаются тождественно в нуль в силу изотропии газа. В первом члене справа в (79.3) достаточно положить $w_{ab} = 1$. Таким образом,

$$\frac{\partial \omega_{ab}}{\partial \mathbf{r}_b} = -\frac{1}{T} \frac{\partial u_{ab}}{\partial \mathbf{r}_b} - \frac{1}{TV} \sum_c N_c \int \omega_{ac} \frac{\partial u_{bc}}{\partial \mathbf{r}_b} dV_c.$$

Возьмем теперь дивергенцию от обеих частей этого равенства, помня, что

$$u_{ab} = \frac{z_a z_b e^2}{r}, \quad \mathbf{r} = \mathbf{r}_b - \mathbf{r}_a,$$

и учитывая известную формулу

$$\Delta \frac{1}{r} = -4\pi \delta(\mathbf{r}).$$

После этого интегрирование становится тривиальным ввиду наличия δ-функции, и мы получаем

$$\Delta \omega_{ab}(\mathbf{r}) = \frac{4\pi z_a z_b e^2}{T} \delta(\mathbf{r}) + \frac{4\pi e^2 z_b}{TV} \sum_c N_c z_c \omega_{ac}(\mathbf{r}). \tag{79.6}$$

Решение этой системы уравнений можно искать в виде

$$\omega_{ab}(\mathbf{r}) = z_a z_b \omega(\mathbf{r}), \tag{79.7}$$

в результате чего система сводится к одному уравнению

$$\Delta\omega(\mathbf{r}) - \varkappa^2\omega(\mathbf{r}) = \frac{4\pi e^2}{T}\delta(\mathbf{r}). \tag{79.8}$$

Это окончательное уравнение имеет ту же форму, что и уравнение (78.7) в методе Дебая–Хюккеля (член с δ-функцией в (79.8) соответствует граничному условию при $r \to 0$, накладываемому на функцию $\varphi(r)$ в (78.7)). Решение уравнения (79.8):

$$\omega(r) = -\frac{e^2}{T}\frac{e^{-\varkappa r}}{r}, \tag{79.9}$$

чем и определяются бинарные корреляционные функции в плазме.

Для вычисления энергии достаточно подставить теперь w_{ab} из (79.4), (79.7), (79.9) в (79.1). Переходя к интегрированию по относительным координатам двух частиц, находим

$$E_{\text{кор}} = -\frac{V}{2}\sum_{a,b} n_a n_b \int\limits_0^\infty \frac{z_a z_b e^2}{r}\frac{z_a z_b e^2}{Tr}e^{-\varkappa r}4\pi r^2 dr$$

(член 1 в w_{ab} не дает вклада в энергию в силу условия электрической нейтральности плазмы). Произведя интегрирование вернемся к прежнему результату (78.11).

В следующем приближении вычисления становятся более громоздкими. В частности, предположение (79.5) теперь недостаточно, и следует ввести тройные корреляции, не сводящиеся уже к бинарным. Для них получается уравнение, аналогичное (79.3), содержащее теперь четверные корреляции, которые, однако, в данном (втором) приближении сводятся к тройным [1]).

§ 80. Термодинамические величины вырожденной плазмы

В изложенной в § 78 теории предполагалось, что плазма далека от вырождения, т. е. подчиняется статистике Больцмана. Рассмотрим теперь ситуацию, когда температура плазмы настолько низка, что ее электронная компонента уже вырождена:

$$T \lesssim \frac{\hbar^2}{m}n^{2/3}, \tag{80.1}$$

[1]) Члены следующего порядка в термодинамических величинах плазмы фактически вычислены (другим методом) А. А. Веденовым и А. И. Ларкиным (ЖЭТФ. — 1959.—Т. 36.—С. 1133).

где m — масса электрона (ср. (57.8)); при этом ионная компонента благодаря большой массе ионов может быть еще далека от вырождения. Напомним, что условие слабой неидеальности вырожденной плазмы состоит в требовании

$$\frac{mz^{2/3}e^2}{\hbar^2 n^{1/3}} \ll 1 \tag{80.2}$$

(см. (57.9)); оно выполняется тем лучше, чем выше плотность плазмы. Для вырожденного газа удобными переменными являются (помимо температуры T и объема V) его химические потенциалы[1]) μ_a вместо чисел частиц N_a. Соответственно этому будем вычислять Ω — термодинамический потенциал по отношению к этим переменным. Отметим, что химические потенциалы не являются при этом все независимыми переменными; они связаны друг с другом одним соотношением, следующим из условия электрической нейтральности плазмы:

$$\sum_a z_a N_a = \sum_a z_a \frac{\partial\Omega}{\partial\mu_a} = 0. \tag{80.3}$$

Воспользуемся формулой

$$\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\lambda}\right)_{T,V,\mu_a} = \left\langle \frac{\partial\widehat{H}}{\partial\lambda} \right\rangle,$$

выражающей производную от Ω по некоторому параметру λ через среднее значение такой же производной от гамильтониана системы (ср. аналогичные формулы (11.4), (15.11)). В данном случае выберем в качестве параметра λ квадрат заряда e^2. Гамильтониан плазмы содержит e^2 в виде общего коэффициента в операторе кулоновского взаимодействия частиц $\widehat{U}$. Поэтому

$$\left(\frac{\partial\Omega}{\partial e^2}\right)_{T,V,\mu_a} = \left\langle \frac{\partial\widehat{H}}{\partial e^2} \right\rangle = \frac{1}{e^2}\langle\widehat{U}\rangle, \tag{80.4}$$

так что вычисление Ω сводится к вычислению среднего значения $\langle\widehat{U}\rangle$.

Мы увидим, что в вырожденной слабо неидеальной плазме основную роль в поправках к термодинамическим величинам идеального газа играет обменная часть электрического взаимодействия электронов (которая в классическом случае несущественна и в § 78 вовсе не учитывалась). Имея это в виду, будем

[1]) Определение понятия химических потенциалов компонент смеси см. в § 85.

писать в операторе $\widehat{U}$ лишь члены, описывающие кулоновское взаимодействие электронов.

Вычисление $\langle\widehat{U}\rangle$ наиболее просто осуществляется с помощью метода вторичного квантования. Следуя этому методу (см. III §64, 65), вводим систему нормированных волновых функций $\psi_{\mathbf{p}\sigma}$, описывающих состояния свободных электронов, движущихся в объеме V с импульсами $\mathbf{p}$ и проекциями спина $\sigma(\sigma = \pm 1/2)$. Импульс $\mathbf{p}$ пробегает бесконечный набор дискретных значений, интервалы между которыми стремятся к нулю при $V \to \infty$. Далее вводим операторы $\widehat{a}_{\mathbf{p}\sigma}$ и $\widehat{a}^{+}_{\mathbf{p}\sigma}$ уничтожения и рождения электронов в состояниях $\psi_{\mathbf{p}\sigma}$, а с их помощью образуем ψ-операторы

$$\widehat{\psi} = \sum_{\mathbf{p}\sigma} \psi_{\mathbf{p}\sigma}\widehat{a}_{\mathbf{p}\sigma}, \qquad \widehat{\psi}^{+} = \sum_{\mathbf{p}\sigma} \psi^{*}_{\mathbf{p}\sigma}\widehat{a}^{+}_{\mathbf{p}\sigma}. \tag{80.5}$$

Кулоновское взаимодействие частиц имеет «парный» характер; оператор такого взаимодействия записывается в методе вторичного квантования в виде интеграла

$$\widehat{U} = \frac{1}{2}\iint \widehat{\psi}^{+}(\mathbf{r}_1)\widehat{\psi}^{+}(\mathbf{r}_2)\frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}\widehat{\psi}(\mathbf{r}_2)\widehat{\psi}(\mathbf{r}_1)dV_1 dV_2. \tag{80.6}$$

Требуемое усреднение этого оператора производится в два этапа: сначала усреднение по заданному квантовому состоянию системы, а затем усреднение по равновесному статистическому распределению по различным квантовым состояниям. В слабо неидеальной плазме $\widehat{U}$ играет роль малого возмущения. Вычислим среднее значение этой величины в первом приближении теории возмущений, другими словами — по отношению к состояниям системы невзаимодействующих частиц, т. е. идеального газа.

Квантовомеханическое усреднение сводится к взятию соответствующего диагонального матричного элемента. После подстановки ψ-операторов (80.5), оператор (80.6) представится в виде суммы членов, содержащих различные произведения операторов рождения и уничтожения, взятых по четыре:

$$\widehat{U} = \frac{1}{2}\sum \langle \mathbf{p}'_1\mathbf{p}'_1|U_{12}|\mathbf{p}_1\mathbf{p}_2\rangle \widehat{a}^{+}_{\mathbf{p}'_1\sigma_1}\widehat{a}^{+}_{\mathbf{p}'_2\sigma_2}\widehat{a}_{\mathbf{p}_2\sigma_2}\widehat{a}_{\mathbf{p}_1\sigma_1}, \tag{80.7}$$

где суммирование производится по всем импульсам и проекциям спина, а $\langle \mathbf{p}'_1\mathbf{p}'_2|U_{12}|\mathbf{p}_1\mathbf{p}_2\rangle$ — матричные элементы от энергии взаимодействия двух электронов $U_{12} = e^2/|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$; поскольку кулоновское взаимодействие не зависит от спинов, то эти элементы берутся для переходов без изменения проекций спинов электронов, т. е. могут вычисляться по чисто орбитальным

функциям

$$\psi_{\mathbf{p}} = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}/\hbar}.$$

Из всех членов суммы (80.7) диагональные матричные элементы имеют лишь те, которые содержат две пары операторов $\hat{a}_{\mathbf{p}\sigma}$, $\hat{a}^+_{\mathbf{p}\sigma}$ с одинаковыми индексами, причем произведение $\hat{a}^+_{\mathbf{p}\sigma}\hat{a}_{\mathbf{p}\sigma}$ заменяется просто числом заполнения данного квантового состояния электронов [1]). Положив $\mathbf{p}_1 = \mathbf{p}'_1$, $\mathbf{p}_2 = \mathbf{p}'_2$, получим

$$\frac{e^2}{2V^2} \sum_{\mathbf{p}_1 \neq \mathbf{p}_2} \sum_{\sigma_1\sigma_2} n_{\mathbf{p}_1\sigma_1} n_{\mathbf{p}_2\sigma_2} \int \frac{dV_1 dV_2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}, \tag{80.8}$$

а положив $\mathbf{p}'_1 = \mathbf{p}_2$, $\mathbf{p}'_2 = \mathbf{p}_1$, $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma$, — члены

$$-\frac{e^2}{2V^2} \sum_{\mathbf{p}_1 \neq \mathbf{p}_2} \sum_{\sigma} n_{\mathbf{p}_1\sigma} n_{\mathbf{p}_2\sigma} \int e^{i(\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2)(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)/\hbar} \frac{dV_1 dV_2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \tag{80.9}$$

(знак минус возникает здесь в результате перестановки операторов $\hat{a}^+_{\mathbf{p}_1\sigma}$ и $\hat{a}_{\mathbf{p}_2\sigma}$, нужной для приведения произведения $\hat{a}^+_{\mathbf{p}_2\sigma}\hat{a}^+_{\mathbf{p}_1\sigma} \cdot \hat{a}_{\mathbf{p}_2\sigma}\hat{a}_{\mathbf{p}_1\sigma}$ к виду $\hat{a}^+_{\mathbf{p}_2\sigma}\hat{a}_{\mathbf{p}_2\sigma}\hat{a}^+_{\mathbf{p}_1\sigma}\hat{a}_{\mathbf{p}_1\sigma}$; напомним, что в случае фермионов эти операторы антикоммутативны).

Члены (80.8) представляют собой просто энергию прямого кулоновского взаимодействия электронов, равномерно распределенных в пространстве. Как уже было отмечено в § 78, ввиду электрической нейтральности плазмы эти члены в действительности тождественно сокращаются с аналогичными членами, выражающими энергию взаимодействия других частиц (ионов) друг с другом и с электронами (и в этой связи расходимость интеграла в (80.8) несущественна). Члены же (80.9), содержащие недиагональные матричные элементы кулоновского потенциала, выражают собой искомый обменный эффект [2]).

Имея в виду, что при макроскопическом объеме V импульсы электронов пробегают практически непрерывный ряд значений, можно перейти от суммирования по $\mathbf{p}_1$, $\mathbf{p}_2$ к интегрированию по $V^2 d^3p_1 d^3p_2/(2\pi\hbar)^6$ (при этом ограничение $\mathbf{p}_1 \neq \mathbf{p}_2$ становится

[1]) Что касается членов с произведениями четырех операторов с одинаковыми индексами, то их число неизмеримо мало по сравнению с числом членов с двумя различными парами одинаковых индексов, и их поэтому не надо учитывать (вклад в Ω от этих членов содержал бы лишнюю степень $1/V$).

[2]) Для лучшего уяснения структуры членов (80.8) и (80.9), обратим внимание на то, что в первых из них пары операторов $\hat{a}_{\mathbf{p}\sigma}$, $\hat{a}^+_{\mathbf{p}\sigma}$ с одинаковыми индексами происходят от ψ-операторов, взятых в одной и той же точке пространства ($\mathbf{r}_1$ или $\mathbf{r}_2$); в членах же (80.9) эти пары происходят от ψ-операторов, взятых в различных точках.

несущественным). Интеграл в (80.9) равен [1])

$$V\int e^{i(\mathbf{p}_1-\mathbf{p}_2)\mathbf{r}/\hbar}\frac{dV}{r}=V\frac{4\pi\hbar^2}{(\mathbf{p}_1-\mathbf{p}_2)^2}.$$

В результате выражение (80.9) принимает вид

$$-2\pi e^2V\sum_\sigma\iint\frac{n_{\mathbf{p}_1\sigma}n_{\mathbf{p}_2\sigma}}{(\mathbf{p}_1-\mathbf{p}_2)^2}\frac{d^3p_1d^3p_2}{(2\pi)^6\hbar^4}.$$

Статистическое усреднение этого выражения производится (в рассматриваемом приближении) по равновесному распределению идеального газа. Ввиду статистической независимости частиц идеального газа в различных квантовых состояниях при этом $\langle n_{\mathbf{p}_1\sigma}n_{\mathbf{p}_2\sigma}\rangle=\overline{n}_{\mathbf{p}_1\sigma}\overline{n}_{\mathbf{p}_2\sigma}$; средние же значения $\overline{n}_{\mathbf{p}\sigma}$ даются формулой распределения Ферми $\overline{n}_{\mathbf{p}\sigma}=[e^{(\varepsilon-\mu_e)/T}+1]^{-1}$ (μ_e — химический потенциал электронов). Наконец, поскольку получившееся выражение просто пропорционально e^2, то, согласно (80.4), оно непосредственно дает искомую поправку к термодинамическому потенциалу плазмы:

$$\Omega_{\text{обм}}=-\frac{4\pi e^2}{\hbar^4}V\iint\frac{\overline{n}_{\mathbf{p}_1}\overline{n}_{\mathbf{p}_2}}{(\mathbf{p}_1-\mathbf{p}_2)^2}\frac{d^3p_1d^3p_2}{(2\pi)^6}\tag{80.10}$$

(*E. Wigner, F. Seitz*, 1934).

В предельном случае сильного вырождения электронного газа ($T\ll\hbar^2n^{2/3}/m$) распределение $\overline{n}_{\mathbf{p}}$ сводится к «ступенчатой» функции ($\overline{n}_{\mathbf{p}}=1$ при $p\leqslant p_F$, $\overline{n}_{\mathbf{p}}=0$ при $p\geqslant p_F$). Вычисление интеграла приводит тогда к результату [2]):

$$\Omega_{\text{обм}}=-V\frac{e^2p_F^4}{4\pi^3\hbar^4}=-V\frac{e^2m^2\mu_e^2}{\pi^3\hbar^4}.\tag{80.11}$$

[1]) Здесь использовано известное выражение для фурье-компоненты кулоновского потенциала:

$$\int e^{i\mathbf{kr}}\frac{dV}{r}=\frac{4\pi}{k^2}$$

(см., ниже примеч. на с. 408).

[2]) Интеграл

$$I=\iint\frac{d^3p_1d^3p_2}{(\mathbf{p}_1-\mathbf{p}_2)^2},\quad p_1,p_2\leqslant p_F,$$

заменой $\mathbf{p}_1-\mathbf{p}_2=\mathbf{q}$, $(\mathbf{p}_1+\mathbf{p}_2)/2=\mathbf{s}$ приводится к интегралу $I=\iint q^{-2}d^3q\,d^3s$, берущемуся по области $|\mathbf{s}\pm\mathbf{q}/2|\leqslant p_F$. Интеграл $\int d^3s$ (при заданном $\mathbf{q}$) есть объем, заключенный между двумя сферами радиуса p_F с центрами, раздвинутыми на расстояние q:

$$\int d^3s=\frac{4\pi}{3}\hbar^2(3p_F-h),\quad h=p_F-\frac{q}{2}.$$

Интегрируя затем по d^3q по области $0<q<2p_F$, получим $I=4\pi^2p_F^4$.

Эта же величина, если выразить в ней химический потенциал через плотность числа электронов $n_e = N_e/V$, согласно (57.3), дает поправку к свободной энергии:

$$F_{\text{обм}} = -N_e \frac{3^{4/3}}{4\pi^{1/3}} e^2 n_e^{1/3}. \tag{80.12}$$

В обратном же предельном случае больцмановского газа ($\mu_e < 0$, $|\mu_e| \gg T$) вычисление по формуле (80.10) дает [1])

$$\Omega_{\text{обм}} = -V \frac{e^2 m^2 T^2}{4\pi^2 \hbar^4} e^{2\mu_e/T} \tag{80.13}$$

или, выразив μ_e через n_e согласно (46.1а),

$$F_{\text{обм}} = -V \frac{\pi e^2 \hbar^2 n_e^2}{2mT}. \tag{80.14}$$

При $T \sim \mu_e$ обменная поправка $F_{\text{обм}} \sim V e^2 n^{4/3}$, между тем как найденная в § 78 корреляционная поправка $F_{\text{кор}} \sim \sim V e^3 n^{3/2}/T^{1/2}$; при этом в силу условия слабой неидеальности

$$\frac{F_{\text{кор}}}{F_{\text{обм}}} \sim \left(\frac{e^2 n^{1/3}}{T}\right)^{1/2} \ll 1,$$

т. е. электронная обменная поправка действительно является главной. При повышении температуры, однако, $F_{\text{обм}}$ убывает быстрее, чем $F_{\text{кор}}$ (при $T \gg \mu_e$: $F_{\text{обм}} \propto T^{-1}$, а $F_{\text{кор}} \propto T^{-1/2}$). Поэтому существует область, в которой обе поправки одинакового порядка величины. В этой области, однако, вырождение плазмы уже незначительно, и потому для корреляционной поправки можно пользоваться классическими формулами (78.11)–(78.14) [2]).

В предыдущем изложении подразумевалось, что ионная компонента плазмы не только не вырождена, но и почти идеальна, т. е. что энергия взаимодействия ионов мала по сравнению с их

---

[1]) В этом случае

$$\overline{n}_{\mathbf{p}_1} \overline{n}_{\mathbf{p}_2} = \exp\left(\frac{2\mu_e}{T} - \frac{p_1^2 + p_2^2}{2mT}\right) = \exp\left(\frac{2\mu_e}{T} - \frac{4\mathbf{s}^2 + q^2}{4mT}\right)$$

и интегрирование по $d^3 s\, d^3 q$ распространяется по всему $\mathbf{q}$- и $\mathbf{s}$-пространству.

[2]) Вопрос о вычислении корреляционной поправки при произвольной степени вырождения электронов представляет, тем не менее, определенный методический интерес. Эта задача будет рассмотрена в другом томе этого курса (том IX).

тепловой энергией: $n^{1/3}e^2 \ll T$ [1]). Но если плотность плазмы не слишком велика:

$$\frac{m_e^2}{\hbar^2} \ll n^{1/3} \ll \frac{e^2 M}{\hbar} \tag{80.15}$$

(M — масса иона), то температура T превышает температуру вырождения ионов:

$$T \sim e^2 n^{1/3} \gg \frac{\hbar^2 n^{2/3}}{M} \tag{80.16}$$

(причем $T \ll e^4 M/\hbar^2$). В этих условиях ионная компонента составляет невырожденную, но существенно неидеальную систему. Минимальности энергии взаимодействия ионов друг с другом и с электронами отвечает тогда упорядоченное расположение ядер, т. е. ядра образуют кристаллическую решетку (*А. А. Абрикосов*, 1960). Это приводит к тому, что энергии прямого кулоновского взаимодействия различных частиц уже не полностью взаимно компенсируются. В каждой ячейке решетки поле ионов компенсируется находящимися в ней электронами. Но энергия взаимодействия частиц в пределах одной ячейки (размеры которой $\sim n^{-1/3}$) отлична от нуля. По грубой оценке эта энергия $\sim e^2 n^{1/3}$, а для всей решетки (с числом ячеек $N \sim Vn$) ее энергия связи составляет

$$|E_{\text{реш}}| \sim Ne^2 n^{1/3} \sim Ve^2 n^{4/3}. \tag{80.17}$$

По порядку величины она совпадает с обменной энергией вырожденной электронной компоненты плазмы. Для устойчивой решетки энергия связи, разумеется, отрицательна [2]).

[1]) В этой и последующих оценках полагаем для простоты $z = 1$ (водородная плазма).

[2]) Количественное вычисление энергии связи решетки см.: *Абрикосов. А. А.*//ЖЭТФ.— 1960.— Т. 39.—С. 1797.

ГЛАВА VIII

РАВНОВЕСИЕ ФАЗ

§ 81. Условия равновесия фаз

Состояние (равновесное) однородного тела определяется заданием каких-либо двух термодинамических величин, например объема V и энергии E. Однако нет никаких оснований утверждать, что при всякой заданной паре значений V и E тепловому равновесию будет соответствовать именно однородное состояние тела. Может оказаться, что при данных объеме и энергии в тепловом равновесии тело не является однородным, а распадается на две соприкасающиеся однородные части, находящиеся в различных состояниях.

Такие состояния вещества, которые могут существовать одновременно в равновесии друг с другом, соприкасаясь между собой, называются различными *фазами* вещества.

Напишем условия равновесия двух фаз друг с другом. Прежде всего, как и для любых находящихся в равновесии тел, должны быть равны температуры T_1 и T_2 обеих фаз:

$$T_1 = T_2.$$

Далее должно выполняться условие равенства давлений в обеих фазах:

$$P_1 = P_2,$$

поскольку на поверхности их соприкосновения силы, с которыми обе фазы действуют друг на друга, должны быть равны и противоположны.

Наконец, должно выполняться условие равенства химических потенциалов обеих фаз:

$$\mu_1 = \mu_2,$$

которое выводится для двух фаз в точности тем же образом, как это было сделано в § 25 для любых двух соприкасающихся участков тела. Если потенциалы выражены как функции от давления и температуры, то, обозначая равные друг другу температуры и давления обеих фаз через T и P, мы получим уравнение

$$\mu_1(P,T) = \mu_2(P,T), \tag{81.1}$$

откуда давление и температура находящихся в равновесии фаз могут быть выражены как функции друг друга. Таким образом,

две фазы могут находиться в равновесии друг с другом не при любых давлении и температуре; задание одной из этих величин вполне определяет вторую.

Если откладывать на осях координат давление и температуру, то точки, в которых возможно равновесие фаз, будут лежать на некоторой кривой (кривой равновесия фаз). При этом точки, лежащие по сторонам этой кривой, будут представлять собой однородные состояния тела. При изменении состояния тела вдоль линии, пересекающей кривую равновесия, наступает расслоение фаз (в точке пересечения кривой), после чего тело переходит в другую фазу. Заметим, что при медленном изменении состояния тела оно иногда может остаться однородным даже тогда, когда при полном равновесии уже должно было бы наступить разделение фаз (таковы, например, переохлажденный пар и перегретая жидкость). Такие состояния, однако, метастабильны.

Если изображать равновесие фаз с помощью диаграммы, в которой на осях координат откладываются температура и объем (отнесенный к определенному количеству вещества), то состояния, в которых имеются одновременно две фазы, будут заполнять целую область плоскости, а не только одну кривую; это отличие от диаграммы P, T связано с тем, что объем V в противоположность давлению, неодинаков у обеих фаз. В результате получается диаграмма типа, изображенного на рис. 12. Точки в областях I и II по обе стороны заштрихованной области соответствуют однородным первой и второй фазам. Заштрихованная же область изображает состояния, в которых обе фазы находятся в равновесии друг с другом: в какой-либо точке a находятся в равновесии фазы I и II с удельными объемами, определяемыми абсциссами точек 1 и 2, лежащих на горизонтальной прямой, проходящей через точку a. Непосредственно из баланса количества вещества легко заключить, что количества фаз I и II при этом обратно пропорциональны длинам отрезков $a1$ и $a2$ (так называемое *правило рычага*).

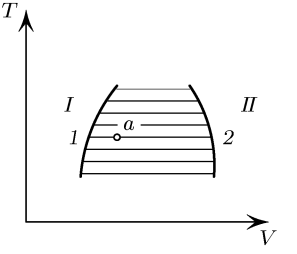


Рис. 12

Аналогично условиям равновесия двух фаз, равновесие трех фаз одного и того же вещества определяется равенствами

$$P_1 = P_2 = P_3, \quad T_1 = T_2 = T_3, \quad \mu_1 = \mu_2 = \mu_3. \tag{81.2}$$

Если обозначить снова общие значения давления и температуры трех фаз через P и T, то мы получим условия

$$\mu_1(P,T) = \mu_2(P,T) = \mu_3(P,T). \tag{81.3}$$

Это — два уравнения с двумя неизвестными P и T; они имеют в качестве решений определенные пары значений P и T. Состояния, в которых одновременно существуют три фазы (так называемые *тройные точки*), на диаграмме P, T изобразятся изолированными точками, являющимися точками пересечения кривых равновесия каждых двух из трех фаз (рис. 13; области I, II, III — области трех однородных фаз). Равновесие более чем трех фаз одного и того же вещества, очевидно, невозможно.

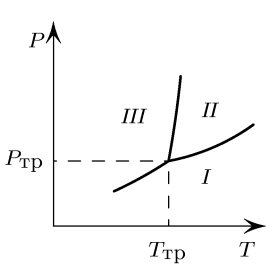


Рис. 13

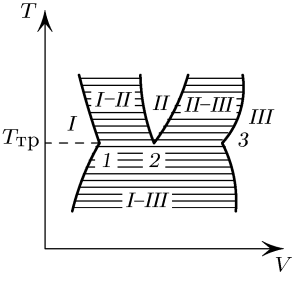


Рис. 14

На диаграмме T, V окрестность тройной точки имеет вид, изображенный на рис. 14, где заштрихованные области — области попарного равновесия фаз; удельные объемы трех фаз, находящихся в равновесии в тройной точке (при температуре $T_{\text{тр}}$), определяются абсциссами точек *1*, *2*, *3*.

Переход из одной фазы в другую сопровождается выделением или поглощением некоторого количества тепла (*теплота перехода*). Согласно условиям равновесия такой переход происходит при постоянных давлении и температуре. Но при процессе, протекающем при постоянном давлении, количество поглощаемого телом тепла равно изменению его тепловой функции. Поэтому теплота перехода, отнесенная к одной молекуле, есть

$$q = w_2 - w_1, \tag{81.4}$$

где w_1 и w_2 — тепловые функции обеих фаз, отнесенные к одной молекуле. Величина q положительна, если при переходе из первой фазы во вторую тепло поглощается, и отрицательна, если при этом переходе тепло выделяется.

Поскольку μ (для тел, состоящих из одного вещества) есть термодинамический потенциал на одну молекулу, то можно написать: $\mu = \varepsilon - Ts + Pv$ (ε, s, v — молекулярные энергия, энтропия и объем). Поэтому условие $\mu_1 = \mu_2$ дает

$$(\varepsilon_2 - \varepsilon_1) - T(s_2 - s_1) + P(v_2 - v_1) = (w_2 - w_1) - T(s_2 - s_1) = 0,$$

где T и P — температура и давление обеих фаз, откуда

$$q = T(s_2 - s_1). \tag{81.5}$$

Заметим, что эта формула вытекает и непосредственно из того, что $q = \int T\,ds$, а температура постоянна (эта формула применима здесь, так как переход совершается обратимо — обе фазы во время перехода остаются в равновесии друг с другом).

Пусть две кривые на рис. 15 изображают химические потенциалы двух фаз как функции температуры (при заданном давлении). Точка пересечения обеих кривых определяет температуру T_0, при которой (при данном давлении) обе фазы могут находиться в равновесии друг с другом. При всех остальных температурах может существовать либо одна, либо другая фаза. Легко видеть, что при температурах ниже T_0 существует, т. е. является устойчивой, первая фаза, а при температурах выше T_0 — вторая. Это следует из того, что устойчиво то состояние, в котором μ меньше (так как термодинамический потенциал стремится при заданных P и T к минимуму). С другой стороны, в точке пересечения обеих кривых значение производной $\partial\mu_1/\partial T$ больше, чем значение $\partial\mu_2/\partial T$, т. е. энтропия первой фазы $s_1 = -\partial\mu_1/\partial T$ меньше, чем энтропия второй $s_2 = -\partial\mu_2/\partial T$. Поэтому теплота перехода $q = T(s_2 - s_1)$ положительна. Таким образом, мы приходим к выводу, что если при повышении температуры тело переходит из одной фазы в другую, то при этом тепло поглощается. Этот результат можно было бы получить и из принципа Ле-Шателье.

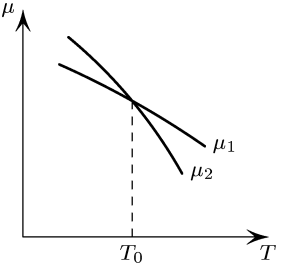


Рис. 15

Задачи

1. Определить температурную зависимость давления насыщенного пара над твердым телом (пар рассматривать как идеальный газ; как газ, так и твердое тело обладают постоянными теплоемкостями).

Решение. Химический потенциал пара определяется формулой (43.3), а твердого тела — формулой (65.6) (ввиду относительной малости давления насыщенного пара можно для твердого тела пренебречь величиной PV и считать Ф равным F). Приравнивая оба выражения, найдем

$$P = \text{const} \cdot T^{(c_{p2}-c_1)} e^{(\varepsilon_{01}-\varepsilon_{02})/T},$$

где индекс 1 относится к твердому телу, 2 — к пару.

В том же приближении тепловую функцию твердого тела можно считать равной его энергии: теплота перехода (*теплота возгонки*) $q = w_2 - w_1$ равна

$$q = (c_{p2} - c_1)T + (\varepsilon_{02} - \varepsilon_{01}).$$

В частности, теплота перехода при $T = 0$ есть $q_0 = \varepsilon_{02} - \varepsilon_{01}$, так что можно написать:

$$P = \text{const} \cdot T^{(c_{p2}-c_1)} e^{-q_0/T}.$$

2. Определить скорость испарения конденсированного тела в пустоту.

Р е ш е н и е. Скорость испарения в пустоту определяется числом частиц, покидающих в единицу времени единицу площади поверхности тела. Рассмотрим тело, находящееся в равновесии со своим насыщенным паром. Тогда число частиц, покидающих поверхность тела, равно числу частиц, падающих в течение того же времени на эту поверхность и «прилипающих» к ней, т. е. равно

$$\frac{P_0}{\sqrt{2\pi mT}}(1-R),$$

где $P_0 = P_0(T)$ — давление насыщенного пара, а R — некоторый средний коэффициент отражения частиц газа, сталкивающихся с поверхностью тела (см. (39.2)). Если P_0 не слишком велико, то число частиц, покидающих поверхность тела, не зависит от того, имеется ли в окружающем пространстве пар или нет, так что написанное выражение определяет искомую скорость испарения в пустоту.

§ 82. Формула Клапейрона–Клаузиуса

Продифференцируем обе части условия равновесия

$$\mu_1(P,T) = \mu_2(P,T)$$

по температуре. При этом, разумеется, надо помнить, что давление P — не независимая переменная, а функция температуры, определяемая этим самым уравнением. Поэтому пишем:

$$\frac{\partial\mu_1}{\partial T} + \frac{\partial\mu_1}{\partial P}\frac{dP}{dT} = \frac{\partial\mu_2}{\partial T} + \frac{\partial\mu_2}{\partial P}\frac{dP}{dT},$$

и, поскольку $(\partial\mu/\partial T)_P = -s$, $(\partial\mu/\partial P)_T = v$ (см. (24.12)), получаем

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_1 - s_2}{v_1 - v_2}, \tag{82.1}$$

где s_1, v_1 и s_2, v_2 — молекулярные энтропии и объемы обеих фаз.

В этой формуле разность $s_1 - s_2$ удобно выразить через теплоту перехода из одной фазы в другую. Подставляя $q = T(s_2 - s_1)$, находим *формулу Клапейрона–Клаузиуса*

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q}{T(v_2 - v_1)}. \tag{82.2}$$

Она определяет изменение давления находящихся в равновесии фаз при изменении температуры, или, другими словами, изменение давления с температурой вдоль кривой равновесия фаз. Та же формула, написанная в виде

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T(v_2 - v_1)}{q},$$

определяет изменение температуры перехода между двумя фазами (например, точки замерзания или кипения) при изменении

давления. Так как молекулярный объем газа всегда больше объема жидкости, а при переходе жидкости в пар тепло поглощается, то, следовательно, температура кипения при увеличении давления всегда повышается ($dT/dP > 0$). Точка же замерзания при увеличении давления повышается или понижается, смотря по тому, увеличивается или уменьшается объем при плавлении [1]).

Все эти следствия формулы (82.2) находятся в полном согласии с принципом Ле-Шателье. Рассмотрим, например, жидкость, находящуюся в равновесии со своим насыщенным паром. Если увеличить давление, то температура кипения должна повыситься, вследствие чего часть пара перейдет в жидкость, что в свою очередь повлечет за собой уменьшение давления, т. е. система как бы противодействует выводящему ее из равновесия воздействию.

Рассмотрим частный случай формулы (82.2), когда речь идет о равновесии твердого или жидкого тела с его паром. Формула (82.2) определяет тогда изменение давления насыщенного пара с температурой.

Объем газа обычно значительно больше объема конденсированного тела, содержащего столько же частиц. Поэтому мы можем пренебречь в (82.2) объемом v_1 по сравнению с объемом v_2 (мы считаем второй фазой газ), т. е. принять $dP/dT = q/Tv_2$. Рассматривая пар как идеальный газ, выразим его объем через давление и температуру согласно формуле $v_2 = T/P$; тогда $dP/dT = (qP)/T^2$, или

$$d\ln P/dT = q/T^2. \tag{82.3}$$

Отметим, что в интервалах температуры, в которых теплоту перехода можно считать постоянной, давление насыщенного пара меняется с температурой по экспоненциальному закону $\sim \exp(-q/T)$.

Задачи

1. Определить теплоемкость пара вдоль кривой равновесия жидкости и ее насыщенного пара (т. е. теплоемкость для процесса, при котором жидкость все время находится в равновесии со своим насыщенным паром). Пар считается идеальным газом.

Решение. Искомая теплоемкость h равна

$$h = Tds/dT,$$

где ds/dT — производная вдоль кривой равновесия, т. е.

$$h = Tds/dT = T(\partial s/\partial T)_P + T(\partial s/\partial P)_T dP/dT = c_p - T(\partial v/\partial T)_P dP/dT.$$

[1]) Исключение представляет изотоп гелия ^{3}He, для которого в определенном интервале температур теплота плавления отрицательна.

Подставляя для dP/dT выражение (82.3) и $v = T/P$, находим

$$h = c_p - q/T.$$

При низких температурах h отрицательно, т. е. если отнимать тепло так, чтобы пар все время был в равновесии с жидкостью, его температура может повышаться.

2. Определить изменение объема пара с температурой для процесса, при котором пар все время находится в равновесии с жидкостью (т. е. вдоль кривой равновесия жидкости и ее пара).

Р е ш е н и е. Надо определить производную dv/dT вдоль кривой равновесия:

$$dv/dT = (\partial v/\partial T)_P + (\partial v/\partial P)_T dP/dT.$$

Подставляя (82.3) и $v = T/P$, находим

$$dv/dT = (1/P)(1 - q/T).$$

При низких температурах $dv/dT < 0$, т. е. при рассматриваемом процессе объем пара уменьшается с увеличением температуры.

§ 83. Критическая точка

Кривая фазового равновесия (в плоскости PT) может в некоторой точке оборваться (рис. 16); такая точка называется *критической*, а соответствующие ей температура и давление — *критической температурой* и *критическим давлением*.

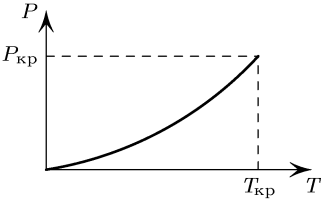


Рис. 16

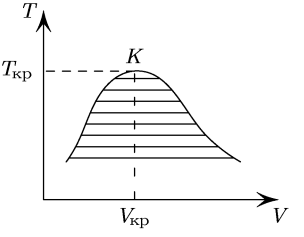


Рис. 17

При температурах выше $T_{кр}$ и при давлениях, бóльших $P_{кр}$, не существует различных фаз, и тело всегда однородно. Можно сказать, что в критической точке исчезает различие между обеими фазами. Понятие о критической точке было впервые введено *Д. И. Менделеевым* (1860).

В координатах T, V диаграмма равновесия при наличии критической точки выглядит так, как это изображено на рис. 17. По мере приближения температуры к ее критическому значению удельные объемы находящихся друг с другом в равновесии фаз сближаются и в критической точке (K на рис. 17) совпадают. Аналогичный вид имеет диаграмма в координатах P, V.

При наличии критической точки между всякими двумя состояниями вещества может быть произведен непрерывный пере-

ход, при котором ни в какой момент не происходит расслоения на две фазы — для этого надо менять состояние вдоль какой-либо кривой, огибающей критическую точку и нигде не пересекающей кривую равновесия. В этом смысле при наличии критической точки становится условным самое понятие о различных фазах, и невозможно во всех случаях указать, какие состояния являются одной фазой, а какие — другой. Строго говоря, можно говорить о двух фазах лишь тогда, когда они существуют обе одновременно, соприкасаясь друг с другом, т. е. в точках, лежащих на кривой равновесия.

Ясно, что критическая точка может существовать лишь для таких фаз, различие между которыми имеет лишь чисто количественный характер. Таковы жидкость и газ, отличающиеся друг от друга лишь большей или меньшей ролью взаимодействия между молекулами.

Такие же фазы, как жидкость и твердое тело (кристалл) или различные кристаллические модификации вещества, качественно различны между собой, так как отличаются своей внутренней симметрией. Ясно, что о всяком свойстве (элементе) симметрии можно сказать только либо, что оно есть, либо, что его нет; оно может появиться или исчезнуть лишь сразу, скачком, а не постепенно. В каждом состоянии тело будет обладать либо одной, либо другой симметрией, и потому всегда можно указать, к которой из двух фаз оно относится. Критическая точка, следовательно, для таких фаз не может существовать, и кривая равновесия должна либо уходить на бесконечность, либо заканчиваться, пересекаясь с кривыми равновесия других фаз.

Обычная точка фазового перехода не представляет собой в математическом отношении особенности для термодинамических величин вещества. Действительно, каждая из фаз может существовать (хотя бы как метастабильная) и по другую сторону от точки перехода; термодинамические неравенства в этой точке не нарушаются. В точке перехода химические потенциалы обеих фаз равны друг другу: $\mu_1(P,T) = \mu_2(P,T)$; для каждой же из функций $\mu_1(P,T)$ и $\mu_2(P,T)$ эта точка ничем не замечательна[1]).

[1]) Надо, однако, отметить известную условность этих утверждений, связанную с некоторой неопределенностью понятия $\mu(P,T)$ в области метастабильности. Метастабильное состояние представляет собой неполное равновесие, обладающее некоторым временем релаксации — в данном случае по отношению к процессу образования зародышей новой фазы (см. § 162). Поэтому термодинамические функции в таком состоянии могут определяться лишь без учета этих процессов, и их нельзя рассматривать как аналитическое продолжение функций из области стабильности, отвечающей полностью равновесным состояниям вещества.

Изобразим в плоскости PV какую-либо *изотерму* жидкости и газа, т. е. кривую зависимости P от V при изотермическом расширении однородного тела (ab и def на рис. 18). Согласно термодинамическому неравенству $(\partial P/\partial V)_T < 0$, P есть убывающая функция V. Такой наклон изотерм должен сохраниться и на некотором протяжении за точками их пересечения с кривой равновесия жидкости и газа (точки b и e); участки bc и ed изотерм соответствуют метастабильным перегретой жидкости и переохлажденному пару, в которых термодинамические неравенства по-прежнему соблюдаются (полностью же равновесному изотермическому изменению состояния между точками b и e отвечает, конечно, горизонтальный отрезок be, на котором происходит расслоение на две фазы). Если учесть, что точки b и e имеют одинаковую ординату P, то ясно, что обе части изотермы не могут перейти друг в друга непрерывным образом, и между ними должен быть разрыв. Изотермы заканчиваются в точках (c и d), в которых нарушается термодинамическое неравенство, т. е.

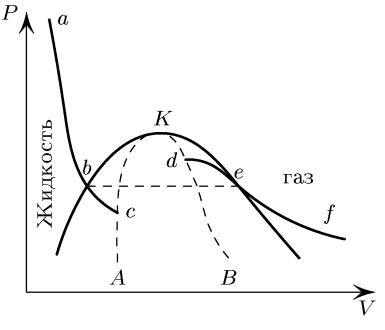


Рис. 18

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0. \tag{83.1}$$

Построив геометрическое место точек окончания изотерм жидкости и газа, мы получим кривую AKB, на которой нарушаются (для однородного тела) термодинамические неравенства; она ограничивает область, в которой тело ни при каких условиях не может существовать как однородное. Области между этой кривой и кривой равновесия фаз отвечают перегретой жидкости и переохлажденному пару[1]). Очевидно, что в критической точке обе кривые должны касаться друг друга. Из точек же, лежащих на самой кривой AKB, реально существующим состояниям однородного тела отвечает лишь критическая точка K —

[1]) Участок изотермы, соответствующий перегретой жидкости (bc на рис. 18), может оказаться расположенным частично под осью абсцисс. Другими словами, перегретая жидкость может обладать отрицательным давлением; такая жидкость действует на ограничивающую ее поверхность с силой, направленной внутрь объема жидкости. Таким образом, давление не есть величина непременно положительная, и в природе могут существовать — хотя только как метастабильные — также и состояния тела с отрицательными значениями давления (об этом уже шла речь в § 12).

единственная, в которой эта кривая соприкасается с областью устойчивых однородных состояний.

Полезно указать, что условие (83.1) в критической точке может быть получено из следующих простых соображений. Вблизи критической точки удельные объемы жидкости и пара близки друг к другу. Обозначив их через V и $V+\delta V$, напишем условие равенства давлений обеих фаз в виде

$$P(V,T)=P(V+\delta V,T). \tag{83.2}$$

Разложив правую часть равенства по степеням δV и разделив на малую, но конечную величину δV, найдем

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T+\frac{\delta V}{2}\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T+\dots=0. \tag{83.3}$$

Отсюда видно, что при стремлении δV к нулю, т. е. в критической точке, $(\partial P/\partial V)_T$ во всяком случае должно обратиться в нуль.

В противоположность обычным точкам фазового равновесия критическая точка является в математическом отношении особой точкой для термодинамических функций вещества (то же самое относится ко всей кривой AKB, ограничивающей области существования однородных состояний тела). Характер этой особенности и поведение вещества вблизи критической точки будут рассмотрены в § 153.

§ 84. Закон соответственных состояний

Интерполяционное уравнение состояния Ван-дер-Ваальса

$$P=\frac{NT}{V-Nb}-\frac{N^2a}{V^2}, \tag{84.1}$$

находится в качественном соответствии с описанными выше свойствами перехода между жидкостью и паром.

Определяемые этим уравнением изотермы представлены на рис. 19. Кривые, проходящие над критической точкой K, изображают монотонно убывающие функции $P(V)$ при $T>T_{\text{кр}}$. Изотерма, проходящая через критическую точку, имеет в ней перегиб. При температурах же $T<T_{\text{кр}}$ каждая изотерма имеет минимум и максимум, между которыми лежит участок с $(\partial P/\partial V)_T>0$; эти участки (показанные на рис. 19 пунктиром) не соответствуют каким бы то ни было реально существующим в природе однородным состояниям вещества.

Как уже было объяснено в предыдущем параграфе, равновесному переходу жидкости в газ соответствует горизонтальный

прямой отрезок, пересекающий изотерму. Уровень, на котором должен быть проведен этот отрезок, определяется условием фазового равновесия $\mu_1 = \mu_2$, которое напишем в виде

$$\int_1^2 d\mu = 0,$$

где интеграл берется по пути перехода из состояния одной фазы в состояние другой фазы. Интегрируя вдоль изотермы, имеем $d\mu = v\,dP$, так что

$$\int_1^2 V\,dP = 0. \qquad (84.2)$$

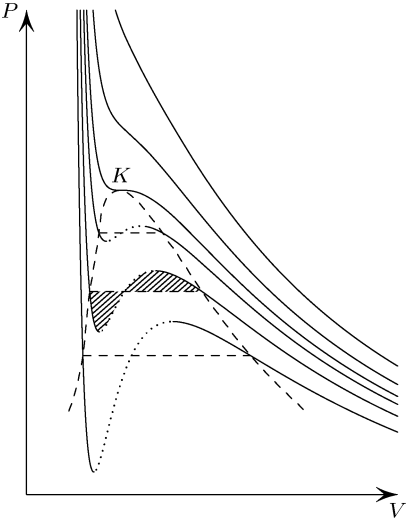


Рис. 19

Геометрически это условие означает равенство площадей, заштрихованных на рис. 19 для одной из изотерм (*правило Максвелла*).

Критические температура, давление и объем могут быть выражены через параметры a и b, входящие в уравнение Ван-дер-Ваальса. Для этого дифференцируем выражение (84.1) и пишем уравнения

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0,$$

определяющие точку перегиба на изотерме. Вместе с уравнением (84.1) они дают

$$T_{\text{кр}} = \frac{8}{27}\frac{a}{b}, \quad V_{\text{кр}} = 3Nb, \quad P_{\text{кр}} = \frac{1}{27}\frac{a}{b^2}. \qquad (84.3)$$

Введем теперь приведенные температуру, давление и объем согласно определениям

$$T' = \frac{T}{T_{\text{кр}}}, \quad P' = \frac{P}{P_{\text{кр}}}, \quad V' = \frac{V}{V_{\text{кр}}}. \qquad (84.4)$$

Выраженное через эти величины, уравнение Ван-дер-Ваальса принимает вид

$$\left(P' + \frac{3}{V'^2}\right)(3V' - 1) = 8T'. \qquad (84.5)$$

В это уравнение входят только V', P' и T' и не входят никакие величины, характеризующие данное вещество. Поэтому уравнение (84.5) есть уравнение состояния для всех тел, к которым вообще применимо уравнение Ван-дер-Ваальса. Состояния двух тел, в которых они имеют одинаковые T', P', V', называются *соответственными состояниями* (критические состояния всех тел, очевидно, являются соответственными). Из (84.5) следует, что если два тела имеют одинаковые две из трех величин T', P', V', то они имеют одинаковую и третью из этих величин, т. е находятся в соответственных состояниях (*закон соответственных состояний*).

«Приведенные» изотермы $P' = P'(V')$, определяемые уравнением (84.5), одинаковы для всех веществ. Одинаковы, следовательно, и положения прямых отрезков, определяющих точки перехода жидкости в газ. Поэтому можно заключить, что при одинаковых приведенных температурах все вещества должны обладать одинаковыми: 1) приведенным давлением насыщенного пара, 2) приведенным удельным объемом насыщенного пара, 3) приведенным удельным объемом жидкости, находящейся в равновесии с насыщенным паром.

Закон соответственных состояний может быть применен к теплоте перехода из жидкого состояния в газообразное. Роль «приведенной теплоты испарения» должна при этом играть безразмерная величина, т. е. $q/T_{\text{кр}}$. Таким образом, можно написать [1]):

$$\frac{q}{T_{\text{кр}}} = f\left(\frac{T}{T_{\text{кр}}}\right). \tag{84.6}$$

В заключение заметим, что закон соответственных состояний не специфичен именно для уравнения Ван-дер-Ваальса. Параметры, характеризующие конкретное вещество, выпадают при переходе к приведенным величинам из любого уравнения состояния, содержащего всего два таких параметра. Закон соответственных состояний, понимаемый как общее утверждение, не связанное с тем или иным конкретным видом уравнения состояния, сам по себе несколько более точен, чем уравнение Ван-дер-Ваальса. Однако и его применимость, вообще говоря, весьма ограничена.

[1]) При температурах, существенно меньших критической, отношение $q/T_{\text{кр}}$ равно примерно десяти (q — молекулярная теплота испарения).

ГЛАВА IX

РАСТВОРЫ

§ 85. Системы с различными частицами

До сих пор мы ограничивались рассмотрением тел, состоящих из одинаковых частиц. Теперь мы перейдем к исследованию систем, состоящих из различных частиц. Сюда относятся всякого рода смеси нескольких веществ; если одного из веществ в смеси значительно больше, чем других, то такую смесь называют *раствором* остальных веществ в этом преобладающем (растворителе).

Принято называть числом *независимых компонент* системы число веществ, количества которых в состоянии полного равновесия могут быть заданы произвольно. Все термодинамические величины системы в полном равновесии вполне определяются, например, значениями температуры, давления и числами частиц независимых компонент. Число независимых компонент может не совпадать с полным числом различных веществ в системе, если между этими веществами может происходить химическая реакция; если такая система находится в неполном равновесии, то для определения ее термодинамических величин необходимо, вообще говоря, задание количеств всех входящих в нее веществ.

Легко обобщить результаты § 24 на тела, состоящие из различных веществ. Прежде всего все термодинамические величины должны быть однородными функциями первого порядка по отношению ко всем аддитивным переменным — числам различных частиц и объему.

Далее, вместо понятия об одном химическом потенциале тела как производной от какого-либо из его термодинамических потенциалов по числу частиц (§ 24), появляются химические потенциалы μ_i каждой из компонент смеси — производные от термодинамического потенциала по числам частиц N_i этих компонент. Соответственно во всех формулах (24.5), (24.7)–(24.9) вместо члена $\mu\, dN$ надо писать теперь сумму $\sum \mu_i dN_i$.

Так, выражение для дифференциала $d\Phi$ запишется в виде

$$d\Phi = -S\, dT + V\, dP + \sum_i \mu_i dN_i,$$

а химический потенциал

$$\mu_i = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N_i}\right)_{P,T}. \tag{85.1}$$

Химические потенциалы выражены при этом как функции от давления, температуры и *концентраций*, т. е. отношений чисел частиц различных веществ. Последние могут входить в μ_i только в виде отношений, так как, поскольку Φ есть однородная функция первого порядка от N_i, химические потенциалы должны быть однородными функциями нулевого порядка по этим переменным.

Из того факта, что Φ есть однородная функция первого порядка относительно N_i, следует, согласно теореме Эйлера,

$$\Phi = \sum_i N_i \frac{\partial \Phi}{\partial N_i} = \sum_i \mu_i N_i, \tag{85.2}$$

что является обобщением формулы $\Phi = N\mu$.

Для потенциала Ω будем иметь теперь

$$\Omega = F - \sum \mu_i N_i$$

и отсюда опять формулу $\Omega = -PV$. Эта последняя теряет свою применимость только для тел, находящихся во внешнем поле, когда давление в разных частях тел различно.

Непосредственно обобщаются также и результаты § 25: условия равновесия системы во внешнем поле требуют постоянства вдоль системы наряду с температурой также и химических потенциалов каждой из компонент:

$$\mu_i = \text{const}. \tag{85.3}$$

Наконец, распределение Гиббса для систем, состоящих из различных частиц, приобретает вид

$$w_{nN_1N_2\ldots} = \exp \frac{\Omega + \sum \mu_i N_i - E_{nN_1N_2\ldots}}{T}, \tag{85.4}$$

что является естественным обобщением формулы (35.2).

§ 86. Правило фаз

Рассмотрим теперь систему, состоящую из различных веществ и представляющую собой совокупность нескольких (r) соприкасающихся друг с другом фаз (каждая фаза содержит при этом, вообще говоря, все вещества).

Число независимых компонент в системе пусть будет n. Тогда каждая фаза характеризуется давлением, температурой и n химическими потенциалами. Мы уже знаем из § 81, что условием равновесия фаз, состоящих из одинаковых частиц, является равенство температур, давлений и химических потенциалов. Очевидно, что в общем случае нескольких компонент условием равновесия фаз будет равенство их температур, давлений и каждого из химических потенциалов. Пусть общие температура и давление во всех фазах будут P и T; для того чтобы различить химические потенциалы, относящиеся к различным фазам и компонентам, мы будем писать у них два индекса, из которых верхний (римскими цифрами) будет означать фазу, а нижний (арабскими цифрами) — компоненту. Тогда условия равновесия фаз можно написать в виде

$$\begin{aligned} \mu_1^{\mathrm{I}} &= \mu_1^{\mathrm{II}} = \ldots = \mu_1^r, \\ \mu_2^{\mathrm{I}} &= \mu_2^{\mathrm{II}} = \ldots = \mu_2^r, \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \mu_n^{\mathrm{I}} &= \mu_n^{\mathrm{II}} = \ldots = \mu_n^r. \end{aligned} \tag{86.1}$$

Каждый из этих потенциалов является функцией от $n+1$ независимых переменных: от P, T и $n-1$ концентраций различных компонент в данной фазе (в каждой фазе имеется n независимых чисел частиц разного рода, между которыми может быть $n-1$ независимых отношений).

Условия (86.1) представляют собой систему $n(r-1)$ уравнений. Число неизвестных в этих уравнениях равно $2+r(n-1)$. Для того чтобы эти уравнения имели решения, надо, чтобы их число было во всяком случае не больше, чем число неизвестных, т. е. $n(r-1) \leqslant 2+r(n-1)$, откуда

$$r \leqslant n+2. \tag{86.2}$$

Другими словами, в системе, состоящей из n независимых компонент может находиться одновременно в равновесии не больше чем $n+2$ фазы. Это — так называемое *правило фаз Гиббса*. Частный случай этого правила мы имели в § 81: в случае одной компоненты число фаз, могущих существовать одновременно, соприкасаясь друг с другом, не может быть больше трех.

Если число r сосуществующих фаз меньше, чем $n+2$, то в уравнениях (86.1) $n+2-r$ переменных могут, очевидно, иметь произвольные значения. Другими словами, можно произвольно менять любые $n+2-r$ переменных, не нарушая равновесия; при этом, конечно, остальные переменные меняются совершенно определенным образом. Число переменных, которые могут

быть произвольно изменены без нарушения равновесия, называются числом *термодинамических степеней свободы* системы. Если обозначить его буквой f, то правило фаз можно написать в виде

$$f = n + 2 - r, \tag{86.3}$$

где f не может быть, конечно, меньше нуля. Если число фаз равно своему максимальному возможному значению $n+2$, то $f = 0$, т. е. в уравнениях (86.1) все переменные определены, и ни одной из них нельзя изменить без того, чтобы не нарушилось равновесие и не исчезла какая-нибудь из фаз.

§ 87. Слабые растворы

Мы займемся теперь (§ 87–91) изучением термодинамических свойств слабых растворов, т. е. таких растворов, в которых число молекул растворенных веществ значительно меньше числа молекул растворителя. Рассмотрим сначала случай раствора с одним растворенным веществом; обобщение для раствора нескольких веществ можно будет произвести непосредственно.

Пусть N — число молекул растворителя в растворе, а n — число молекул растворяемого вещества. Концентрацией раствора назовем отношение $n/N = c$; согласно сделанному предположению $c \ll 1$.

Найдем выражение для термодинамического потенциала раствора. Пусть $\Phi_0(T, P, N)$ есть термодинамический потенциал чистого растворителя (в котором ничего не растворено). Согласно формуле $\Phi = N\mu$ (справедливой для чистых веществ) его можно написать в виде $\Phi_0 = N\mu_0(P, T)$, где $\mu_0(P, T)$ — химический потенциал чистого растворителя. Обозначим буквой $\alpha = \alpha(P, T, N)$ малое изменение, которое испытал бы термодинамический потенциал при введении в растворитель одной молекулы растворяемого вещества. В силу предполагаемой слабости раствора молекулы растворенного вещества в нем находятся на сравнительно больших расстояниях друг от друга, и потому их взаимодействие слабо. Пренебрегая этим взаимодействием, можно утверждать, что изменение термодинамического потенциала при введении в растворитель n молекул растворяемого вещества равно $n\alpha$. Однако в получаемом таким путем выражении $\Phi_0 + n\alpha$ не учтена должным образом одинаковость всех молекул растворенного вещества. Это есть выражение, которое получилось бы по формуле (31.5), если бы при вычислении статистического интеграла все частицы растворенного вещества считались отличными друг от друга. Как мы знаем (ср. (31.7)),

вычисленный таким образом статистический интеграл должен в действительности еще быть поделен на $n!$ [1]).

Это приводит к появлению в свободной энергии, а потому и в потенциале Φ дополнительного члена $T\ln n!$. Таким образом,

$$\Phi = N\mu_0(P,T) + n\alpha(P,T,N) + T\ln n!.$$

Далее, поскольку n само по себе очень большое число, хотя и малое по сравнению с N, в последнем члене можно заменить $\ln n!$ на $n\ln(n/e)$. Тогда

$$\Phi = N\mu_0 + n[\alpha + T\ln(n/e)] = N\mu_0 + nT\ln(n/e)e^{\alpha/T}].$$

Учтем теперь, что Φ должно быть однородной функцией первого порядка по отношению к n и N. Для этого, очевидно, стоящая под знаком логарифма функция $\exp(\alpha/T)$ должна иметь вид $f(P,T)/N$. Таким образом,

$$\Phi = N\mu_0 + nT\ln\Big[\frac{n}{eN}f(P,T)\Big].$$

Вводя новую функцию от P и T: $\psi(P,T) = T\ln f(P,T)$, находим окончательно для термодинамического потенциала раствора выражение

$$\Phi = N\mu_0(P,T) + nT\ln\frac{n}{eN} + n\psi(P,T). \tag{87.1}$$

Сделанное в начале этого параграфа предположение относительно прибавления члена вида $n\alpha$ к потенциалу чистого растворителя есть в сущности не что иное, как разложение в ряд по степеням n с оставлением только первых членов. Член следующего порядка по n пропорционален n^2, а с учетом однородности по переменным n, N должен иметь вид $n^2\beta(P,T)/2N$, где β— функция только от P и T. Таким образом, с точностью до членов второго порядка термодинамический потенциал слабого раствора имеет вид

$$\Phi = N\mu_0(P,t) + nT\ln\frac{n}{eN} + n\psi(P,T) + \frac{n^2}{2N}\beta(P,T). \tag{87.2}$$

Обобщение этого выражения на случай раствора нескольких веществ очевидно:

$$\Phi = N\mu_0 + \sum_i n_iT\ln\frac{n_i}{eN} + \sum_i n_i\psi_i + \sum_{i,k}\frac{n_in_k}{2N}\beta_{ik}, \tag{87.3}$$

где n_i— числа молекул различных растворенных веществ.

[1]) Мы пренебрегаем здесь квантовыми эффектами, что для слабого раствора — как и для достаточно разреженного газа — всегда законно.

Из (87.1) легко найти химические потенциалы для растворителя (μ) и растворенного вещества (μ') в растворе:

$$\mu = \frac{\partial \Phi}{\partial N} = \mu_0 - T\frac{n}{N} = \mu_0 - Tc, \tag{87.4}$$

$$\mu' = \frac{\partial \Phi}{\partial n} = T\ln\frac{n}{N} + \psi = T\ln c + \psi. \tag{87.5}$$

§ 88. Осмотическое давление

В этом и в следующих параграфах мы рассмотрим некоторые свойства растворов, причем по-прежнему будем считать раствор слабым и потому будем пользоваться формулами предыдущего параграфа.

Предположим, что два раствора одного и того же вещества в одном и том же растворителе, но обладающие различными концентрациями c_1 и c_2, отделены друг от друга перегородкой, сквозь которую могут проникать молекулы растворителя, но не растворенного вещества (полупроницаемая перегородка). Давления с обеих сторон перегородки будут при этом различными (рассуждения в § 12 о равенстве давлений здесь неприменимы благодаря наличию полупроницаемой перегородки). Разность этих давлений носит название *осмотического давления*.

Условием равновесия между обоими растворами будет (кроме равенства их температур) равенство химических потенциалов растворителя в них. Химические потенциалы растворенного вещества при этом не должны быть одинаковы, так как, вследствие полупроницаемости перегородки, равновесие имеет место только по отношению к растворителю.

Обозначая давления в обоих растворах буквами P_1 и P_2 и воспользовавшись выражением (87.4), получим условие равновесия в виде

$$\mu_0(P_1, T) - c_1 T = \mu_0(P_2, T) - c_2 T. \tag{88.1}$$

Разность давлений $P_2 - P_1 = \Delta P$ (т. е. осмотическое давление) для слабых растворов относительно мала. Поэтому можно разложить $\mu_0(P_2, T)$ в ряд по степеням ΔP и оставить только два первых члена:

$$\mu_0(P_2, T) = \mu_0(P_1, T) + \Delta P\frac{\partial \mu_0}{\partial P}.$$

Подставляя это в (88.1), находим

$$\Delta P\frac{\partial \mu_0}{\partial P} = (c_2 - c_1)T.$$

Но производная $\partial\mu_0/\partial P$ есть молекулярный объем v чистого растворителя. Таким образом,

$$\Delta P = (c_2 - c_1)\frac{T}{v}. \tag{88.2}$$

В частности, если с одной стороны перегородки находится чистый растворитель ($c_1 = 0$, $c_2 = c$), то осмотическое давление

$$\Delta P = \frac{cT}{v} = \frac{nT}{V}, \tag{88.3}$$

где n есть число молекул растворенного вещества в объеме V растворителя (ввиду слабости раствора V с большой точностью равно полному объему раствора). Формулу (88.3) называют *формулой Вант-Гоффа*. Следует обратить внимание на то, что она применима к слабым растворам независимо от конкретного рода веществ (как растворителя, так и растворенного вещества), а также на сходство этой формулы с уравнением состояния идеального газа. Вместо давления газа здесь стоит осмотическое давление, вместо объема газа — объем раствора и вместо количества частиц в газе — количество молекул растворенного вещества.

§ 89. Соприкосновение фаз растворителя

Рассмотрим равновесие двух соприкасающихся фаз растворителя, в каждой из которых растворено некоторое количество одного и того же вещества. Условиями равновесия являются (кроме равенства давлений и температур) равенства химических потенциалов растворителя и растворенного вещества в обеих фазах. Мы воспользуемся здесь первым из них и напишем его в виде

$$\mu_0^{\mathrm{I}}(P_0, T) - c_{\mathrm{I}}T = \mu_0^{\mathrm{II}}(P_0, T_0) - c_{\mathrm{II}}T, \tag{89.1}$$

где c_{I} и c_{II} — концентрации, а μ_0^{I} и μ_0^{II} — химические потенциалы обеих фаз чистого растворителя.

Надо заметить, что рассматриваемая нами теперь система, состоящая из двух компонент и имеющая две фазы, обладает двумя термодинамическими степенями свободы. Поэтому из четырех величин P, T, c_{I}, c_{II} только две можно выбрать произвольно; если мы выберем, например, P или T и одну из концентраций, то другая концентрация будет при этом определена.

Если бы обе фазы растворителя не содержали растворенного вещества, то условием их равновесия было бы

$$\mu_0^{\mathrm{I}}(P_0, T_0) = \mu_0^{\mathrm{II}}(P_0, T_0) \tag{89.2}$$

(температуру и давление обеих фаз мы при этом обозначили через T_0 и P_0).

Таким образом, в то время как при равновесии фаз чистого растворителя зависимость между давлением и температурой определяется уравнением (89.2), после растворения в этих фазах какого-либо вещества та же зависимость определяется уравнением (89.1). Для слабых растворов обе эти кривые близки друг к другу.

Разложим теперь в равенстве (89.1) $\mu_0^{\mathrm{I}}(P,T)$ и $\mu_0^{\mathrm{II}}(P,T)$ по степеням $P-P_0=\Delta P$ и $T-T_0=\Delta T$, где P_0 и T_0 — давление и температура в некоторой точке на кривой равновесия фаз чистого растворителя, близкой к данной точке P, T на кривой равновесия фаз раствора. Оставляя в разложении только члены первого порядка относительно ΔP и ΔT и принимая во внимание (89.2), получим из (89.1)

$$\frac{\partial\mu_0^{\mathrm{I}}}{\partial T}\Delta T+\frac{\partial\mu_0^{\mathrm{I}}}{\partial P}\Delta P-c_{\mathrm{I}}T=\frac{\partial\mu_0^{\mathrm{II}}}{\partial T}\Delta T+\frac{\partial\mu_0^{\mathrm{II}}}{\partial P}\Delta P-c_{\mathrm{II}}T.$$

Но $-\partial\mu_0/\partial T$ и $\partial\mu_0/\partial P$ не что иное, как энтропия s и объем v чистого растворителя (отнесенные к одной молекуле). Приписывая им также индекс, указывающий фазу, находим

$$-(s_{\mathrm{I}}-s_{\mathrm{II}})\Delta T+(v_{\mathrm{I}}-v_{\mathrm{II}})\Delta P=(c_{\mathrm{I}}-c_{\mathrm{II}})T. \tag{89.3}$$

Согласно формуле (81.5) имеем: $(s_{\mathrm{II}}-s_{\mathrm{I}})T=q$, где q — теплота перехода растворителя из первой фазы во вторую. Поэтому (89.3) можно переписать также и в виде

$$\frac{q}{T}\Delta T+(v_{\mathrm{I}}-v_{\mathrm{II}})\Delta P=(c_{\mathrm{I}}-c_{\mathrm{II}})T. \tag{89.4}$$

Разберем два частных случая этой формулы. Выберем сначала точку P_0, T_0 так, чтобы $P_0=P$. Тогда ΔT будет представлять собой изменение температуры перехода между двумя фазами при растворении, т. е. разность между температурой T этого перехода (при давлении P), когда обе фазы являются растворами, и температурой T_0 перехода (при том же давлении) для чистого растворителя. Так как при этом $\Delta T=0$, то из (89.4) получим

$$\Delta T=T^2(c_{\mathrm{I}}-c_{\mathrm{II}})/q. \tag{89.5}$$

Если одна из фаз (скажем, вторая) является чистым растворителем ($c_{II}=0$, $c_I=c$), то

$$\Delta T=T^2c/q. \tag{89.6}$$

Эта формула определяет, в частности, изменение температуры замерзания при растворении, если растворенное вещество

не растворимо в твердой фазе; двумя фазами являются при этом жидкий раствор и твердый растворитель, а ΔT есть разность между температурой вымерзания растворителя из раствора и температурой замерзания чистого растворителя. При замерзании тепло выделяется, т. е. q отрицательно. Поэтому и $\Delta T < 0$, т. е. если вымерзает чистый растворитель, то растворение понижает температуру замерзания.

Соотношение (89.6) определяет также изменение температуры кипения при растворении, если растворенное вещество не летуче: двумя фазами являются при этом жидкий раствор и пар растворителя. Величина ΔT есть теперь разность температуры выкипания растворителя из раствора и температуры кипения чистого растворителя. Поскольку при кипении теплота поглощается, то $q > 0$, а потому и $\Delta T > 0$, т. е. температура кипения при растворении повышается.

Все эти следствия из формулы (89.6) находятся в полном согласии с принципом Ле-Шателье. Пусть, например, жидкий раствор находится в равновесии с твердым растворителем. Если увеличить концентрацию раствора, то, согласно принципу Ле-Шателье, должна понизиться температура замерзания так, чтобы часть твердого растворителя перешла в раствор и концентрация понизилась. Система как бы противодействует выведению ее из состояния равновесия. Аналогично, если увеличить концентрацию жидкого раствора, находящегося в равновесии с паром растворителя, то температура кипения должна повыситься так, чтобы часть пара сконденсировалась в раствор и концентрация понизилась.

Рассмотрим теперь другой частный случай формулы (89.4), выбрав точку P_0, T_0 так, чтобы $T = T_0$. Тогда ΔP будет разностью между давлением при равновесии двух фаз растворов и двух фаз чистого растворителя (при одной и той же температуре). Теперь $\Delta T = 0$, и из (89.4) получаем

$$\Delta P = [T(c_{\mathrm{I}} - c_{\mathrm{II}})]/[v_{\mathrm{I}} - v_{\mathrm{II}}]. \tag{89.7}$$

Применим эту формулу к равновесию между жидкой и газообразной фазами. В этом случае объемом одной фазы (жидкой) можно пренебречь по сравнению с объемом другой, и (89.7) переходит в

$$\Delta P = T(c_{\mathrm{I}} - c_{\mathrm{II}})/v, \tag{89.8}$$

где v — молекулярный объем газообразной фазы (фаза I). Замечая, что $Pv = T$, и подставляя с той же точностью $P \approx P_0$ (P_0 есть давление насыщенного пара над чистым растворителем), можно написать эту формулу в виде

$$\Delta P = P_0(c_{\mathrm{I}} - c_{\mathrm{II}}). \tag{89.9}$$

Если газообразная фаза представляет собой пар чистого растворителя ($c_{\mathrm{I}} = 0$, $c_{\mathrm{II}} = c$), то (89.9) приобретает вид

$$\Delta P/P_0 = -c, \tag{89.10}$$

где c — концентрация раствора. Эта формула определяет разность между давлением насыщенного пара растворителя над раствором (P) и над чистым растворителем (P_0). Относительное понижение давления насыщенного пара при растворении равно концентрации раствора (*закон Рауля*)[1]).

§ 90. Равновесие по отношению к растворенному веществу

Далее рассмотрим систему, состоящую из двух соприкасающихся растворов одного и того же вещества в различных растворителях (например, в двух несмешивающихся жидкостях). Их концентрации обозначим буквами c_1 и c_2.

Условием равновесия этой системы является равенство химических потенциалов растворенного вещества в обоих растворах. С помощью (87.5) это условие можно написать в виде

$$T \ln c_1 + \psi_1(p,T) = T \ln c_2 + \psi_2(p,T).$$

Функции ψ_1 и ψ_2 для различных растворителей, конечно, различны. Отсюда находим

$$\frac{c_1}{c_2} = \exp \frac{\psi_2 - \psi_1}{T}. \tag{90.1}$$

Правая часть этого равенства есть функция только от P и T. Таким образом, растворенное вещество распределяется между двумя растворителями так, чтобы отношение концентраций было (при заданных давлении и температуре) всегда одинаково, независимо от полного количества растворенного вещества и растворителей (*закон распределения*). Этот же закон относится, очевидно, и к растворению одного вещества в двух соприкасающихся фазах одного и того же растворителя.

Далее рассмотрим равновесие между газом (который будем считать идеальным) и его раствором в некотором конденсированном растворителе. Условие равновесия, т. е. равенство химических потенциалов газа чистого и растворенного, напишется (с помощью (42.6) и (87.5)) в виде

$$T \ln c + \psi(P,T) = T \ln P + \chi(T),$$

[1]) Напомним, что под c мы понимаем молекулярную концентрацию (отношение чисел молекул n/N).

откуда

$$c = P\exp[(\chi - \psi)/T]. \tag{90.2}$$

Функция $\psi(P,T)$ характеризует свойства жидкого (или твердого) раствора; однако при небольших давлениях свойства жидкости очень слабо зависят от давления. Поэтому и зависимость $\psi(P,T)$ от давления не играет роли, и можно считать, что коэффициент при P в (90.2) есть постоянная, не зависящая от давления:

$$c = P\cdot\text{const}. \tag{90.3}$$

Таким образом, при растворении газа концентрация раствора (слабого) пропорциональна давлению газа (*закон Генри*) [1].

З а д а ч и

1. Найти изменение концентрации с высотой для раствора, находящегося в поле тяжести.

Р е ш е н и е. Применим условие равновесия (85.3) во внешнем поле, причем напишем его для растворенного вещества: $T\ln c + \psi(P,T) + mgz = \text{const}$, так как потенциальная энергия молекулы растворенного вещества в поле тяжести есть mgz (z — высота, m — масса молекулы). Продифференцируем это равенство по высоте, причем следует помнить, что температура постоянна (это — одно из условий равновесия):

$$\frac{T}{c}\frac{dc}{dz} + mg + \frac{\partial\psi}{\partial P}\frac{dP}{dz} = 0.$$

Поскольку объем раствора равен $\dfrac{\partial\Phi}{\partial P} = N\dfrac{\partial\mu_0}{\partial P} + n\dfrac{\partial\psi}{\partial P}$ (подставляем для Ф выражение (87.1)), величину $\partial\psi/\partial P$ можно назвать объемом v', приходящимся на одну молекулу растворенного вещества. Поэтому

$$\frac{T}{c}\frac{dc}{dz} + mg + v'\frac{dP}{dz} = 0.$$

Чтобы найти зависимость P от z, воспользуемся условием равновесия для растворителя [2]

$$v\frac{dP}{dz} + Mg = 0,$$

где $v = \partial\mu_0/\partial P$ — молекулярный объем, а M — масса молекулы растворителя. Подставляя dP/dz в предыдущее условие, находим

$$\frac{T}{c}\frac{dc}{dz} + mg - Mg\frac{v'}{v} = 0.$$

Если раствор можно считать несжимаемым, т. е. v и v' постоянными, то отсюда находим формулу $c = c_0\exp\{-(gz/T)[m - (v'/v)M]\}$ (c_0 —

[1]) Подразумевается, что молекулы газа переходят в раствор в неизменном виде. Если при растворении молекулы распадаются (например, при растворении водорода H_2 в некоторых металлах), то зависимость концентрации от давления получается иной (см. задачу 3 к § 102).

[2]) Член с концентрацией ($-T\,dc/dz$) в этом условии мал и может быть опущен (в условии для растворенного вещества он содержал c в знаменателе и потому не был мал).

концентрация раствора при $z = 0$), т. е. обычную барометрическую формулу, исправленную в соответствии с законом Архимеда.

2. Найти связь между изменениями растворимостей двух веществ при их одновременном растворении в одном растворителе [1]).

Р е ш е н и е. Взаимодействие между двумя растворенными веществами учитывается квадратичным (пропорциональным $n_1 n_2$) членом в термодинамическом потенциале (87.3). Химические потенциалы растворенных веществ

$$\mu_1' = \frac{\partial \Phi}{\partial n_1} = T \ln c_1 + \psi_1 + c_1\beta_{11} + c_2\beta_{12}$$

и аналогично для μ_2' (концентрации $c_1 = n_1/N$, $c_2 = n_2/N$). Растворимости c_{01} и c_{02} каждого из веществ в отсутствие другого определяются условиями равновесия

$$\begin{aligned} \mu_{01}' &= T \ln c_{01} + \psi_1 + c_{01}\beta_{11}, \\ \mu_{02}' &= T \ln c_{02} + \psi_2 + c_{02}\beta_{22}, \end{aligned} \tag{1}$$

где μ_{01}', μ_{02}' — химические потенциалы чистых растворяемых веществ. Совместные же растворимости c_{01}', c_{02}' определяются условиями

$$\begin{aligned} \mu_{01}' &= T \ln c_{01}' + \psi_1 + c_{01}'\beta_{11} + c_{02}'\beta_{12}, \\ \mu_{02}' &= T \ln c_{02}' + \psi_2 + c_{02}'\beta_{22} + c_{01}'\beta_{12}. \end{aligned} \tag{2}$$

Вычитая (1) почленно из (2) и имея в виду относительную малость изменений растворимостей ($\delta c_{01} = c_{01}' - c_{01} \ll c_{01}$, $\delta c_{02} \ll c_{02}$), находим

$$T\frac{\delta c_{01}}{c_{01}} = -c_{02}\beta_{12}, \quad T\frac{\delta c_{02}}{c_{02}} = -c_{01}\beta_{12}.$$

Отсюда

$$\delta c_{01} = \delta c_{02},$$

т. е. изменения растворимостей обоих веществ одинаковы.

3. Найти связь между изменениями давления насыщенных паров двух растворенных веществ в присутствии друг друга.

Р е ш е н и е. Давления насыщенных паров над растворами каждого из веществ в отдельности определяются условиями равновесия

$$T \ln P_1 + \chi_1(T) = T \ln c_1 + \psi_1 + c_1\beta_{11},$$
$$T \ln P_2 + \chi_2(T) = T \ln c_2 + \psi_2 + c_2\beta_{22}$$

(выражения слева — химические потенциалы обоих веществ в паре). Давления же P_1' и P_2' над совместным раствором — из условий

$$T \ln P_1' + \chi_1 = T \ln c_1 + \psi_1 + c_1\beta_{11} + c_2\beta_{12},$$
$$T \ln P_2' + \chi_2 = T \ln c_2 + \psi_2 + c_2\beta_{22} + c_1\beta_{12}.$$

Отсюда для малых изменений $\delta P_1 = P_1' - P_1$, δP_2 находим

$$T\frac{\delta P_1}{P_1} = c_2\beta_{12}, \quad T\frac{\delta P_2}{P_2} = c_1\beta_{12},$$

и затем искомое соотношение

$$\frac{\delta P_1}{P_1} : \frac{\delta P_2}{P_2} = \frac{c_2}{c_1}.$$

[1]) Растворимость — концентрация насыщенного раствора. Предполагается, что эта концентрация все еще настолько мала, что применимы формулы теории слабых растворов.

§ 91. Выделение тепла и изменение объема при растворении

Процесс растворения сопровождается выделением или поглощением тепла; мы займемся теперь вычислением этого теплового эффекта. Предварительно определим максимальную работу, которая может быть совершена за счет процесса растворения.

Предположим, что процесс растворения производится при постоянных давлении и температуре. В таком случае максимальная работа определяется изменением термодинамического потенциала. Вычислим ее для процесса, при котором в растворе концентрации c растворяется еще некоторое небольшое число δn молекул растворяемого вещества. Изменение полного термодинамического потенциала всей системы $\delta\Phi$ равно сумме изменений потенциала раствора и чистого растворяемого вещества. Поскольку к раствору добавляется δn молекул растворенного вещества, то изменение его термодинамического потенциала есть

$$\delta\Phi_{\text{раст}} = \frac{\partial\Phi_{\text{раст}}}{\partial n}\delta n = \mu'\delta n,$$

где μ' — химический потенциал растворенного вещества в растворе. Изменение потенциала Φ_0' чистого растворяемого вещества равно

$$\delta\Phi_0' = -\frac{\partial\Phi_0'}{\partial n}\delta n = -\mu_0'\delta n,$$

так как число его молекул уменьшается на δn (μ_0' — химический потенциал чистого растворяемого вещества). Следовательно, полное изменение термодинамического потенциала при рассматриваемом процессе равно

$$\delta\Phi = \delta n(\mu' - \mu_0'). \tag{91.1}$$

Подставив сюда μ' из (87.5), получим

$$\delta\Phi = -T\delta n \ln\frac{c_0(P,T)}{c}, \tag{91.2}$$

где величина

$$c_0(P,T) = \exp\frac{\mu_0' - \psi}{T} \tag{91.3}$$

есть растворимость, т. е. концентрация насыщенного раствора (раствора, находящегося в равновесии с чистым растворяемым веществом). Это ясно из того, что в равновесии Φ должен иметь минимум, т. е. должно быть $\delta\Phi = 0$. Формулу (91.3) можно получить и непосредственно из условия равновесия раствора с чистым растворяемым веществом, т. е. из равенства химических

потенциалов растворяемого вещества — чистого и в растворе (следует, однако, заметить, что c_0 может быть отождествлено с концентрацией насыщенного раствора только в том случае, если c_0 мало, так как все формулы последних параграфов применимы только к малым концентрациям).

Полученное выражение определяет искомую работу: величина $|\delta\Phi|$ есть максимальная работа, которая может быть совершена за счет растворения δn молекул; эта же величина есть минимальная работа, которую необходимо затратить для того, чтобы из раствора концентрации c выделить δn молекул растворенного вещества.

Теперь уже не представляет труда вычислить поглощение тепла δQ_p при растворении при постоянном давлении (если $\delta Q_p < 0$, то это значит, что тепло выделяется). Количество тепла, поглощающееся при процессе, происходящем при постоянном давлении, равно изменению тепловой функции (§ 14). Поскольку, с другой стороны,

$$W = -T^2\left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{\Phi}{T}\right)_P,$$

то имеем [1])

$$\delta Q_P = -T^2\left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{\partial\Phi}{T}\right)_P. \tag{91.4}$$

Подставляя в эту формулу выражение (91.2), найдем искомое количество тепла

$$\delta Q_P = T^2\delta n\frac{\partial \ln c_0}{\partial T}. \tag{91.5}$$

Таким образом, тепловой эффект растворения связан с зависимостью растворимости от температуры. Мы видим, что δQ_P просто пропорционально δn; поэтому эта формула применима к растворению любого конечного количества вещества (до те пор, разумеется, пока раствор слабый). Количество тепла, поглощающееся при растворении n молекул, равно

$$Q_P = nT^2\frac{\partial \ln c_0}{\partial T}. \tag{91.6}$$

Определим еще изменение объема при растворении, т. е. разность между объемом раствора и суммой объемов чистого растворяемого вещества и растворителя, в котором оно растворяется. Вычислим это изменение δV для растворения δn молекул.

[1]) Аналогичная формула для количества тепла при процессе, происходящем при постоянном объеме:

$$\delta Q_V = -T^2\left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{\delta F}{T}\right)_V. \tag{91.4а}$$

Объем есть производная от термодинамического потенциала по давлению. Поэтому изменение объема равно производной по давлению от изменения термодинамического потенциала:

$$\delta V = (\partial/\partial P)\,\delta\Phi. \tag{91.7}$$

Подставляя $\delta\Phi$ из (91.2), находим

$$\delta V = -T\delta n\,(\partial/\partial P)\ln c_0. \tag{91.8}$$

В заключение заметим, что формула (91.6) находится в соответствии с принципом Ле-Шателье. Предположим, например, что Q_p отрицательно, т. е. что при растворении тепло выделяется. Рассмотрим насыщенный раствор; если его охладить, то, согласно принципу Ле-Шателье, растворимость должна повыситься так, чтобы произошло дальнейшее растворение. При этом выделится тепло, т. е. система как бы противодействует выводящему ее из равновесия охлаждению. То же самое следует и из (91.6), так как в данном случае $\partial c_0/\partial T$ отрицательно. Аналогичные рассуждения доказывают согласие с принципом Ле-Шателье и формулы (91.8).

З а д а ч и

1. Найти максимальную работу, которая может быть произведена при образовании насыщенного раствора.

Р е ш е н и е. До растворения термодинамический потенциал чистого растворителя был $N\mu_0$, а чистого растворяемого вещества $n\mu_0'$. Отсюда потенциал всей системы $\Phi_1 = N\mu_0 + n\mu_0'$. После растворения термодинамический потенциал $\Phi_2 = N\mu_0 + nT\ln(n/eN) + n\psi$. Максимальная работа

$$R_{\max} = \Phi_1 - \Phi_2 = -nT\ln\frac{n}{eN} + n(\mu_0' - \psi) = nT\ln\frac{ec_0}{c}$$

(эту величину можно получить и интегрированием выражения (91.2)). Если образуется насыщенный раствор, т. е. $c = c_0$ и $n = Nc = Nc_0$, то

$$R_{\max} = nT = Nc_0T.$$

2. Найти минимальную работу, которую нужно произвести для того, чтобы, выделив из раствора с концентрацией c_1 часть растворителя, довести его концентрацию до c_2.

Р е ш е н и е. До выделения части растворителя термодинамический потенциал раствора

$$\Phi_1 = N\mu_0 + Nc_1T\ln\frac{c_1}{e} + Nc_1\psi$$

(число молекул растворенного вещества равно Nc_1; N — первоначальное число молекул растворителя). Для того чтобы довести концентрацию раствора до c_2, надо выделить из него $N(1-c_1/c_2)$ молекул растворителя. Сумма термодинамических потенциалов оставшегося раствора и выделенного растворителя дает

$$\Phi_2 = N\mu_0 + Nc_1T\ln\frac{c_2}{e} + Nc_1\psi.$$

Минимальная работа

$$R_{\min} = \Phi_2 - \Phi_1 = Nc_1T\ln\frac{c_2}{c_1}.$$

§ 92. Растворы сильных электролитов

Метод разложения термодинамических величин по степеням концентрации, использованный в предыдущих параграфах, совершенно непригоден в важном случае растворов *сильных электролитов*, т. е. веществ, которые при растворении почти нацело диссоциируют на ионы. Медленное убывание кулоновских сил взаимодействия между ионами с увеличением расстояния приводит к появлению членов, пропорциональных концентрации в степени более низкой, чем вторая (фактически — степени 3/2).

Легко видеть, что задача об определении термодинамических величин слабого раствора сильного электролита сводится к рассмотренной в § 78 задаче о полностью ионизованном газе (*P. Debye, E. Hückel*, 1923). В этом можно убедиться, отправляясь от основной статистической формулы для свободной энергии (31.5). Будем производить интегрирование в статистическом интеграле в два этапа. Сначала проинтегрируем по координатам и импульсам молекул растворителя. Тогда статистический интеграл примет вид

$$\int e^{-F(p,q)/T} d\Gamma,$$

где интегрирование распространяется теперь только по фазовому пространству частиц электролита, а $F(p,q)$ есть свободная энергия растворителя с «вставленными» в него ионами, координаты и импульсы которых играют роль параметров. Как известно из электродинамики, свободная энергия системы зарядов в среде (при заданных объеме и температуре последней) получается из энергии зарядов в пустом пространстве делением произведений каждых двух зарядов на диэлектрическую постоянную среды ε [1]). Поэтому второй этап вычисления свободной энергии раствора совпадает с вычислениями, произведенными в § 78.

Таким образом, искомый вклад сильного электролита в свободную энергию раствора дается, согласно (78.12), выражением

$$-\frac{2e^3}{3\varepsilon^{3/2}}\left(\frac{\pi}{TV}\right)^{1/2}\left(\sum_a n_a z_a^2\right)^{3/2},$$

где суммирование производится по всем сортам ионов в растворе; в соответствии с обозначениями в этой главе через n_a

[1]) Это утверждение подразумевает, что расстояния между ионами велики по сравнению с молекулярными размерами. Но мы знаем из § 78, что в рассматриваемом приближении основной вклад в термодинамические величины происходит именно от этих расстояний.

обозначается полное число ионов сорта a (во всем объеме раствора). Этим же выражением определяется вклад в термодинамический потенциал, рассматриваемый при заданных температуре и давлении. Вводя молекулярный объем растворителя $v(P,T)$ с помощью соотношения $V \approx Nv$, напишем термодинамический потенциал раствора в виде

$$\Phi = N\mu_0 + \sum_a \Big(n_a T \ln \frac{n_a}{eN} + n_a \psi_a \Big) - \frac{2e^3}{3\varepsilon^{3/2}} \Big(\frac{\pi}{vT} \Big)^{1/2} N \Big(\frac{\sum n_a z_a^2}{N} \Big)^{3/2}. \tag{92.1}$$

По обычным правилам отсюда можно найти любые термодинамические свойства раствора электролита.

Так, для вычисления осмотического давления запишем химический потенциал растворителя в виде

$$\mu = \mu_0 - \frac{T}{N} \sum_a n_a + \frac{e^3}{3\varepsilon^{3/2}} \Big(\frac{\pi}{vT} \Big)^{1/2} \Big(\frac{\sum n_a z_a^2}{N} \Big)^{3/2}. \tag{92.2}$$

Подобно тому, как это было сделано в § 88, находим отсюда осмотическое давление (на границе с чистым растворителем):

$$\Delta P = \frac{T}{V} \sum_a n_a - \frac{e^3}{3\varepsilon^{3/2}} \Big(\frac{\pi}{T} \Big)^{1/2} \Big(\frac{\sum n_a z_a^2}{V} \Big)^{3/2}. \tag{92.3}$$

Тепловая функция раствора:

$$W = -T^2 \Big(\frac{\partial}{\partial T} \frac{\Phi}{T} \Big)_P = N w_0 - T^2 \sum_a n_a \frac{\partial}{\partial T} \frac{\psi_a}{T} + \\ + \frac{2e^3}{3} \Big(\frac{\pi}{N} \Big)^{1/2} \Big(\sum_a n_a z_a^2 \Big)^{3/2} T^2 \frac{\partial}{\partial T} \frac{1}{\varepsilon^{3/2} T^{3/2} v^{1/2}}. \tag{92.4}$$

Отсюда можно найти *теплоту растворения* Q, выделяющуюся при разведении раствора (при постоянных P и T) очень большим количеством растворителя (так что концентрация стремится к нулю). Это количество тепла дается изменением тепловой функции при процессе. Линейные по числу частиц члены, очевидно, выпадают из соответствующей разности, и мы находим из (92.4)

$$Q = \frac{2e^3 \pi^{1/2}}{3} N \Big(\frac{\sum n_a z_a^2}{N} \Big)^{3/2} T^2 \frac{\partial}{\partial T} \frac{1}{\varepsilon^{3/2} T^{3/2} v^{1/2}}. \tag{92.5}$$

Единственное условие применимости полученных формул состоит в требовании достаточной малости концентрации. Действительно, тот факт, что электролит является сильным, означает,

что энергия притяжения между ионами различного сорта всегда меньше T. Отсюда следует, что энергия взаимодействия будет во всяком случае мала по сравнению с T на расстояниях, больших по сравнению с молекулярными. Между тем условие слабости раствора ($n \ll N$) означает именно, что среднее расстояние между ионами велико по сравнению с молекулярными размерами. Поэтому из этого условия автоматически следует соблюдение условия слабости взаимодействия, выражаемого неравенством

$$\frac{n}{V} \ll \left(\frac{\varepsilon T}{z^2 e^2}\right)^3$$

(ср. (78.2)) и лежащего в основе принятых в § 78 приближений.

З а д а ч а

Найти изменение растворимости сильного электролита (которая предполагается малой) при добавлении в раствор определенного количества другого электролита (причем все ионы последнего отличны от ионов основного электролита).

Р е ш е н и е. Растворимость (т. е. концентрация насыщенного раствора) сильного электролита определяется уравнением

$$\mu_{\text{тв}}(P,T) = \sum_a \nu_a \mu_a = T \sum_a \nu_a \ln \frac{n_a}{N} + \sum_a \nu_a \psi_a - \\ - \frac{e^3}{\varepsilon^{3/2}} \Big(\frac{\pi}{NvT}\Big)^{1/2} \Big(\sum_a \nu_a z_a^2\Big) \Big(\sum_b n_b z_b^2\Big)^{1/2}. \quad (1)$$

Здесь $\mu_{\text{тв}}$ — химический потенциал чистого твердого электролита, а ν_a — число ионов сорта a в одной молекуле электролита. При добавлении к раствору посторонних ионов химические потенциалы собственных ионов изменятся благодаря изменению суммы $\sum n_b z_b^2$, в которую должны быть включены все присутствующие в растворе ионы. Определив растворимость c_0 посредством $n_a/N = \nu_a c_0$, мы найдем ее изменение путем варьирования выражений (1) при заданных P и T:

$$\delta c_0 = \frac{\pi^{1/2} e^3 (\sum n_b z_b^2)^{1/2}}{2\varepsilon^{3/2} v^{1/2} T^{3/2} N^{3/2} \sum \nu_a} \delta\Big(\sum_b n_b z_b^2\Big).$$

Сумма под знаком вариации включает в себя только ионы добавленных сортов. Обратим внимание на то, что в рассмотренных условиях растворимость повышается.

§ 93. Смесь идеальных газов

Аддитивность термодинамических величин (таких, как энергия, энтропия и т. п.) имеет место лишь постольку, поскольку можно пренебречь взаимодействием отдельных частей тела. Поэтому для смеси нескольких веществ — например смеси нескольких жидкостей — термодинамические величины не

будут равны суммам термодинамических величин отдельных компонент смеси.

Исключение представляет смесь идеальных газов, так как взаимодействием их молекул можно по определению пренебречь. Энтропия, например, такой смеси равна сумме энтропий каждого из входящих в состав смеси газов, как если бы других газов не было, а каждый из газов имел бы объем, равный объему всей смеси, и, следовательно, давление, равное парциальному давлению данного газа в смеси. Парциальное давление i-го газа P_i выражается через давление P всей смеси следующим образом:

$$P_i = \frac{N_i T}{V} = \frac{N_i}{N} P, \tag{93.1}$$

где N — полное число молекул в смеси, а N_i — число молекул i-го газа. Поэтому согласно (42.7) энтропия смеси двух газов равна

$$S = N_1 \ln \frac{eV}{N_1} + N_2 \ln \frac{eV}{N_2} - N_1 f_1'(T) - N_2 f_2'(), \tag{93.2}$$

или, согласно (42.8),

$$\begin{aligned} S &= -N_1 \ln P_1 - N_2 \ln P_2 - N_1 \chi_1'(T) - N_2 \chi_2'(T) = \\ &= -(N_1 + N_2) \ln P - N_1 \ln \frac{N_1}{N} - N_2 \ln \frac{N_2}{N} - N_1 \chi_1'(T) - N_2 \chi_2'(T). \end{aligned} \tag{93.3}$$

Свободная энергия смеси равна, согласно (42.4),

$$F = -N_1 T \ln \frac{eV}{N_1} - N_2 T \ln \frac{eV}{N_2} + N_1 f_1(T) + N_2 f_2(T). \tag{93.4}$$

Аналогично для потенциала Φ находим с помощью (42.6)

$$\begin{aligned} \Phi &= N_1 T \ln P_1 + N_2 T \ln P_2 + N_1 \chi_1(T) + N_2 \chi_2(T) = \\ &= N_1 (T \ln P + \chi_1) + N_2 (T \ln P + \chi_2) + N_1 T \ln \frac{N_1}{N} + N_2 T \ln \frac{N_2}{N}. \end{aligned} \tag{93.5}$$

Из этого выражения видно, что химические потенциалы обоих газов в смеси:

$$\begin{aligned} \mu_1 &= T \ln P_1 + \chi_1 = T \ln P + \chi_1 + T \ln \frac{N_1}{N}, \\ \mu_2 &= T \ln P_1 + \chi_2 = T \ln P + \chi_2 + T \ln \frac{N_2}{N}, \end{aligned} \tag{93.6}$$

т. е. каждый из них имеет такой же вид, какой имел бы химический потенциал чистого газа с давлением P_1 или P_2.

Отметим, что свободная энергия смеси газов (93.4) имеет вид

$$F = F_1(N_1, V, T) + F_2(N_2, V,),$$

где F_1, F_2 — свободные энергии первого и второго газов как функции числа частиц, объема и температуры; для термодинамического же потенциала аналогичное равенство не справедливо — потенциал Φ смеси имеет вид

$$\Phi = \Phi_1(N_1, P, T) + \Phi_2(N_2, P, T) + N_1 T \ln \frac{N_1}{N} + N_2 T \ln \frac{N_2}{N}.$$

Предположим, что мы имеем два различных газа с числами частиц N_1 и N_2, находящихся в сосудах с объемами V_1 и V_2, с одинаковыми температурами и одинаковыми давлениями. Затем оба сосуда соединяются и газы смешиваются, причем объем смеси делается равным $V_1 + V_2$, а давление и температура остаются, очевидно, прежними. Энтропия, однако, при этом меняется; действительно, до смешения энтропия обоих газов, равная сумме их энтропий, была

$$S_0 = N_1 \ln \frac{eV_1}{N_1} + N_2 \ln \frac{eV_2}{N_2} - N_1 f_1'(T) - N_2 f_2'(T).$$

После смешения энтропия согласно (93.2) есть

$$S = N_1 \ln \frac{e}{N_1}(V_1 + V_2) + N_2 \ln \frac{e}{N_2}(V_1 + V_2) - N_1 f_1' - N_2 f_2'.$$

Изменение энтропии

$$\Delta S = S - S_0 = N_1 \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + N_2 \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2},$$

или (поскольку при одинаковых давлениях и температурах объемы пропорциональны числу частиц)

$$\Delta S = N_1 \ln \frac{N}{N_1} + N_2 \ln \frac{N}{N_2}. \tag{93.7}$$

Эта величина положительна, т. е. энтропия при смешении увеличивается, как и должно было бы быть ввиду очевидной необратимости процесса. Величину ΔS называют *энтропией смешения.*

Если бы оба газа были одинаковы, то энтропия после соединения сосудов была бы

$$S = (N_1 + N_2) \ln \frac{V_1 + V_2}{N_1 + N_2} - (N_1 + N_2) f',$$

и поскольку $\dfrac{V_1 + V_2}{N_1 + N_2} = \dfrac{V_1}{N_1} = \dfrac{V_2}{N_2}$ (в силу равенства давлений и температур), изменение энтропии было бы равно нулю.

Таким образом, изменение энтропии при смешении связано именно с различием молекул смешиваемых газов. Это соответствует тому, что необходимо затратить некоторую работу для того чтобы отделить обратно молекулы одного газа от молекул другого.

§ 94. Смесь изотопов

Своеобразными «растворами» являются смеси различных изотопов (в любом агрегатном состоянии). Мы будем ниже говорить для простоты и определенности о смеси двух изотопов какого-либо элемента, хотя те же результаты относятся и к смеси любого числа изотопов, а также к сложным веществам (химическим соединениям), различные молекулы которых содержат различные изотопы.

В классической механике различие между частицами изотопов сводится к различию в их массах; законы же взаимодействия атомов изотопов совершенно одинаковы. Это обстоятельство позволяет весьма просто выразить термодинамические величины смеси через термодинамические величины чистых изотопов. При вычислении статистического интеграла смеси отличие сводится в основном к тому, что приходится делить элемент фазового объема не на $N!$, как у чистого вещества, а на произведение $N_1!N_2!$ факториалов чисел частиц обеих компонент смеси. Это приводит к появлению в свободной энергии лишних членов

$$N_1 T \ln(N_1/N) + N_2 T \ln(N_2/N)$$

(где $N = N_1 + N_2$), соответствующих энтропии смешения, о которой в случае смеси газов шла речь в § 93.

Такие же члены появятся и в термодинамическом потенциале смеси, который может быть написан в виде

$$\Phi = N_1 T \ln(N_1/N) + N_2 T \ln(N_2/N) + N_1\mu_{01} + N_2\mu_{02}. \qquad (94.1)$$

Здесь μ_{01}, μ_{02} — химические потенциалы каждого из чистых изотопов; они отличаются друг от друга только пропорциональным температуре членом:

$$\mu_{01} - \mu_{02} = -(3/2)T \ln(m_1/m_2), \qquad (94.2)$$

где m_1, m_2 — массы атомов обоих изотопов (эта разница возникает при интегрировании в статистическом интеграле по импульсам атомов; в случае газов (94.2) есть просто умноженная на T разность химических постоянных).

Разность (94.2) одинакова для всех фаз данного вещества. Поэтому уравнение фазового равновесия (условие равенства

химических потенциалов фаз) для различных изотопов оказывается одинаковым. В частности, можно утверждать, что в классическом приближении упругости насыщенных паров различных чистых изотопов одинаковы.

Так просто обстоит дело лишь постольку, поскольку вещество может быть описано с помощью классической статистики. В квантовой же теории различие между изотопами становится значительно более глубоким в связи с различием колебательных и вращательных уровней молекул, различием ядерных спинов и т. п.

Существенно, однако, что и при учете первых поправочных членов в термодинамических величинах (члены порядка $\hbar^2$; см. § 33) термодинамический потенциал смеси может быть написан в виде (94.1). Действительно, эти члены имеют вид суммы, причем каждое из слагаемых содержит массу лишь одного из атомов (см формулу (33.15) для свободной энергии). Поэтому эти слагаемые можно сгруппировать так, чтобы включить в химические потенциалы μ_{01} и μ_{02}; в результате формула (94.1) (но, разумеется, не (94.2)) останется в силе.

Обратим внимание на то, что термодинамический потенциал (94.1) имеет формально такой же вид, как для смеси двух произвольных газов (§ 93). Смеси, обладающие этим свойством, называют *идеальными*. Таким образом, смеси изотопов являются идеальными с точностью до членов порядка $\hbar^2$ включительно. В этом смысле смеси изотопов представляют собой исключительный случай, так как конденсированные смеси различных веществ (не изотопов) могут быть идеальными лишь в весьма грубом приближении.

В пределах применимости формулы (94.1) можно сделать определенные заключения об упругости паров изотопов над их конденсированной смесью. Химические потенциалы обеих компонент этой смеси равны

$$\mu_1 = T\ln c_1 + \mu_{01}, \qquad \mu_2 = T\ln c_2 + \mu_{02}$$

(где $c_1 = N_1/N$, $c_2 = N_2/N$ — концентрации изотопов). Приравнивая их химическим потенциалам в газообразной фазе (имеющим вид $T\ln P_1 + \chi_1(T)$ и $T\ln P_2 + \chi_2(T)$), найдем для парциальных упругостей пара

$$P_1 = P_{01}c_1, \qquad P_2 = P_{02}c_2, \tag{94.3}$$

где P_{01} и P_{02} обозначают упругости пара каждого из чистых изотопов (при данной температуре). Таким образом, парциальные упругости пара обоих изотопов пропорциональны их концентрациям в конденсированной смеси.

Что касается упругостей насыщенного пара чистых изотопов, то, как уже было указано, в классическом приближении $P_{01} = P_{02}$. При учете же квантовых эффектов появляется различие между ними. Оно не может быть вычислено в общем виде для любых веществ. Такое вычисление может быть сделано лишь для одноатомных элементов (благородные газы) с точностью до членов порядка $\hbar^2$ (*K. Herzfeld, E. Teller*, 1938).

Поправка к термодинамическому потенциалу жидкой фазы определяется формулой (33.15)[1]; относя его к одному атому, найдем химический потенциал

$$\mu = \mu_{\text{кл}} + \frac{\hbar^2}{24mT}\overline{F^2},$$

где $\overline{F^2}$ — средний квадрат силы, действующей в жидкости на один атом со стороны остальных атомов. Химический же потенциал газа остается равным своему классическому выражению, так как взаимодействием частиц (атомов) газа можно пренебречь. Приравнивая химические потенциалы жидкости и газа, найдем поправку к классическому значению упругости пара, а интересующая нас разность упругостей пара двух изотопов окажется равной

$$P_{01} - P_{02} = P_0\frac{\hbar^2\overline{F^2}}{24T^2}\left(\frac{1}{m_1} - \frac{1}{m_2}\right), \tag{94.4}$$

где P_0 — общее классическое значение P_{01} и P_{02}. Мы видим, что знак этой разности определяется разностью обратных значений масс атомов изотопов, причем упругость паров легкого изотопа больше, чем у тяжелого.

§ 95. Давление пара над концентрированным раствором

Рассмотрим равновесие раствора с находящимся над ним паром, который состоит, вообще говоря, также из обоих веществ. При этом раствор может быть как слабым, так и сильным, т. е. количества обоих веществ в нем могут быть произвольными. Напомним, что результаты, полученные в § 89, относились только к слабым растворам.

Поскольку раствор и пар находятся в равновесии друг с другом, химические потенциалы μ_1 и μ_2 обеих компонент в растворе и в паре равны друг другу. Если обозначить количества частиц

[1]) Снова пользуемся тем, что малые добавки к различным термодинамическим потенциалам, будучи выражены через соответствующие переменные, равны друг другу (§ 15).

обоих веществ в растворе через N_1^p и N_2^p, то можно написать для раствора выражение (24.14) в виде

$$d\Omega = -N_1^{\mathrm{p}} d\mu_1 - N_2^{\mathrm{p}} d\mu_2 - S^{\mathrm{p}} dT - P dV^{\mathrm{p}}. \tag{95.1}$$

Здесь S^{p} и V^{p} — энтропия и объем раствора; температура T и давление P одинаковы для раствора и для пара.

Предположим, что пар над раствором настолько разрежен, что может рассматриваться как идеальный газ; давление его мало. На этом основании пренебрегаем в (95.1) членами, пропорциональными P, т. е. $P\,dV$ и $d\Omega$. Будем сначала рассматривать все производные при постоянной температуре. Тогда получаем из (95.1)

$$N_1^{\mathrm{p}} d\mu_1 + N_2^{\mathrm{p}} d\mu_2 = 0. \tag{95.2}$$

С другой стороны, для газообразной фазы

$$\mu_1^{\mathrm{r}} = T \ln P_1 + \chi_1(T), \quad \mu_2^{\mathrm{r}} = T \ln P_2 + \chi_2(T).$$

Здесь P_1 и P_2 — парциальные давления обеих компонент пара. Дифференцируя эти выражения (при $T = \mathrm{const}$), находим

$$d\mu_1^{\mathrm{r}} = T d \ln P_1, \quad d\mu_2^{\mathrm{r}} = T d \ln P_2.$$

Подставляя это в (95.2), получаем

$$N_1^{\mathrm{p}} d \ln P_1 + N_2^{\mathrm{p}} d \ln P_2 = 0. \tag{95.3}$$

Введем концентрацию ξ раствора как отношение числа частиц первой компоненты к полному числу частиц:

$$\xi = \frac{N_1^{\mathrm{p}}}{N_1^{\mathrm{p}} + N_2^{\mathrm{p}}},$$

и аналогично — концентрацию x пара. Парциальные давления P_1 и P_2 равны произведениям полного давления P пара на концентрации соответствующих компонент, т. е. $P_1 = xP$, $P_2 = (1-x)P$. Подставляя все это в (95.3) и деля это уравнение на полное число $N = N_1^{\mathrm{p}} + N_2^{\mathrm{p}}$ частиц в растворе, находим

$$\xi d \ln Px + (1+\xi) d \ln P(1-x) = 0,$$

откуда

$$d \ln P = \frac{x - \xi}{x(1-x)} dx,$$

или

$$\xi = x - x(1-x) \frac{\partial \ln P}{\partial x}. \tag{95.4}$$

Это уравнение связывает концентрации раствора и пара зависимостью упругости пара от его концентрации.

Еще одно общее соотношение можно получить, рассматривая температурную зависимость величин. Напишем условие равенства химических потенциалов в паре и растворе для одной из компонент, скажем первой:

$$\mu_1^{\text{г}} = \frac{\partial \Phi^{\text{р}}}{\partial N_1^{\text{р}}}.$$

Разделив обе части равенства на T и помня, что производная по числу частиц берется при постоянной температуре, пишем:

$$\frac{\mu_1^{\text{г}}}{T} = \frac{\partial}{\partial N_1^{\text{р}}} \frac{\Phi^{\text{р}}}{T}.$$

Возьмем теперь от обеих частей равенства полную производную по температуре. При этом можно с достаточной точностью считать, что термодинамический потенциал конденсированной фазы (раствора) не зависит от давления. Замечая также, что частная производная по температуре

$$\frac{\partial}{\partial T} \frac{\Phi}{T} = -\frac{1}{T^2}\left(\Phi - T\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right) = -\frac{W}{T^2},$$

получим следующее соотношение:

$$T^2 \frac{\partial \ln P_1}{\partial T} = w_1^{\text{г}} - \frac{\partial W^{\text{р}}}{\partial N_1^{\text{р}}}. \tag{95.5}$$

Здесь $w_1^{\text{г}}$ — молекулярная тепловая функция газа первого вещества; производная же $\partial W^{\text{р}}/\partial N_1^{\text{р}}$ определяет изменение тепловой функции раствора при добавлении к нему одной молекулы этого вещества. Величина, стоящая в правой части равенства (95.5), представляет собой, следовательно, тепло, поглощающееся при переходе из раствора в пар одной частицы первого вещества.

Для чистого первого вещества соотношение (95.5) превращается в обычное уравнение Клапейрона–Клаузиуса

$$T^2 \frac{\partial \ln P_{10}}{\partial T} = w_1^{\text{г}} - w_1^{\text{ж}},$$

где P_{10} — упругость пара первого чистого вещества, $w_1^{\text{ж}}$ — его молекулярная тепловая функция в жидком состоянии. Вычитая это равенство почленно из уравнения (95.5), получим окончательно следующее соотношение:

$$T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \frac{P_1}{P_{10}} = -q_1, \tag{95.6}$$

где $q_1 = \dfrac{\partial W^{\text{р}}}{\partial N_1^{\text{р}}} - w_1^{\text{ж}}$ — молекулярная *теплота разбавления* — количество тепла, поглощающееся при переходе в раствор одной частицы из жидкого первого вещества. Такое же соотношение можно, разумеется, написать и для второго вещества.

§ 96. Термодинамические неравенства в растворах

В § 21 было показано, что тело может существовать лишь в таких состояниях, в которых выполняются определенные условия — так называемые термодинамические неравенства. Эти условия были, однако, выведены нами для тел, состоящих из одинаковых частиц. Произведем теперь аналогичное исследование для растворов, причем мы ограничимся случаем смеси всего двух веществ.

В § 21 мы пользовались в качестве условия равновесия не максимальностью энтропии замкнутого тела в целом, а эквивалентным ему условием, требующим положительности минимальной работы, необходимой для того, чтобы вывести какую-либо малую часть тела из состояния равновесия в любое другое близкое состояние.

Аналогично поступим и теперь. Выделим из раствора некоторую малую часть; числа частиц растворителя и растворенного вещества в ней пусть будут N и n. В состоянии равновесия температура, давление и концентрация в этой части равны значениям тех же величин для остального раствора (играющего роль внешней среды). Определим минимальную работу, которую необходимо произвести для того, чтобы выделенная нами часть, содержащая определенное число N частиц растворителя, приобрела температуру, давление и число частиц растворенного вещества, отличающиеся на малые (но конечные) величины δT, δP и δn от их равновесных значений.

Минимальная работа будет затрачена, если процесс происходит обратимо. Произведенная внешним источником работа равна при этом изменению энергии системы, т. е.

$$\delta R_{\min} = \delta E + \delta E_0$$

(величины без индекса относятся к данной малой части, а с индексом нуль — к остальной системе). Заменим δE_0 его выражением через изменения независимых переменных:

$$\delta R_{\min} = \delta E + T_0 \delta S_0 - P_0 \delta V_0 + \mu_0' \delta n_0,$$

где μ_0' — химический потенциал растворенного вещества в среде; число частиц, растворителя при рассматриваемом процесс не изменяется, и поэтому аналогичного члена для растворителя писать не нужно[1]). Из обратимости процесса следует, что $\delta S_0 = -\delta S$, а из сохранения полного объема и количества растворенного вещества для всего раствора имеем: $\delta V = -\delta V_0$,

[1]) Дифференциал энергии для среды (при постоянном N):

$$dE_0 = T_0 dS_0 - P_0 dV_0 + \mu_0' dn_0.$$

$\delta n = -\delta n_0$. Подставляя это, находим окончательное выражение для искомой работы.

$$\delta R_{\min} = \delta E - T_0 \delta S + P_0 \delta V - \mu_0' \delta n. \tag{96.1}$$

Таким образом, в качестве условия равновесия мы можем потребовать для любой малой части раствора выполнения неравенства

$$\delta E - T_0 \delta S + P_0 \delta V - \mu_0' \delta n > 0. \tag{96.2}$$

Ниже мы будем, как и в § 21, опускать индекс нуль у выражений, стоящих в качестве коэффициентов при отклонениях величин от их равновесных значений; всегда будут подразумеваться значения этих выражений в состоянии равновесия.

Разложим δE в ряд по степеням δV, δS и δn (рассматривая E как функцию от V, S и n). С точностью до членов второго порядка

$$\delta E = \frac{\partial E}{\partial S}\delta S + \frac{\partial E}{\partial V}\delta V + \frac{\partial E}{\partial n}\delta n + \frac{1}{2}\Big[\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\delta S^2 + \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\delta V^2 + \\ + \frac{\partial^2 E}{\partial n^2}\delta n^2 + 2\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V}\delta S \delta V + 2\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial n}\delta S \delta n + 2\frac{\partial^2 E}{\partial V \partial n}\delta V \delta n\Big].$$

Но

$$\frac{\partial E}{\partial V} = -P, \quad \frac{\partial E}{\partial S} = T, \quad \frac{\partial E}{\partial n} = \mu'.$$

Поэтому при подстановке в (96.2) члены первого порядка сократятся, и мы получим

$$2\delta R_{\min} = \frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\delta S^2 + \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\delta V^2 + \frac{\partial^2 E}{\partial n^2}\delta n^2 + 2\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V}\delta S \delta V + \\ + 2\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial n}\delta S \delta n + 2\frac{\partial^2 E}{\partial V \partial n}\delta V \delta n > 0. \tag{96.3}$$

Из теории квадратичных форм известно, что для того чтобы форма с тремя переменными (в данном случае — δS, δV, δn) была всегда положительна, ее коэффициенты должны удовлетворять трем условиям, которые для формы (96.3)

Поскольку величины T_0, P_0, μ_0' можно считать постоянными, то интегрирование этого равенства даст такое же соотношение между конечными изменениями величин E_0, S_0, V_0, n_0.

Не смешивать μ_0' с химическим потенциалом чистого растворяемого вещества!

имеют вид

$$\begin{vmatrix} \dfrac{\partial^2 E}{\partial V^2} & \dfrac{\partial^2 E}{\partial V \partial S} & \dfrac{\partial^2 E}{\partial V \partial n} \\ \dfrac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} & \dfrac{\partial^2 E}{\partial S^2} & \dfrac{\partial^2 E}{\partial S \partial n} \\ \dfrac{\partial^2 E}{\partial n \partial V} & \dfrac{\partial^2 E}{\partial n \partial S} & \dfrac{\partial^2 E}{\partial n^2} \end{vmatrix} > 0, \quad \begin{vmatrix} \dfrac{\partial^2 E}{\partial V^2} & \dfrac{\partial^2 E}{\partial V \partial S} \\ \dfrac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} & \dfrac{\partial^2 E}{\partial S^2} \end{vmatrix} > 0, \quad \frac{\partial^2 E}{\partial S^2} > 0. \tag{96.4}$$

Подставляя сюда значения производных от E по V, S, n, можно написать эти условия в виде

$$\begin{vmatrix} \dfrac{\partial P}{\partial V} & \dfrac{\partial P}{\partial S} & \dfrac{\partial P}{\partial n} \\ \dfrac{\partial T}{\partial V} & \dfrac{\partial T}{\partial S} & \dfrac{\partial T}{\partial n} \\ \dfrac{\partial \mu'}{\partial V} & \dfrac{\partial \mu'}{\partial S} & \dfrac{\partial \mu'}{\partial n} \end{vmatrix} < 0, \quad \begin{vmatrix} \dfrac{\partial P}{\partial V} & \dfrac{\partial P}{\partial S} \\ \dfrac{\partial T}{\partial V} & \dfrac{\partial T}{\partial S} \end{vmatrix} < 0, \quad \frac{\partial T}{\partial S} > 0.$$

Эти определители представляют собой якобианы

$$\frac{\partial(P,T,\mu')}{\partial(V,S,n)} < 0, \quad \left(\frac{\partial(P,T)}{\partial(V,S)}\right)_n < 0, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{V,n} > 0. \tag{96.5}$$

Второе и третье из этих условий дают уже известные нам неравенства $(\partial P/\partial V)_{T,n} < 0$ и $C_v > 0$. Что касается первого, то его можно преобразовать следующим образом:

$$\frac{\partial(P,T,\mu')}{\partial(V,S,n)} = \frac{\dfrac{\partial(P,T,\mu')}{\partial(P,T,n)}}{\dfrac{\partial(V,S,n)}{\partial(P,T,n)}} = \frac{\left(\dfrac{\partial \mu'}{\partial n}\right)_{P,T}}{\left(\dfrac{\partial(V,S)}{\partial(P,T)}\right)_n} < 0.$$

Поскольку согласно второму из условий (96,5) знаменатель здесь отрицателен, должно быть

$$\left(\frac{\partial \mu'}{\partial n}\right)_{P,T} > 0. \tag{96.6}$$

Вводя вместо n концентрацию $c = n/N$, находим (поскольку N постоянно)

$$\left(\frac{\partial \mu'}{\partial c}\right)_{P,T} > 0. \tag{96.7}$$

Таким образом, кроме неравенств $(\partial P/\partial V)_{T,c} < 0$, $C_v > 0$, в растворах должно наполняться также и неравенство (96.7).

Заметим, что для слабых растворов $\partial\mu'/\partial c = T/c$, так что неравенство (96.7) всегда удовлетворяется.

Особого рассмотрения требует случай, когда

$$\left(\frac{\partial\mu'}{\partial c}\right)_{P,T} = 0. \tag{96.8}$$

Это равенство соответствует обращению в нуль первого из определителей (96.4) (определителя третьего ранга). В этом случае квадратичная форма (96.3) может (в зависимости от значений δS, δV, δn) обратиться в нуль, и для выяснения условий соблюдения неравенства (96.2) необходимо было бы исследовать члены более высокого порядка в его разложении.

Мы увидим, однако, в следующем параграфе, что такое состояние представляет собой критическую точку равновесия двух жидких фаз (двух растворов разных концентраций), аналогичную критической точке жидкости и пара. Как и последняя, критическая точка растворов является в действительности особой точкой термодинамических функций вещества, регулярное разложение которых становится здесь невозможным. Мы ограничимся лишь указанием, что регулярное разложение привело бы (как это сделано ниже в § 152 для критической точки жидкости и пара) к условиям

$$\left(\frac{\partial^2\mu'}{\partial c^2}\right)_{P,T} = 0, \quad \left(\frac{\partial^3\mu'}{\partial c^3}\right)_{P,T} > 0, \tag{96.9}$$

которые должны были бы удовлетворяться одновременно с равенством (96.8).

§ 97. Кривые равновесия

Состояние тела из одинаковых частиц определяется значениями двух каких-либо величин, например P и T.

Для определения же состояния системы с двумя компонентами (*бинарной смеси*) необходимо задание трех величин, например P, T и концентрации. Концентрацию смеси в этом и следующих параграфах мы определим как отношение количества одного из веществ смеси к полному количеству обоих веществ; мы будем обозначать ее буквой x (очевидно, x может принимать значения от 0 до 1). Состояние бинарной смеси можно изобразить точкой в трехмерной системе координат, на осях которой откладываются значения этих трех величин (аналогично тому, как состояние системы из одинаковых частиц мы изображали точкой на плоскости PT).

Система из двух компонент может состоять, согласно правилу фаз, не больше чем из четырех соприкасающихся фаз. При этом число степеней свободы такой системы равно двум для двух фаз, одному для трех фаз и нулю — для четырех. Поэтому состояния, в которых находятся в равновесии друг с другом две фазы, изображаются точками, образующими поверхность в трехмерной системе координат; состояния с тремя фазами (тройные точки) — точками на линии (называемой *линией тройных точек* или *трехфазной линией*), а состояния с четырьмя фазами — изолированными точками.

Напомним (§ 81), что в случае систем с одной компонентой состояния, в которых находятся в равновесии две фазы, изображаются кривой на диаграмме P, T; каждая точка этой кривой определяет давление и температуру обеих фаз (которые одинаковы в обеих фазах согласно условиям равновесия). Точки же, лежащие по сторонам кривой, представляют однородные состояния тела. Если же на осях координат откладывать температуру и объем, то равновесие фаз изображается кривой, точки внутри которой представляют собой состояния, в которых происходит расслоение на две фазы, изображающиеся точками пересечения прямой $T = \text{const}$ с кривой равновесия.

Аналогичное положение вещей имеет место для смесей. Если на осях координат откладывать значения P, T и химического потенциала одной из компонент (т. е. величин, имеющих одинаковое значение в соприкасающихся фазах), то равновесие двух фаз изобразится поверхностью, каждая точка которой определяет P, T, μ для обеих находящихся в равновесии фаз. В случае наличия трех фаз точки, изображающие их равновесие (тройные точки), будут лежать на кривых пересечения поверхностей равновесия каждых двух из них.

Однако пользование переменными P, T, μ неудобно, и мы будем употреблять в дальнейшем в качестве независимых переменных величины P, T, x. В этих переменных равновесие двух фаз изображается поверхностью, точки пересечения которой с прямой $P = \text{const}$, $T = \text{const}$ изображают состояния обеих соприкасающихся фаз при данных P и T (т. е. определяют их концентрации, которые, конечно, могут быть различны в обеих фазах). Точки, лежащие на этой прямой между двумя точками пересечения, являются состояниями, в которых однородное тело неустойчиво и где поэтому происходит расслоение на две фазы (изображающиеся точками пересечения).

Ниже мы будем обычно изображать двумерные диаграммы, откладывая на осях координат P и x или T и x; в таких координатах можно чертить линии пересечения поверхности

равновесия с плоскостями постоянной температуры или давления. Эти линии будем называть *кривыми равновесия.*

Рассмотрим точки кривой равновесия, в которых концентрации в обеих фазах становятся одинаковыми. При этом возможны два случая: 1) в такой точке также и все остальные свойства обеих фаз делаются одинаковыми, т. е. обе фазы становятся тождественными; 2) в такой точке продолжают существовать две различные фазы. В первом случае точка называется *критической*, а во втором будем называть ее *точкой равных концентраций.*

Вблизи критической точки кривая равновесия имеет вид, изображенный на рис. 20 или аналогичный, при котором критическая точка K является точкой минимума (на оси абсцисс откладывается x, а на оси ординат — P или T, кривая является тогда

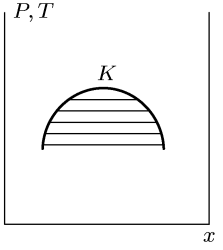


Рис. 20

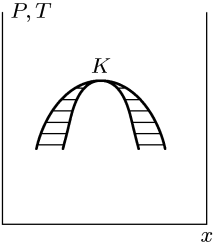


Рис. 21

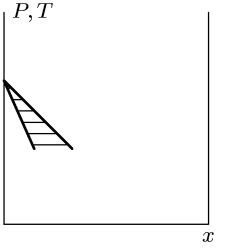


Рис. 22

пересечением поверхности равновесия с плоскостями соответственно постоянной температуры или постоянного давления). Точки, лежащие внутри этой кривой (в заштрихованной области), представляют собой область состояний, в которых происходит расслоение на две фазы; концентрации в этих фазах определяются точками пересечения кривой с соответствующей горизонтальной прямой. В точке обе фазы сливаются. Между любыми двумя точками в незаштрихованной области можно совершить непрерывный переход по любому пути, обходящему критическую точку.

Как видно из рис. 20, вблизи критической точки существуют состояния, в которых находятся друг с другом в равновесии две фазы со сколь угодно близкими концентрациями x и $x+\delta x$. Для таких фаз условие равновесия имеет вид

$$\mu(P,T,x)=\mu(P,T,x+\delta x),$$

где μ — химический потенциал одного из веществ в смеси. Отсюда видно (ср. § 83), что в критической точке должно

выполняться условие

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial x}\right)_{P,T} = 0. \tag{97.1}$$

Это условие тождественно с условием (96.8); поэтому оба определения критической точки (здесь и в § 96) эквивалентны. Заметим, что в (97.1) под μ подразумевается химический потенциал любого из двух веществ в смеси. Однако оба условия, которые получаются, если взять в (97.1) один или другой химический потенциал, в действительности эквивалентны, в чем легко убедиться, если заметить, что каждый из химических потенциалов есть производная от Φ по соответствующему числу частиц, а Φ есть однородная функция первого порядка от обоих чисел частиц.

Критические точки, очевидно, образуют некоторую линию на поверхности равновесия.

Вблизи точки равных концентраций кривые равновесия должны иметь вид, изображенный на рис. 21 (или аналогичный, где точка равных концентраций есть точка минимума). Обе кривые касаются в точке максимума (или минимума). Область между обеими кривыми представляет собой область разделения на фазы. В точке концентрации обеих фаз, находящихся в равновесии друг с другом, делаются одинаковыми, однако фазы продолжают существовать как различные. Действительно, перейти от одной из совпадающих в точек к другой можно только пересекая область разделения на две фазы. Как и критические точки, точки равных концентраций лежат на некоторой кривой на поверхности равновесия.

Рассмотрим теперь свойства кривых равновесия при малых концентрациях (т. е. когда одного из веществ в смеси значительно меньше другого; x близко к нулю или к единице).

В § 89 было показано, что при малых концентрациях (слабые растворы) разность между температурами равновесия фаз растворов и чистого вещества (при одном и том же давлении) пропорциональна разности концентраций обеих фаз. То же относится к разности давлений при одной и той же температуре. Кроме того, в § 90 было показано (опять-таки для малых концентраций), что отношение концентраций в обеих фазах зависит только от P и T, и потому в области вблизи $x = 0$ это отношение можно считать величиной постоянной.

Из всего этого следует, что при малых концентрациях кривые равновесия имеют вид, изображенный на рис. 22, т. е. состоят из двух пересекающихся на оси ординат прямых (или аналогичный, где прямые направлены вверх). Область между обеими

прямыми есть область разделения на фазы. Области над и под обеими прямыми являются областями одной и другой фаз.

В начале этого параграфа уже указывалось, что система с двумя компонентами может состоять из трех соприкасающихся фаз. Вблизи тройной точки кривые равновесия выглядят так, как изображено на рис. 23. Все три фазы имеют при равновесии одинаковые давление и температуру. Поэтому точки A, B, C, определяющие их концентрации, лежат на одной прямой, параллельной оси абсцисс. Точка A, определяющая концентрации первой фазы в тройной точке, есть точка пересечения кривых *12* и *13* равновесия первой фазы со второй и первой с третьей. Аналогично точки B и C являются пересечениями кривых *12* и *23* равновесия первой фазы со второй и второй с третьей (точка B) и кривых *23* и *13* равновесия второй фазы с третьей и первой с третьей (точка C). Точки A, B, C являются, конечно, точками пересечения плоскости $P = \text{const}$ или $T = \text{const}$ с тремя линиями на поверхности равновесия; из этих линий мы будем называть линией тройных точек или трехфазной линией ту, которая соответствует точке B. Области I, II и III представляют собой состояния отдельных фаз: первой, второй и третьей. Область между обеими кривыми *13* под прямой ABC есть область разделения на первую и третью фазы, а область между обеими кривыми *12* и обеими кривыми *23* (над ABC) соответственно на первую и вторую и третью фазы. Область II должна, очевидно, быть расположена целиком над ABC (или целиком под ABC). В точках A, B и C кривые *12*, *13* и *23* пересекаются, вообще говоря, под некоторыми углами, а не переходят друг в друга непрерывным образом. Направления кривых *12*, *13*, *23*, конечно, не обязательно должны быть такими, как изображено на рис. 23. Существенно только, что кривые *12* и *23* и кривые *13* должны лежать по разные стороны от прямой ABC.

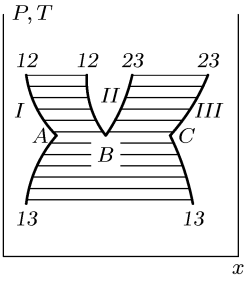


Рис. 23

Если спроецировать какую-нибудь из рассмотренных особых линий поверхности равновесия на плоскость PT, то такая проекция разделит эту плоскость на две части. В случае критической линии на одну из этих частей спроецируются точки, соответствующие двум различным фазам, и точки, соответствующие разделению на эти две фазы. На другую же часть плоскости PT спроецируются точки, изображающие однородные состояния, причем ни в одной из них не происходит разделения на две фазы. На рис. 24 пунктирная линия изображает проекцию критической линии на плоскость PT. Буквы a и b обозначают

две фазы. Символ $a-b$ означает, что на эту часть плоскости проецируются состояния двух фаз и состояния, где эти две фазы

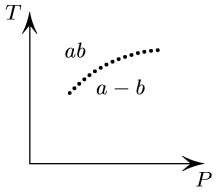


Рис. 24

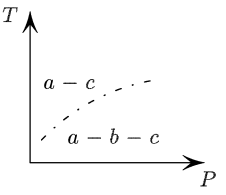


Рис. 25

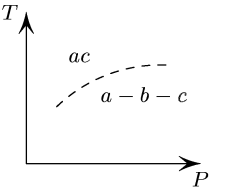


Рис. 26

находятся в равновесии друг с другом. Символ ab означает одну фазу, в которую сливаются фазы a и b выше критических точек.

Аналогично проекция трехфазной линии тоже делит плоскость PT на две части. Рисунок 25 показывает, какие точки проецируются на эти части. Символ $a-b-c$ означает, что сюда проецируются точки, изображающие состояния фаз a, b, c и состояния, в которых происходит расслоение на фазы a и b или b и c.

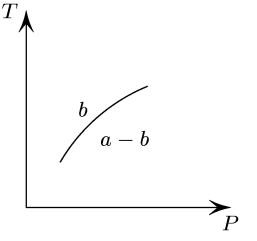


Рис. 27

Рисунок 26 изображает такую же проекцию для линии точек равных концентраций, а рис. 27 — линии равновесных фаз чистого вещества (т. е. точек $x=0$ или $x=1$); последняя, очевидно, сама лежит на плоскости PT. Буква b на рис. 27 означает, что на эту часть плоскости проецируются точки, соответствующие состояниям только фазы b. Мы условимся в последовательности букв в символах $a-b$, $a-b-c$ буквой b обозначать фазу с большей концентрацией, чем a, и буквой c — фазу с большей концентрацией, чем b[1]).

Отметим, что четыре типа особых точек кривых равновесия (тройная точка, точка равных концентраций, критическая точка и точка чистого вещества) представляют собой четыре возможных типа максимумов (или минимумов) этих кривых.

Если какая-нибудь из фаз имеет всегда (т. е. независимо от значений P и T) один и тот же определенный состав, то кривые равновесия вблизи рассмотренных нами точек несколько упрощаются. Такие фазы представляют собой химическое

[1]) Подчеркнем во избежание недоразумений, что обозначение $a-b-c$ в случае линии равных концентраций (в отличие от случая трехфазной линии) имеет в известном смысле условный характер: буквы a и c обозначают здесь состояния, по существу не являющиеся двумя различными фазами, так как они никогда не существуют одновременно, соприкасаясь друг с другом.

соединение обеих компонент или же являются фазами чистого вещества, т. е. фазами, имеющими всегда концентрацию $x = 0$ (или $x = 1$).

Рассмотрим вид кривых равновесия при наличии фаз постоянного состава вблизи точек, в которых линии, соответствующие этим фазам, оканчиваются. Очевидно, что такие точки должны быть точками максимума или минимума кривых равновесия, а потому относятся к рассмотренным в этом параграфе типам точек.

Если фаза постоянного состава является фазой чистого вещества с концентрацией $x = 0$, то соответствующая ей линия совпадает с осью P или T и может окончиться в точке типа, изображенного на рис. 28. На этом рисунке изображен вид кривой равновесия вблизи такой точки; одна из прямых рис. 22 сливается с осью ординат.

Если одна из фаз представляет собой химическое соединение определенного состава, то вблизи точки равных концентраций

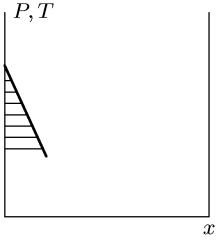


Рис. 28

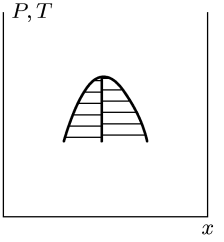


Рис. 29

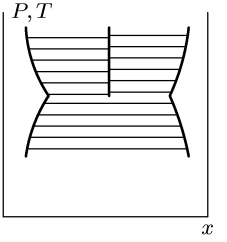


Рис. 30

кривая равновесия приобретает вид, изображенный на рис. 29, т. е. внутренняя область на рис. 21 превращается в вертикальную прямую. Заштрихованная область по обе стороны ее является областью разделения на фазы, одна из которых — химическое соединение, состав которого определяется этой прямой. В точке максимума кривая не имеет (как и на рис. 21) излома.

Аналогично, вблизи тройной точки кривые равновесия приобретают вид, показанный на рис. 30. Фаза, являющаяся химическим соединением, изображается вертикальной линией, к которой сводится в этом случае область II на рис. 23.

§ 98. Примеры диаграмм состояния

В этом параграфе мы перечислим основные типы кривых равновесия; в отличие от предыдущего параграфа мы будем

рассматривать теперь их вид не только вблизи особых точек, но и целиком. Эти кривые (называемые также *диаграммами состояния*) могут иметь весьма разнообразную форму, в большинстве же случаев, однако, она подходит под один из приведенных ниже типов, или же является комбинацией нескольких из них. Заштрихованные области на всех этих диаграммах всегда являются областями разделения на фазы, а незаштрихованные — областями однородных состояний. Точки пересечения горизонтальных линий с кривыми, ограничивающими области разделения на фазы, определяют состав фаз, на которые (при данных P и T) происходит разделение. Относительные количества обеих фаз определяются при этом тем же «правилом рычага», о котором упоминалось в § 81.

Ниже мы говорим для определенности о диаграммах T, x; такие же типы диаграмм возможны и в координатах P, x. Концентрация x откладывается вдоль оси абсцисс и меняется в пределах от 0 до 1.

1. Имеются две фазы; каждая из них может обладать любой концентрацией (т. е. обе компоненты в обеих фазах смешиваются в произвольных отношениях). В простейшем случае, когда кривые не имеют никаких максимумов или минимумов (кроме точек чистого вещества), диаграмма состояния имеет вид, изображенный на рис. 31 (так называемая *сигара*).

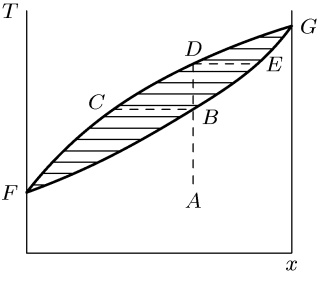


Рис. 31

Пусть одной из фаз является жидкость (область под сигарой), а другой — пар (область над сигарой); верхняя кривая сигары называется в этом случае кривой конденсации, а нижняя — кривой точек кипения [1]).

Если нагревать жидкую смесь определенного состава, то при температуре, определяющейся пересечением вертикальной прямой AD (соответствующей данной концентрации) с нижней кривой сигары (точка B), жидкость начнет кипеть. При этом выкипает пар, состав которого определяется точкой C, т. е. обладает меньшей концентрацией, чем жидкость. Концентрация остающейся жидкости будет, очевидно, повышаться, а соответственно будет повышаться ее точка кипения. При дальнейшем нагревании точка, изображающая состояние жидкой фазы, будет передвигаться вверх по нижней кривой, а точка, изображающая

[1]) Закономерности кипения и конденсации жидких смесей были установлены Д. П. Коноваловым (1884).

выкипающий пар, — вверх по верхней кривой. Кипение закончится при различных температурах в зависимости от того, каким образом происходит процесс. Если кипение происходит в закрытом сосуде, так что весь выкипающий пар остается все время в соприкосновении с жидкостью, то очевидно, жидкость целиком выкипит при температуре, при которой пар имеет концентрацию, равную первоначальной концентрации жидкости (точка D). Таким образом, в этом случае начало и конец кипения происходят при температурах, определяемых пересечением вертикальной прямой AD с нижней и с верхней кривой сигары. Если же выкипающий пар все время удаляется (кипение в открытом сосуде), то в равновесии с жидкостью в каждый момент находится лишь только что выкипевший пар. Очевидно, что в этом случае кипение закончится в точке G кипения чистого вещества, в которой состав жидкости и пара одинаков. Подобным же образом происходит конденсация пара в жидкость.

Совершенно аналогичное положение имеет место в случае, когда двумя фазами являются жидкость (область над сигарой), и твердое тело (область под сигарой).

2. Обе компоненты смешиваются в обеих фазах в произвольных отношениях (как и в предыдущем случае), но имеется точка равных концентраций. При этом диаграмма состояния имеет

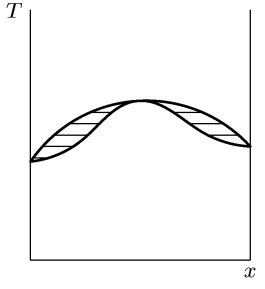


Рис. 32

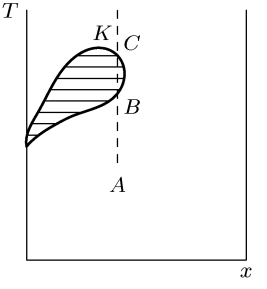


Рис. 33

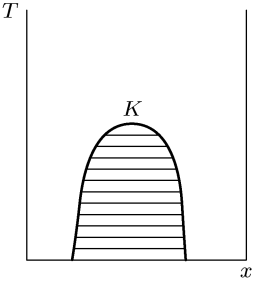


Рис. 34

вид, изображенный на рис. 32 (или аналогичный с минимумом). В точке равных концентраций обе кривые имеют максимум или минимум и касаются друг друга.

Переход из одной фазы в другую происходит подобно тому, как было описано в предыдущем случае, с той лишь разницей, что процесс может закончиться (если одна из фаз все время удаляется — например, при кипении жидкости в открытом сосуде) не только в точке чистого вещества, но и в точке равных концентраций. При составе, соответствующем самой

этой точке, переход совершается целиком при одной температуре[1]).

3. Имеются две фазы — жидкость и газ, в которых обе компоненты произвольно смешиваются, причем имеется критическая точка. Диаграмма состояния изображена на рис. 33 (K — критическая точка). Область справа от кривой соответствует жидким состояниям, а область слева — газообразным. Следует, однако, помнить, что при наличии критической точки можно, строго говоря, различать жидкую и газообразную фазы лишь тогда, когда обе находятся одновременно в равновесии друг с другом.

Диаграмма рассматриваемого типа приводит к следующему своеобразному явлению. Если нагревать в закрытом сосуде жидкость, состав которой изображается прямой AC (проходящей справа от точки K), то после начала кипения (в точке B) по мере дальнейшего нагревания количество пара будет постепенно возрастать, но, начиная с некоторого момента, начнет снова уменьшаться, пока пар не исчезнет вовсе в точке C (так называемая *ретроградная конденсация*).

4. Две жидкости смешиваются не во всех отношениях. Диаграмма состояния изображена на рис. 34. При температурах выше температуры критической точки компоненты смешиваются в произвольных отношениях. Ниже этой температуры компоненты не смешиваются в тех отношениях, которые изображаются точками внутри заштрихованной области. В этой области происходит расслоение на две жидкие смеси, концентрации которых определяются точками пересечения соответствующей горизонтальной прямой с кривой равновесия. Возможны аналогичные диаграммы, где точка K является точкой минимума, а также такие, где имеются две критические точки: верхняя и нижняя, так что область расслоения на две фазы (два раствора) ограничена замкнутой кривой.

5. В жидком (или газообразном) состоянии обе компоненты смешиваются в произвольных отношениях. В твердом же (или жидком) — не во всех отношениях (ограниченная смешиваемость). В этом случае существует тройная точка. Смотря по тому, лежит ли температура тройной точки ниже температур равновесия фаз чистых компонент (точки A и C) или между ними (она не может, очевидно, лежать выше них при сделанном нами предположении, что в более высокой фазе компоненты произвольно смешиваются), диаграммы состояния имеют такой вид, как изображено соответственно на рисунках 35 и 36.

[1]) Смесь, соответствующую точке равных концентраций, называют также *азеотропной*.

Пусть, например, фаза с неограниченной смешиваемостью является жидкостью, а с ограниченной смешиваемостью — твердым телом. Область над кривой ABC (рис. 35) или ADC (рис. 36) есть область жидких состояний; области по сторонам от ADF и CEG (рис. 35) или ABF и CEG (рис. 36) — области однородных твердых фаз (твердых растворов). В тройной точке (температура которой определяется прямой DBE) находятся в равновесии жидкость и два твердых раствора с разными концентрациями. Точка B на рис. 35 называется *эвтектической точкой*. Жидкая смесь, обладающая концентрацией, соответствующей этой точке, замерзает целиком при этой же концентрации (в то время как при других концентрациях вымерзает твердая смесь с концентрацией, отличной от концентрации жидкости). Области ADB и CBE (рис. 35) и области ADB и CDE (рис. 36) соответствуют разделению на жидкую и одну из твердых фаз; области $DEGF$ (рис. 35) и $BEGF$ (рис. 36) — разделению на две твердые фазы.

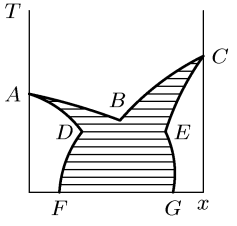


Рис. 35

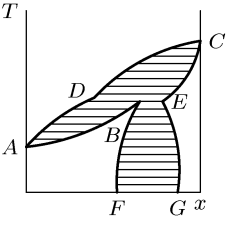


Рис. 36

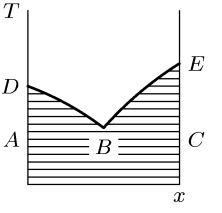


Рис. 37

Если в случае диаграммы типа рис. 35 в твердом состоянии компоненты совсем не смешиваются, то диаграмма состояния приобретает вид, изображенный на рис. 37. В заштрихованных областях выше прямой ABC находятся в равновесии смешанная жидкая фаза с твердой фазой одного из чистых веществ, а под ABC — твердые фазы обоих чистых веществ. При понижении температуры жидкой смеси из нее вымерзает одно или другое чистое вещество, смотря по тому, лежит ли концентрация жидкости справа или слева от эвтектической точки. По мере дальнейшего понижения температуры состав жидкости изменяется по кривой DB или EB, и жидкость замерзает целиком в эвтектической точке B.

6. В жидком состоянии обе компоненты смешиваются в произвольных отношениях. В твердом же состоянии компоненты не смешиваются вовсе, но образуют химическое соединение определенного состава. Диаграмма состояния изображена на рис. 38.

Прямая DE определяет состав химического соединения. Имеются две тройные точки B и G, в которых находятся в равновесии жидкая фаза, твердое химическое соединение и твердая фаза одной из чистых компонент. Между точками B и G находится точка равных концентраций D (ср. рис. 29). Легко видеть, где и на какие фазы происходит разделение: в области DBE — на жидкую фазу и твердое химическое соединение, под прямой CBE — на химическое соединение и одно из твердых чистых веществ, и т. д. Замерзание жидкости оканчивается в одной из эвтектических точек G или B, смотря по тому, лежит ли концентрация жидкости справа или слева от прямой DE.

7. В жидком состоянии обе компоненты смешиваются в произвольных отношениях, а в твердом не смешиваются вовсе, но образуют химическое соединение, разлагающееся, однако, при некоторой температуре — раньше, чем наступит плавление. Прямая, определяющая состав этого соединения, не может окончиться, как в предыдущем случае, в точке равных концентраций, так как не доходит до точки плавления. Поэтому она может окончиться в тройной точке типа, изображенного на рис. 30 в § 97 (точка A на рис. 39). На рис. 39, изображающем возможный вид диаграммы состояния для этого случая, легко видеть, на какие фазы происходит разделение в различных точках заштрихованной области.

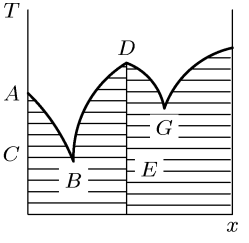


Рис. 38

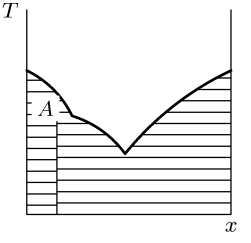


Рис. 39

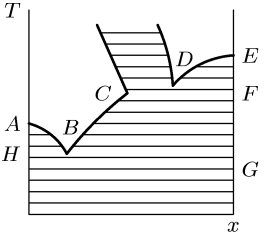


Рис. 40

8. В твердом состоянии компоненты вовсе не смешиваются, а в жидком — не во всех отношениях. В этом случае имеются две тройные точки, в которых находятся в равновесии жидкость с двумя твердыми чистыми веществами (точка B на рис. 40) и одно из чистых веществ с двумя смешанными жидкими фазами различных концентраций (точка D). Незаштрихованные области над ABC и над DE изображают жидкие состояния с различными концентрациями; заштрихованная область над CD — область разделения на две жидкие фазы; область DEF — разделение на жидкость и одно из чистых твердых веществ, и т. д.

§ 99. Пересечение особых кривых поверхности равновесия

Рассмотренные в § 97 линии четырех родов (критические, трехфазные, равных концентраций и чистого вещества) лежат все на одной и той же поверхности (поверхности равновесия). Поэтому они, вообще говоря, пересекаются друг с другом. Укажем некоторые свойства точек пересечения этих линий.

Можно показать, что две критические линии не могут пересекаться друг с другом. Невозможно также и пересечение двух линий равных концентраций. На доказательстве этих утверждений мы здесь не будем останавливаться.

Мы перечислим теперь (опять-таки, не приводя доказательств) свойства остальных точек пересечения. Все эти свойства вытекают почти непосредственно из общих свойств кривых равновесия, рассмотренных в § 97. На рисунках мы будем изображать проекции пересекающихся линий на плоскость PT (см. § 97). Форма их при этом взята, конечно, произвольной. Пунктирная линия везде означает критическую, сплошная — линию равновесия фаз чистого вещества, штриховая линия — линию равных концентраций и, наконец, штрихпунктирная — трехфазную. Буквенные обозначения имеют тот же смысл, что и на рисунках 24–27 в § 97.

В точке пересечения критической линии с линией чистого вещества (рис. 41 *а*) обе эти линии кончаются. Кончаются при

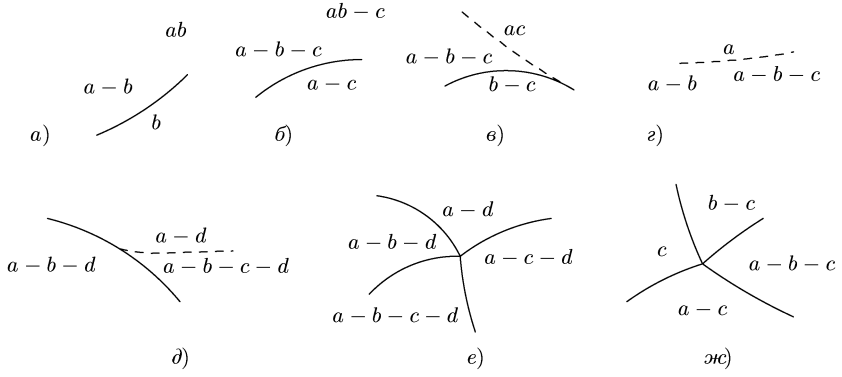


Рис. 41

пересечении также критическая и трехфазная линии (рис. 41 *б*). При пересечении линии чистого вещества с линией равных концентраций кончается только последняя (рис. 41 *в*). При этом в точке пересечения обе кривые касаются друг друга. То же

самое имеет место для пересечения линии равных концентраций с критической (рис. 41 *г*) и трехфазной (рис. 41 *д*). В обоих этих случаях линия равных концентраций кончается в точке пересечения, причем в точке пересечения обе кривые касаются друг друга.

Точка пересечения трехфазных линий (рис. 41 *е*) является четверной точкой, т. е. точкой равновесия четырех фаз друг с другом. В точке пересечения сходятся четыре трехфазные линии, соответствующие равновесию друг с другом каждых трех из четырех фаз.

Наконец, точка пересечения линии чистого вещества с трехфазной (рис. 41 *ж*) должна, очевидно, являться точкой пересечения трехфазной линии одновременно со всеми тремя линиями равновесия фаз чистого вещества (соответствующими равновесию между каждыми двумя из трех фаз чистого вещества).

§ 100. Газ и жидкость

Рассмотрим теперь подробнее равновесие жидких и газообразных фаз, состоящих из двух компонент.

При достаточно высоких температурах (когда T велико по сравнению со средней энергией взаимодействия молекул) все вещества смешиваются в произвольных отношениях. Поскольку, с другой стороны, при этих температурах вещество представляет собой газ, то можно сказать, что в газообразной фазе все вещества обладают неограниченной смешиваемостью (впрочем, при наличии критических линий, когда разница между жидкостью и газом становится в известном смысле условной, становится условной и такая формулировка).

В жидком же состоянии некоторые вещества смешиваются в произвольных отношениях, а другие — не во всех отношениях (жидкости с ограниченной смешиваемостью).

В первом случае, когда обе компоненты произвольно смешиваются в обеих фазах, диаграммы состояния не имеют тройных точек, так как система не может состоять больше чем из двух фаз (все жидкие состояния — одна фаза, то же самое относится и к газообразным состояниям). Рассмотрим проекцию особых линий поверхности равновесия на плоскость PT. Мы имеем две линии равновесия фаз чистых веществ (т. е. для концентраций в обеих фазах $x = 0$ или $x = 1$). Одна из этих линий сама лежит в плоскости PT, а другая — в плоскости, параллельной ей, так что ее проекция тождественна ей самой. Каждая из этих линий оканчивается в некоторой точке, являющейся критической точкой для фаз соответствующего чистого вещества. В этих точ-

ках начинается и кончается критическая линия (в точке пересечения критической линии с линией чистого вещества они обе кончаются; см. § 99). Таким образом, проекция всех этих линий на плоскость PT — имеет вид, изображенный на рис. 42 (обозначения такие же, как и в § 97, 99). Буквы *г* и *ж* имеют такой же

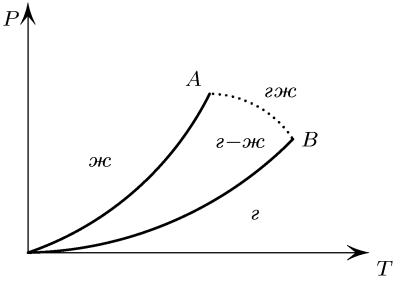


Рис. 42

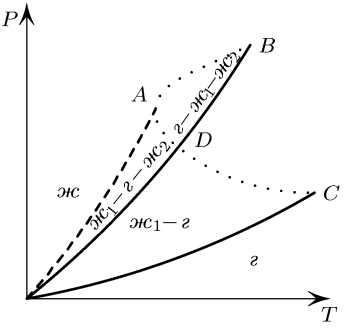


Рис. 43

смысл, как буквы a, b, c на рисунках § 97, 99; *г* означает газ, а *ж* — жидкость; в области *г* и *ж* проецируются газообразные и жидкие состояния; в область *г–ж* — как те, так и другие, а также состояния, в которых происходит расслоение на жидкость и газ; выше критической линии различие между жидкостью и газом исчезает.

Если, кроме того, имеется еще линия равных концентраций, то проекция на плоскость PT имеет вид, изображенный на рис. 43. Проекция линии равных концентраций лежит над линией, идущей из начала координат OB (как на рис. 42) или под OC, но не между ними. Точками пересечения различных линий являются только точки A, B, C. Точка D не соответствует действительному пересечению линии чистого вещества с критической и существует только на проекции. Буквы $ж_1$ и $ж_2$ на рисунке означают жидкие фазы с различными концентрациями. Выше линии равных концентраций существует только одна жидкая фаза[1]).

Все эти свойства проекций особых линий на плоскость PT становятся очевидными, если рассмотреть диаграммы состояний, соответствующие разрезам поверхности равновесия плоскостями различных температур (или давлений). Так, разрезы, соответствующие давлениям до того давления, которое имеется в точке B, и давлениям между точками A и B на рис. 42,

[1]) Не интересуясь твердыми фазами, мы на всех диаграммах P, T условно рисуем линии выходящими из начала координат, как если бы затвердевания не происходило вовсе.

дают диаграммы состояний, изображенные соответственно на рисунках 31 и 33. На рис. 44 изображены разрезы для ряда последовательных температур на рис. 43 (T_A, T_B, T_C — температуры, соответствующие точкам A, B, C): область расслоения на две фазы «разрывается» в точке равных концентраций, в результа-

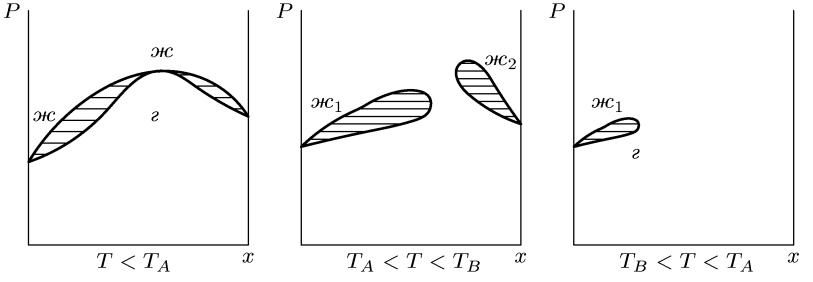


Рис. 44

те чего образуются две критические точки; затем постепенно они исчезают, стягиваясь в одну точку на оси ординат, сначала одна, а потом и вторая из двух заштрихованных областей. На рис. 45 изображены для этого же случая разрезы для ряда последовательных давлений.

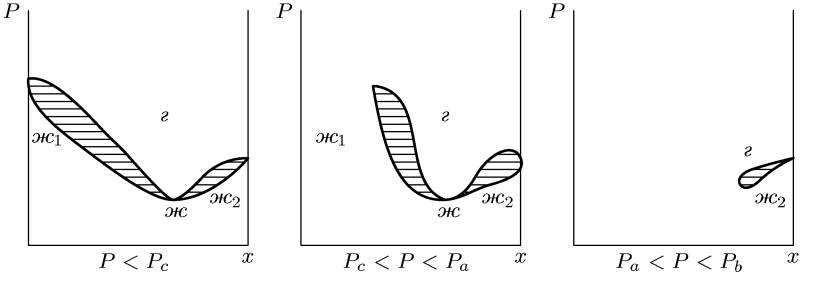


Рис. 45

Если в жидком состоянии обе компоненты обладают ограниченной смешиваемостью, то существует трехфазная линия. Эта линия оканчивается в некоторой точке, пересекаясь с критической линией, выходящей из этой же точки. На рисунках 46 и 47 изображены два существенно различных типа диаграмм (проекций P, T), которые могут иметь место в этом случае. Они отличаются тем, что на рис. 46 проекция трехфазной линии проходит над обеими линиями чистых веществ, а на рис. 47 — между ними (под обеими линиями чистых веществ трехфазная линия

не может проходить, так как в газообразном состоянии обе компоненты смешиваются в произвольных отношениях). В обоих случаях имеются две критические линии, из которых одна уходит в сторону больших давлений.

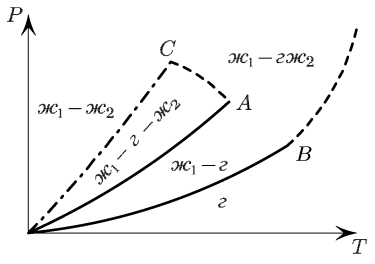


Рис. 46

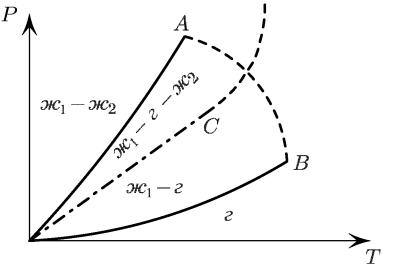


Рис. 47

На рисунках 48 и 49 изображен ряд последовательных разрезов плоскостями $P\,x$ и $T\,x$ для случая, изображенного на рис. 46.

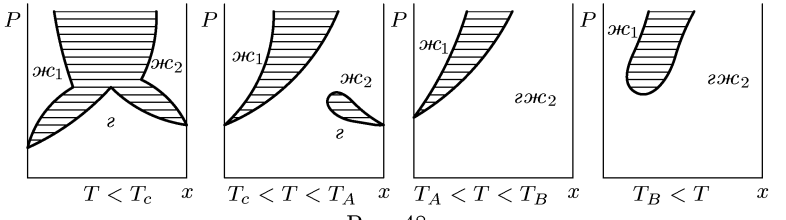


Рис. 48

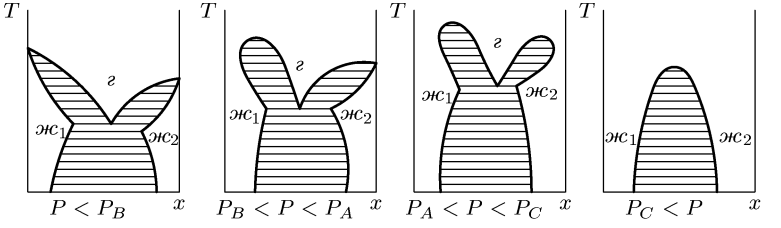


Рис. 49

Подчеркнем в заключение, что рассмотренные нами в этом параграфе примеры диаграмм P, T являются лишь наиболее типичными для равновесия жидких и газообразных фаз, но отнюдь не исчерпывают собой всех принципиально возможных вариантов.

ГЛАВА X

ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

§ 101. Условие химического равновесия

Химическая реакция, протекающая в смеси реагирующих друг с другом веществ, приводит в конце концов к установлению состояния равновесия, в котором количество каждого из участвующих в реакции веществ больше уже не изменяется. Об этом случае термодинамического равновесия говорят как о *химическом равновесии*. Всякая химическая реакция протекает вообще говоря, в обоих направлениях; до достижения равновесия одно из направлений реакции преобладает над другим, а при равновесии обе противоположные реакции протекают с такими скоростями, что общие числа частиц каждого из реагирующих веществ остаются неизменными. Предметом термодинамики в применении к химическим реакциям является изучение лишь химического равновесия, но не самого хода реакции, приводящего к этому равновесию.

Существенно, что состояние химического равновесия не зависит от того, каким образом (при каких условиях) происходила реакция[1]); оно зависит только от тех условий, в которых находится смесь реагирующих веществ в самом состоянии равновесия. Поэтому при выводе условия химического равновесия можно делать любые предположения о том, каким образом реакция протекала.

Прежде всего условимся о способе записи реакции. Химические реакции, как известно, записываются в виде символических равенств, которые имеют вид (если перенести все члены в одну сторону)

$$\sum_i \nu_i A_i = 0, \tag{101.1}$$

где A_i — химические символы реагирующих веществ, а коэффициенты ν_i — целые положительные или отрицательные числа. Например, для реакции $2H_2+O_2 = 2H_2O$ или $2H_2+O_2-2H_2O = 0$ коэффициенты $\nu_{H_2} = 2$, $\nu_{O_2} = 1$, $\nu_{H_2O} = -2$.

[1]) В частности, оно не зависит от того, происходила ли реакция с участием катализатора или без него.

Предположим, что реакция происходила при постоянных температуре и давлении. При таких процессах стремится к минимуму термодинамический потенциал системы. В равновесии, следовательно, потенциал Φ должен иметь наименьшее возможное (при заданных P и T) значение. Обозначим через N_1, $N_2, \ldots$ числа частиц различных участвующих в реакции веществ. Тогда необходимое условие минимальности Φ можно написать в виде равенства нулю полной производной от Φ (при заданных P и T) по одному из N_i, скажем по N_1:

$$\frac{\partial\Phi}{\partial N_1} + \frac{\partial\Phi}{\partial N_2}\frac{dN_2}{dN_1} + \frac{\partial\Phi}{\partial N_3}\frac{dN_3}{dN_1} + \cdots = 0.$$

Изменения чисел N_i при реакции связаны друг с другом уравнением реакции: ясно, что если N_1 изменится на ν_1, то каждое из остальных чисел N_i изменится на ν_i. Другими словами, можно написать $dN_i = \nu_i dN_1/\nu_1$ или $dN_i/dN_1 = \nu_i/\nu_1$. Поэтому предыдущее равенство можно переписать в виде

$$\sum_i \frac{\partial\Phi}{\partial N_i}\frac{\nu_i}{\nu_1} = 0.$$

Наконец, подставляя $\dfrac{\partial\Phi}{\partial N_i} = \mu_i$ и сокращая на ν_1, получим

$$\sum_i \nu_i\mu_i = 0. \tag{101.2}$$

Это и есть искомое условие химического равновесия. Для того чтобы записать его, надо в уравнении химической реакции заменить символы A_i соответствующими химическими потенциалами μ_i. В случаях, когда в смеси возможны несколько различных реакций, условием равновесия будет являться система нескольких уравнений типа (101.2). Каждое из уравнений составляется указанным способом на основании уравнений каждой из возможных реакций.

Отметим, что условие (101.2) сохраняет свой вид и в тех случаях, когда реагирующие вещества распределены в виде растворенных веществ в двух различных соприкасающихся фазах. Это обстоятельство следует из того, что в равновесии химические потенциалы каждого из веществ в обеих фазах равны друг другу в силу условий фазового равновесия.

§ 102. Закон действующих масс

Применим полученное в предыдущем параграфе общее условие химического равновесия к реакциям, происходящим в газовой смеси, предполагая, что газ можно рассматривать как идеальный.

Химический потенциал каждого из газов в смеси равен (см. § 93)

$$\mu_i = T \ln P_i + \chi_i(T), \tag{102.1}$$

где P_i — парциальное давление i-го газа в смеси; $P_i = c_i P$. Здесь P — общее давление смеси, а $c_i = N_i/N$ — концентрация данного газа, которую мы определяем как отношение числа N_i молекул данного газа к полному числу $N = \sum N_i$ молекул в смеси.

Теперь легко написать условие химического равновесия для реакций в газовой смеси. Подставляя (102.1) в (101.2), находим

$$\sum_i \nu_i \mu_i = T \sum_i \nu_i \ln P_{0i} + \sum_i \nu_i \chi_i = 0,$$

где P_{0i} — парциальные давления газов в состоянии химического равновесия. Вводя обозначение

$$K_p(T) = \exp\Big(-\frac{\Sigma \nu_i \chi_i}{T}\Big), \tag{102.2}$$

получаем отсюда

$$\prod_i P_{0i}^{\nu_i} = K_p(T). \tag{102.3}$$

Вместо P_{0i} можно подставить $P c_{0i}$, где c_{0i} — концентрация газов при химическом равновесии; тогда получим

$$\prod_i c_{0i}^{\nu_i} = P^{-\Sigma \nu_i} K_p(T) \equiv K_c(P, T). \tag{102.4}$$

Величина, стоящая справа в равенстве (102.3) или (102.4), есть функция только от температуры и давления и не зависит от начальных количеств реагирующих газов; эту величину называют *константой химического равновесия*, а закон, выражаемый формулами (102.3) или (102.4), — *законом действующих масс*.

Зависимость константы равновесия газовой реакции от давления полностью определяется множителем $P^{-\Sigma \nu_i}$ в правой части равенства (102.4) (если же количества реагирующих веществ выражаются их парциальными давлениями, то константа равновесия вообще не зависит от давления). Установление же ее зависимости от температуры требует дальнейших предположений о свойствах газов.

Так, если газы обладают постоянными теплоемкостями, то сравнение выражения (102.1) с формулой (43.3) для термодинамического потенциала такого газа показывает, что функции $\chi_i(T)$ имеют вид

$$\chi_i(T) = \varepsilon_{0i} - c_{pi} T \ln T - T\zeta_i, \tag{102.5}$$

где c_{pi} — теплоемкость, а ζ_i — химическая постоянная газа. Подставляя это выражение в (102.2), получим следующую формулу для константы равновесия:

$$K_p(T) = e^{\Sigma\nu_i\zeta_i} T^{\Sigma c_{pi}\nu_i} e^{-\Sigma\nu_i\varepsilon_{0i}/T}. \tag{102.6}$$

Она зависит от температуры в основном по экспоненциальному закону.

Закон действующих масс справедлив также и для реакций между растворенными веществами, если только раствор можно считать слабым. Действительно, химический потенциал каждого из растворенных веществ имеет вид

$$\mu_i = T \ln c_i + \psi_i(P,T). \tag{102.7}$$

Концентрация c_i определяется здесь как отношение числа частиц данного растворенного вещества к числу частиц растворителя ($c_i = n_i/N$). Подставляя (102.7) в условие равновесия (101.2), тем же способом найдем

$$\prod_i c_{0i}^{\nu_i} = K(P,T), \tag{102.8}$$

где константа равновесия

$$K(P,T) = \exp\Big(-\frac{\Sigma\nu_i\psi_i}{T}\Big). \tag{102.9}$$

В отличие от газовых реакций здесь зависимость константы равновесия от давления остается неопределенной.

Если, кроме газов или растворенных веществ, в реакции участвуют также и какие-нибудь вещества, находящиеся в чистой (т. е. не смешанной с другими веществами) конденсированной фазе, — например, чистые твердые тела, — то условие равновесия снова приводит к закону действующих масс. При этом, однако, поскольку химический потенциал чистых фаз зависит только от давления и температуры, то в левую часть уравнения этого закона не будут входить количества чистых фаз, т. е. надо писать произведение концентраций газов (или растворенных веществ) так, как будто бы твердых тел вообще нет. Наличие последних сказывается только на зависимости константы равновесия от давления и температуры.

Если в реакции участвуют только газы и твердые тела, то благодаря тому, что давление газов сравнительно мало, можно считать химический потенциал твердых тел не зависящим от давления, и зависимость константы равновесия от давления остается такой же, как в (102.4). При этом, конечно, сумма $\sum\nu_i$ в показателе должна означать сумму коэффициентов в уравнении реакции только при газообразных веществах.

Наконец, закон действующих масс справедлив также и для таких реакций в слабых растворах, в которых участвует наряду с растворенными веществами также и растворитель. Действительно, при подстановке в условие химического равновесия в химическом потенциале растворителя могут быть опущены малые члены, содержащие концентрацию, после чего он сведется к величине, зависящей только от температуры и давления. Поэтому мы снова получим уравнение закона действующих масс, причем в его левую часть снова войдут лишь концентрации растворенных реагирующих веществ, но не растворителя.

З а д а ч и

1. Найти степень диссоциации двухатомного газа при высоких температурах; молекула газа состоит из одинаковых атомов и в нормальном состоянии не имеет спина и орбитального момента.

Р е ш е н и е. Речь идет о реакции вида $A_2 = 2A$. Будем (в этой и следующей задачах) отмечать индексами 1 и 2 величины, относящиеся соответственно к атомарной (A) и молекулярной (A_2) компонентам смеси. Введем степень диссоциации как отношение $\alpha = N_1/2N_0$ числа диссоциированных молекул $N_1/2$ к полному числу молекул (которое было бы в недиссоциирующем газе) $N_0 = N_2 + N_1/2$. Согласно закону действующих масс (102.3) имеем

$$\frac{P_2}{P_1^2} = \frac{N_2(N_1+N_2)}{PN_1^2} = \frac{1-\alpha^2}{4\alpha^2 P} = K_P(T), \tag{1}$$

откуда

$$\alpha = [1 + 4PK_P(T)]^{-1/2}.$$

Константа равновесия K_P получается подстановкой в (102.6) значений теплоемкостей: $c_{p1} = 5/2$, $c_{p2} = 9/2$ и химических постоянных:

$$\zeta_1 = \ln\left[g_1\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}\right], \quad \zeta_2 = \ln\left[\frac{I}{\hbar^6\omega}\left(\frac{m}{\pi}\right)^{3/2}\right]$$

(см. (45.4), (46.4), (49.8)), где m — масса атома A, g_1 — статистический вес нормального состояния атома A (при достаточно высоких температурах $g_1 = (2S+1)(2L+1)$, где S, L — спин и орбитальный момент атома [1]). В результате найдем

$$K_P(T) = \frac{8I\pi^{3/2}}{g_1^2\omega m^{3/2}T^{1/2}}e^{\varepsilon_0/T}. \tag{2}$$

2. Для того же диссоциирующего двухатомного газа определить теплоемкость, где $\varepsilon_0 = 2\varepsilon_{01} - \varepsilon_{02}$ есть энергия диссоциации молекулы.

Р е ш е н и е. Вычисляем энтропию газа как сумму

$$S = N_1\left(c_{p1} + \frac{\varepsilon_{01}-\mu_1}{T}\right) + N_2\left(c_{p2} + \frac{\varepsilon_{02}-\mu_2}{T}\right) =$$

$$= N_1\left(c_{p1} + \frac{\varepsilon_{01}}{T}\right) + N_2\left(c_{p2} + \frac{\varepsilon_{02}}{T}\right) - (N_1+2N_2)\frac{\mu_1}{T}$$

[1]) Ср. примеч. на стр. 358.

(энтропия каждой из компонент выражена через ее химический потенциал согласно (43.6) и (43.3), после чего использовано уравнение равновесия $\mu_2 = 2\mu_1$). Выразив N_1 и N_2 через N_0 и α, написав химический потенциал в виде

$$\mu_1 = \varepsilon_{01} + T\ln P_1 - c_{p1}T\ln T - \zeta_1 T, \quad P = \frac{2\alpha}{1+\alpha}P$$

и подставив значения c_{p1} и c_{p2}, получим

$$S = N_0\Big(-\frac{1-\alpha}{T}\varepsilon_0 + 5\ln T + \frac{\alpha}{2} - 2\ln\frac{\alpha}{1+\alpha} + \text{const}\Big), \tag{3}$$

где снова введена энергия диссоциации ε_0, а const — не зависящие от температуры члены, не влияющие на искомую теплоемкость $C_p = T(\partial S/\partial T)_P$. Из (1) вычисляем производную

$$\left(\frac{\partial\alpha}{\partial T}\right)_P = -\frac{(1-\alpha^2)\alpha}{2}\frac{d\ln K_P}{dT} = \frac{(1-\alpha^2)\alpha}{2T}\left(\frac{\varepsilon_0}{T}+\frac{1}{2}\right)$$

(K_P из (2)). Дифференцируя теперь энтропию (3), получим окончательно

$$C_p = \frac{N_0}{2}\left[9+\alpha+\alpha(1-\alpha^2)\left(\frac{\varepsilon_0}{T}+\frac{1}{2}\right)^2\right].$$

3. Определить зависимость концентрации водорода, растворяющегося в металле в виде атомов H, от давления газа H_2 над металлом.

Р е ш е н и е. Рассматривая процесс как химическую реакцию $H_2 = 2H$, пишем условие равновесия в виде $\mu_{H_2} = 2\mu_H$; μ_{H_2} пишем как химический потенциал идеального газа: $\mu_{H_2} = T\ln P + \chi(T)$, а μ_H — как химический потенциал растворенного вещества в растворе: $\mu_H = T\ln c + \psi$. Имея в виду, что ψ слабо зависит от давления (ср. § 90), находим, что

$$c = \text{const}\cdot\sqrt{P}.$$

§ 103. Теплота реакции

Химическая реакция сопровождается поглощением или выделением тепла. В первом случае говорят об *эндотермической*, а во втором — об *экзотермической* реакции. Ясно, что если какая-либо реакция экзотермична, то обратная ей реакция эндотермична, и наоборот.

Тепловой эффект реакции зависит от условий, в которых она происходит. Поэтому, например, надо различать тепловые эффекты реакции, происходящей при постоянном объеме или при постоянном давлении (эта разница, впрочем, обычно относительно незначительна).

Как и при вычислении теплоты растворения (§ 91), определим сначала максимальную работу, которая может быть получена за счет химической реакции.

Назовем «элементарной» реакцию между одним набором молекул, определяемым уравнением реакции, и вычислим изменение термодинамического потенциала смеси реагирующих

веществ при протекании некоторого малого числа δn элементарных реакций; при этом предполагаем, что реакция происходит при постоянных температуре и давлении. Имеем

$$\delta\Phi = \sum_i \frac{\partial\Phi}{\partial N_i}\delta N_i = \sum_i \mu_i \delta N_i.$$

Изменение числа молекул i-го вещества при δn элементарных реакциях равно, очевидно, $\delta N_i = -\nu_i \delta n$. Таким образом,

$$\delta\Phi = -\delta n \sum_i \nu_i \mu_i. \tag{103.1}$$

Как и следовало, в равновесии $\delta\Phi/\delta n$ обращается в нуль.

Величина (103.1) представляет собой общее выражение для минимальной работы, которая должна быть затрачена для проведения δn элементарных реакций. Она же есть максимальная работа, которую можно получить за счет того же числа реакций, протекающих в обратном направлении.

Предположим сначала, что реакция происходит между газами. Пользуясь выражением (102.1) для μ_i, находим

$$\delta\Phi = -\delta n\Big(T\sum_i \nu_i \ln P_i + \sum_i \nu_i \chi_i\Big),$$

или, вводя константу равновесия:

$$\delta\Phi = T\delta n\Big[-\sum \nu_i \ln P_i + \ln K_p(T)\Big] = \\ = T\ \delta n\Big[-\sum \nu_i \ln c_i + \ln K_c(P,T)\Big]. \tag{103.2}$$

Для реакций в растворах находим аналогично с помощью (102.7) и (102.9)

$$\delta\Phi = T\ \delta n\Big[-\sum_i \nu_i \ln c_i + \ln K(P,T)\Big]. \tag{103.3}$$

Знак величины $\delta\Phi$ определяет направление, в котором идет реакция: поскольку Φ стремится к минимуму, то при $\delta\Phi < 0$ реакция протекает в прямом направлении (т. е. «слева направо» в уравнении химической реакции), а если $\delta\Phi > 0$, то это значит, что в данной смеси реакция идет в действительности в обратном направлении. Отметим, впрочем, что направление реакции можно усмотреть также и непосредственно из закона действующих масс: составляем для данной смеси произведение $\prod P_i^{\nu_i}$ и сравниваем со значением константы равновесия данной реакции; если, например, окажется, что $\prod P_i^{\nu_i} > K_p$, то это значит,

что реакция будет идти в прямом направлении — так, чтобы уменьшались парциальные давления исходных веществ (входящих в уравнение реакции с положительными ν_i) и увеличивались давления продуктов реакции (для которых $\nu_i < 0$).

Теперь можно определить и количество поглощаемого (или выделяемого — в зависимости от знака) тепла, опять-таки при δn элементарных реакциях. Согласно формуле (91.4) это тепло δQ_p для реакций при постоянных температуре и давлении равно

$$\delta Q_p = -T^2\left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{\delta\Phi}{T}\right)_P.$$

Для реакций между газами получаем, подставляя (103.2),

$$\delta Q_p = -T^2\delta n\frac{\partial \ln K_p(T)}{\partial T}. \tag{103.4}$$

Аналогично для растворов

$$\delta Q_p = -T^2\delta n\frac{\partial \ln K(P,T)}{\partial T}. \tag{103.5}$$

Заметим, что δQ_p просто пропорционально δn и не зависит от значений концентраций в данный момент; поэтому эти формулы применимы и для любого не малого δn.

Если $Q_p > 0$, т. е. реакция эндотермична, то $\partial \ln K/\partial T < 0$, т. е. константа равновесия падает с увеличением температуры. Напротив, для экзотермической реакции ($Q_p < 0$) константа равновесия растет вместе с температурой. С другой стороны, рост константы равновесия означает сдвиг химического равновесия в сторону обратного образования исходных веществ (реакция идет «справа налево») — так, чтобы увеличилось произведение $\prod c_{0i}^{\nu_i}$. Наоборот, уменьшение константы равновесия означает сдвиг равновесия в сторону образования продуктов реакции. Другими словами, можно сформулировать следующее правило: нагревание сдвигает равновесие в сторону процесса, идущего эндотермически, а охлаждение — в сторону экзотермического процесса. Это правило находится в полном согласии с принципом Ле-Шателье.

Для реакций между газами представляет интерес также и тепловой эффект реакции, протекающей при постоянном объеме (и температуре). Эта величина δQ_v связана простым образом с теплом δQ_p. Действительно, количество поглощаемого тепла при процессе с постоянным объемом равно изменению энергии системы, между тем как δQ_p равно изменению тепловой функции. Поскольку $E = W - PV$, то ясно, что

$$\delta Q_v = \delta Q_p - \delta(PV)$$

или, подставляя $PV = T\sum N_i$ и $\delta N_1 = -\nu_i \delta n$,

$$\delta Q_v = \delta Q_p + T\delta n \sum_i \nu_i. \tag{103.6}$$

Наконец, определим изменение объема смеси реагирующих веществ в результате реакции, протекающей при постоянном давлении (и температуре). Для газов этот вопрос тривиален:

$$\delta V = \frac{T}{P}\delta N = -\frac{T}{P}\delta n \sum_i \nu_i. \tag{103.7}$$

В частности, реакции, не меняющие общего числа частиц ($\sum \nu_i = 0$), идут без изменения объема.

Для реакций же в слабых растворах пользуемся формулой $\delta V = \dfrac{\partial}{\partial P}\delta\Phi$ и, подставляя (103.3), получаем

$$\delta V = T\delta n \frac{\partial \ln K(P,T)}{\partial P}. \tag{103.8}$$

Таким образом, изменение объема при реакции связано с зависимостью константы равновесия от давления. Аналогично сказанному выше по поводу зависимости от температуры легко заключить, что увеличение давления способствует реакциям, протекающим с уменьшением объема (т. е. сдвигает в соответствующую сторону положение равновесия), а уменьшение давления — реакциям, приводящим к увеличению объема, — снова в полном согласии с принципом Ле-Шателье.

§ 104. Ионизационное равновесие

При достаточно высоких температурах столкновения частиц газа могут сопровождаться их ионизацией. Наличие этой *тепловой ионизации* приводит к установлению равновесия, при котором определенные доли полного числа частиц газа находятся на различных ступенях ионизации. Рассмотрим тепловую ионизацию одноатомного газа; этот случай представляет наибольший интерес, так как к моменту наступления тепловой ионизации химические соединения обычно уже полностью диссоциированы.

С термодинамической точки зрения ионизационное равновесие есть частный случай химического равновесия, соответствующий одновременно происходящим «реакциям ионизации», которые можно записать в виде

$$A_0 = A_1 + e^-, \qquad A_1 = A_2 + e^-, \ldots, \tag{104.1}$$

где символ A_0 обозначает нейтральный атом, A_1, $A_2, \dots$ — одно-, двух- и т. д. кратно ионизованные атомы, e^- — электрон. В применении к этим реакциям закон действующих масс приводит к системе уравнений

$$\frac{c_{n-1}}{c_n c} = PK_p^{(n)}(T) \qquad (n = 1, 2, \dots), \tag{104.2}$$

где c_0 — концентрация нейтральных атомов, c_1, $c_2, \dots$ — концентрации ионов различной кратности, c — концентрация электронов (каждая из этих концентраций определяется как отношение числа частиц данного рода к полному числу частиц, в том числе электронов). К этим уравнениям должно быть присоединено уравнение, выражающее электрическую нейтральность газа в целом:

$$c = c_1 + 2c_2 + 3c_3 + \dots \tag{104.3}$$

Система уравнений (104.2), (104.3) определяет концентрации различных ионов при ионизационном равновесии.

Константы равновесия $K_p^{(n)}$ могут быть без труда вычислены. Все газы, участвующие в реакциях (газы нейтральных атомов, ионов, электронов), одноатомны и обладают постоянными теплоемкостями $c_p = 5/2$, а их химические постоянные равны

$$\zeta = \ln\Big[g\Big(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\Big)^{3/2}\Big],$$

где m — масса частицы данного газа, g — статистический вес ее нормального состояния; для электронов $g = 2$, а для атомов и ионов $g = (2L+1)(2S+1)$ (L, S — орбитальный момент и спин атома или иона)[1]). Подставляя эти значения в формулу (102.6), получим следующее выражение для искомых констант равновесия:

$$K_p^{(n)}(T) = \frac{g_{n-1}}{2g_n}\Big(\frac{2\pi}{m}\Big)^{3/2}\frac{\hbar^3}{T^{5/2}}\exp\frac{I_n}{T} \tag{104.4}$$

(*M. Saha*, 1921). Здесь m — масса электрона, а $I_n = \varepsilon_{0n} - \varepsilon_{0,n-1}$ — энергия n-й ионизации (n-й ионизационный потенциал) атома.

Степень n-кратной ионизации газа становится порядка единицы, когда по мере увеличения температуры константа равновесия $K_c^{(n)} = P_p^{(n)}$, уменьшаясь, достигает величины порядка

[1]) По указанным ниже причинам можно считать, что даже в существенно ионизованном газе все атомы и ионы находятся в нормальном состоянии.

Если нормальное состояние атомов (или ионов) обладает тонкой структурой, то мы предполагаем, что T велико по сравнению с интервалами этой структуры.

единицы. Весьма существенно, что, несмотря на экспоненциальный характер температурной зависимости константы равновесия, это происходит не при $T \sim I_n$, а уже при значительно более низких температурах. Причина этого заключается в малости коэффициента при экспоненциальном множителе $\exp(I_n/T)$; действительно, величина

$$\frac{P}{T}\Big(\frac{\hbar^2}{mT}\Big)^{3/2} = \frac{N}{V}\Big(\frac{\hbar^2}{mT}\Big)^{3/2},$$

вообще говоря, очень мала — при $T \sim I$ она порядка величин отношения атомного объема к объему V/N, приходящемуся в газе на один атом.

Таким образом, газ будет существенным образом ионизован уже при температурах, малых по сравнению с энергией ионизации. В то же время число возбужденных атомов в газе будет еще крайне мало, так как энергия возбуждения атома, вообще говоря, того же порядка величины, что и энергия ионизации. Когда же T сравнивается с энергией ионизации, то газ уже практически полностью ионизован. При температурах порядка величины энергии отрыва последнего электрона атома газ можно считать состоящим из одних только электронов и голых ядер.

Энергия I_1 отрыва первого электрона обычно заметно меньше следующих энергий I_n; поэтому существует такая область температур, в которой можно считать, что наряду с нейтральными атомами в газе имеются лишь однократно заряженные ионы. Вводя *степень ионизации* газа α как отношение числа ионизованных атомов к полному числу атомов, будем иметь

$$c = c_1 = \frac{\alpha}{1+\alpha}, \qquad c_0 = \frac{1-\alpha}{1+\alpha},$$

и уравнение (104.2) даст: $(1-\alpha^2)/\alpha^2 = PK_p^{(1)}$, откуда

$$\alpha = \frac{1}{\sqrt{1+PK_p^{(1)}}}, \tag{104.5}$$

чем полностью определяется зависимость степени ионизации от давления и температуры (в рассматриваемой области температур).

§ 105. Равновесие по отношению к образованию пар

При чрезвычайно высоких температурах, сравнимых с энергией покоя электрона mc^2 [1]), столкновения частиц в веществе

[1]) Энергия $mc^2 = 0{,}51 \cdot 10^6$ эВ, так что температура $mc^2/k = 6 \cdot 10^9$К.

могут сопровождаться образованием электронных пар (элекронов и позитронов); в результате само число частиц становится величиной не заданной, а определяющейся условиями теплового равновесия.

Образование пар (и их аннигиляция) может рассматриваться с термодинамической точки зрения как «химическая реакция» $e^+ + e^- = \gamma$, где символы e^+ и e^- обозначают позитрон и электрон, а символ γ — один или несколько фотонов. Химический потенциал газа фотонов равен нулю (§ 63). Поэтому условие равновесия по отношению к образованию пар будет иметь вид

$$\mu^- + \mu^+ = 0, \tag{105.1}$$

где μ^- и μ^+ — химические потенциалы электронного и позитронного газов. Подчеркнем, что под μ подразумевается здесь релятивистское выражение для химического потенциала, включающее энергию покоя частиц (ср. § 27), которая существенным образом участвует в процессе образования пар.

Уже при температурах $T \sim mc^2$ число образовавшихся (в единице объема) электронных пар очень велико по сравнению с атомной электронной плотностью [1]). Поэтому можно с достаточной точностью считать, что число электронов равно числу позитронов. Тогда $\mu^- = \mu^+$, и условие (105.1) дает: $\mu^- = \mu^+ = 0$, в равновесии химические потенциалы электронов и позитронов должны быть равны нулю.

Электроны и позитроны подчиняются статистике Ферми; поэтому их число получится интегрированием распределения (56.3) с $\mu = 0$:

$$N^+ = N^- = \frac{V}{\pi^2\hbar^3}\int\limits_0^\infty \frac{p^2 dp}{e^{\varepsilon/T}+1}, \tag{105.2}$$

где ε дается релятивистским выражением $\varepsilon = c\sqrt{p^2 + m^2c^2}$.

При $T \ll mc^2$ это число пропорционально $\exp(-mc^2/T)$, т. е. экспоненциально мало. В обратном же случае, $T \gg mc^2$, можно положить $\varepsilon = cp$, и формула (105.2) даст

$$N^+ = N^- = \frac{V}{\pi^2}\left(\frac{T}{\hbar c}\right)^3 \int\limits_0^\infty \frac{x^2 dx}{e^x+1}.$$

[1]) Как видно из формулы (105.3), при $T \sim mc^2$ объем, приходящийся на одну образовавшуюся пару, $\sim (\hbar/mc)^3$. Этот объем очень мал по сравнению с атомным объемом — кубом боровского радиуса $(\hbar^2/me^2)^3$.

Стоящий здесь интеграл выражается через ζ-функцию (см. сноску на стр. 202), и получается

$$N^+ = N^- = \frac{3\zeta(3)}{2\pi^2}\left(\frac{T}{\hbar c}\right)^3 V = 0{,}183\left(\frac{T}{\hbar c}\right)^3 V. \qquad (105.3)$$

Тем же путем найдем энергию позитронного и электронного газов:

$$E^+ = E^- = \frac{VT}{\pi^2}\left(\frac{T}{\hbar c}\right)^3 \int\limits_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x + 1} = \frac{7\pi^2 T^4}{120(\hbar c)^3} V. \qquad (105.4)$$

Эта величина составляет 7/8 от энергии черного излучения в том же объеме.

З а д а ч а

Определить равновесную плотность электронов и позитронов при $T \ll mc^2$.

Р е ш е н и е. С помощью выражения (46.1а) для химического потенциала (к которому следует добавить mc^2) получим

$$n^+ n^- = 4\left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\right)^3 \exp\left(-\frac{2mc^2}{T}\right),$$

где $n^- = N^-/V$, $n^+ = N^+/V$ — плотности электронов и позитронов. Если n_0 — начальная плотность электронов (в отсутствие образования пар), то $n^- = n^+ + n_0$, и мы получаем

$$n^+ = n^- - n_0 = -\frac{n_0}{2} + \left[\frac{n_0^2}{4} + \frac{1}{2\pi^3}\left(\frac{mc}{\hbar}\right)^6 \left(\frac{T}{mc^2}\right)^3 \exp\left(-\frac{2mc^2}{T}\right)\right]^{1/2}.$$

ГЛАВА XI

СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВА ПРИ ОЧЕНЬ БОЛЬШИХ ПЛОТНОСТЯХ

§ 106. Уравнение состояния вещества при больших плотностях

Принципиальный интерес представляет исследование свойств вещества при чрезвычайно больших плотностях. Проследим качественно за изменением этих свойств по мере постепенного увеличения плотности.

Когда объем, приходящийся на один атом, становится меньше обычных атомных размеров, атомы теряют свою индивидуальность, так что вещество превращается в сильно сжатую электронно-ядерную плазму. Если температура вещества не слишком высока, то электронная компонента этой плазмы представляет собой вырожденный ферми-газ. В конце § 57 было отмечено своеобразное свойство такого газа: его идеальность возрастает по мере увеличения плотности. Поэтому при достаточном сжатии вещества роль взаимодействия электронов с ядрами (и друг с другом) становится несущественной, так что можно пользоваться формулами идеального ферми-газа. Согласно условию (57.9) это наступает при выполнении неравенства

$$n_e \gg \left(\frac{m_e e^2}{\hbar^2}\right)^3 Z^2,$$

где n_e — плотность числа электронов, m_e — масса электрона, Z — некоторый средний атомный номер вещества. Отсюда получаем для полной плотности массы вещества неравенство

$$\rho \gg \left(\frac{m_e e^2}{\hbar^2}\right)^3 m' Z^2 \sim 20 Z^2 \text{ г/см}^3, \tag{106.1}$$

где m' — масса, приходящаяся на один электрон[1]), так что $\rho = n_e m'$. Что касается «ядерного газа», то благодаря большой массе ядра он еще может быть далек от вырождения, но его

[1]) Во всех численных оценках в этом параграфе принимается, что средний атомный вес вещества вдвое больше его среднего атомного номера, так что m' равно удвоенной массе нуклона.

Укажем, что температура вырождения электронов, соответствующая плотности вещества $\rho \sim 20Z^2$ г/см^3 порядка величины $10^6 Z^{4/3}$ К.

вклад, например, в давление вещества во всяком случае совершенно несуществен по сравнению с давлением электронного газа.

Таким образом, термодинамические величины вещества в рассматриваемых условиях определяются полученными в § 57 формулами, примененными к электронной компоненте. В частности, для давления имеем [1])

$$P = \frac{(3\pi^2)^{2/3}}{5}\frac{\hbar^2}{m_e}\left(\frac{\rho}{m'}\right)^{5/2}. \tag{106.2}$$

Условие для плотности (106.1) дает для давления численное неравенство $P \gg 5 \cdot 10^8 Z^{10/3}$ бар.

В написанных формулах электронный газ предполагается нерелятивистским. Это требует малости граничного импульса Ферми p_F по сравнению с mc (см. § 61), что приводит к численным неравенствам

$$\rho \ll 2 \cdot 10^6 \text{ г/см}^3, \quad P \ll 10^{17} \text{ бар}.$$

Когда плотность и давление газа становятся сравнимыми с указанными значениями, электронный газ делается релятивистским, а при выполнении обратных неравенств — ультрарелятивистским. В последнем случае уравнение состояния вещества определяется формулой (61.4), согласно которой [2])

$$P = \frac{(3\pi^2)^{1/3}}{4}\hbar c\left(\frac{\rho}{m'}\right)^{4/3}. \tag{106.3}$$

Дальнейшее повышение плотности приводит к состояниям, в которых термодинамически выгодными оказываются ядерные реакции, заключающиеся в захвате электронов ядрами (с одновременным испусканием нейтрино). В результате такой реакции уменьшается заряд ядра (при неизменном его весе), что, вообще говоря, приводит к уменьшению энергии связи ядра, т. е. к уменьшению его масс-дефекта. Энергетическая невыгодность

[1]) Численно эта формула дает

$$P = 1{,}0 \cdot 10^{13}(\rho/A')^{5/3} \text{ дин/см}^2 = 1{,}0 \cdot 10^7(\rho/A')^{5/3} \text{ бар}, \tag{106.2а}$$

где $A' = m'/m_n$ — атомный вес вещества, приходящийся на один электрон (m_n — масса нуклона); ρ измеряется в г/см^3.

О поправках к формуле (106.2), связанных с кулоновским взаимодействием частиц, шла речь в § 80.

[2]) С теми же обозначениями, что и в (106.2а),

$$P = 1{,}2 \cdot 10^9(\rho/A')^{4/3} \text{ бар}. \tag{106.3а}$$

такого процесса при достаточно больших плотностях вещества с избытком компенсируется уменьшением энергии вырожденного электронного газа вследствие уменьшения числа электронов.

Не представляет труда написать термодинамические условия, определяющие «химическое равновесие» описанной ядерной реакции, которую можно записать в виде символического равенства

$$A_Z + \mathrm{e}^- = A_{Z-1} + \nu,$$

где A_Z обозначает ядро с весом A и зарядом Z; e^- — электрон, ν — нейтрино. Нейтрино не задерживаются веществом и покидают тело; такой процесс должен вести к непрерывному охлаждению тела. Поэтому тепловое равновесие в этих условиях имеет смысл рассматривать, только принимая температуру вещества равной нулю. Химический потенциал нейтрино при этом в уравнение равновесия не должен входить. Химический потенциал ядер определяется в основном их внутренней энергией, которую мы обозначим через $-\varepsilon_{A,Z}$ (энергией связи обычно называют положительную величину $\varepsilon_{A,Z}$). Наконец, обозначим через $\mu_e(n_e)$ химический потенциал электронного газа как функцию плотности n_e числа частиц в нем. Тогда условие химического равновесия напишется в виде $-\varepsilon_{A,Z} + \mu_e(n_e) = -\varepsilon_{A,Z-1}$ или, вводя обозначение $\varepsilon_{A,Z} - \varepsilon_{A,Z-1} = \Delta$:

$$\mu_e(n_e) = \Delta.$$

Воспользовавшись формулой (61.2) для химического потенциала ультрарелятивистского вырожденного газа, получаем отсюда

$$n_e = \frac{\Delta^3}{3\pi^2(c\hbar)^3}. \tag{106.4}$$

Таким образом, условие равновесия приводит к некоторому постоянному значению электронной плотности. Это значит, что при постепенном увеличении плотности вещества рассматриваемая ядерная реакция начнется, когда электронная плотность достигнет значения (106.4). При дальнейшем сжатии вещества все большее число ядер будет захватывать по электрону, так что общее число электронов будет уменьшаться, но их плотность будет оставаться неизменной. Вместе с электронной плотностью будет постоянным также и давление вещества, которое по-прежнему определяется в основном давлением электронного газа; именно, подстановка (106.4) в (106.3) дает

$$P = \frac{\Delta^4}{12\pi^2(\hbar c)^3}. \tag{106.5}$$

Так будет продолжаться до тех пор, пока все ядра не захватят по электрону.

При еще бóльших плотностях и давлениях будет происходить дальнейший захват электронов ядрами, сопровождающийся дальнейшим уменьшением заряда последних. В конце концов ядра, содержащие слишком много нейтронов, станут неустойчивыми и распадутся. При плотности $\rho \sim 3 \cdot 10^{11}$ г/см^3 (и давлении $P \sim 10^{24}$ бар) нейтроны начинают преобладать по своему числу над электронами, а уже при $\rho \sim 10^{12}$ г/см^3 начинают преобладать и по создаваемому ими давлению (*F. Hund*, 1936). Здесь начинается область плотностей, в которой вещество можно рассматривать в основном как вырожденный нейтронный ферми-газ с небольшой примесью электронов и различных ядер, концентрации которых определяются условиями равновесия соответствующих ядерных реакций. Уравнение состояния вещества в этой области есть

$$P = \frac{(3\pi^2)^{2/3}}{5} \frac{\hbar^2}{m_n^{8/3}} \rho^{5/3} = 5{,}5 \cdot 10^3 \rho^{5/3} \text{ бар}, \tag{106.6}$$

где m_n — масса нейтрона.

Наконец, при плотностях $\rho \gg 6 \cdot 10^{15}$ г/см^3 вырожденный нейтронный газ станет ультрарелятивистским, а уравнение состояния будет определяться формулой

$$P = \frac{(3\pi^2)^{1/3}}{4} \hbar c \left(\frac{\rho}{m_n}\right)^{4/3} = 1{,}2 \cdot 10^9 \rho^{4/3} \text{ бар}. \tag{106.7}$$

Следует, однако, иметь в виду, что при плотностях порядка плотности вещества ядер становятся существенными специфические ядерные силы (сильное взаимодействие нуклонов). В этой области значений плотности формула (106.7) может иметь лишь качественный смысл. При современном состоянии наших знаний о сильных взаимодействиях нельзя сделать сколько-нибудь определенных заключений и о состоянии вещества при плотностях, значительно превосходящих ядерную. Отметим лишь, что в этой области следует ожидать возникновения, наряду с нейтронами, также и других частиц. Поскольку частицы каждого рода заполняют свой отдельный ряд состояний, то превращение нейтронов в другие частицы может оказаться термодинамически выгодным вследствие уменьшения граничной энергии фермиевского распределения нейтронов.

§ 107. Равновесие тел с большой массой

Рассмотрим тело очень большой массы, части которого удерживаются вместе силами гравитационного притяжения. Реальные тела большой массы известны нам в виде звезд, непрерывно излучающих энергию и отнюдь не находящихся в состоянии

теплового равновесия. Представляет, однако, принципиальный интерес рассмотрение равновесного тела большой массы. При этом мы будем пренебрегать влиянием температуры на уравнение состояния, т. е. будем рассматривать тело находящимся при абсолютном нуле («холодное» тело). Поскольку в реальных условиях температура наружной поверхности значительно ниже, чем внутренняя температура, рассмотрение тела с отличной от нуля постоянной температурой во всяком случае лишено физического смысла.

Будем далее предполагать тело невращающимся; тогда в равновесии оно будет иметь сферическую форму, и распределение плотности в нем будет центрально-симметричным.

Равновесное распределение плотности (и других термодинамических величин) в теле будет определяться следующими уравнениями. Ньютоновский гравитационный потенциал φ удовлетворяет дифференциальному уравнению

$$\Delta\varphi = 4\pi G\rho,$$

где ρ — плотность вещества, G — ньютоновская гравитационная постоянная; в центрально-симметричном случае имеем

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\varphi}{dr}\right) = 4\pi G\rho. \tag{107.1}$$

Кроме того, в тепловом равновесии должно выполняться условие (25.2); в гравитационном поле потенциальная энергия частицы с массой m' есть $m'\varphi$, так что имеем

$$\mu + m'\varphi = \text{const}, \tag{107.2}$$

где m' — масса частицы тела, а у химического потенциала вещества в отсутствие поля для краткости опущен индекс нуль. Выразив φ через μ из (107.2) и подставив в уравнение (107.1), мы можем написать последнее в виде

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\mu}{dr}\right) = -4\pi m' G\rho. \tag{107.3}$$

При увеличении массы гравитирующего тела возрастает, естественно, и его средняя плотность (это обстоятельство будет подтверждено следующими ниже вычислениями). Поэтому при достаточно большой полной массе M тела можно, согласно изложенному в предыдущем параграфе, рассматривать вещество тела как вырожденный электронный ферми-газ — сначала нерелятивистский, а затем, при еще бóльших массах, релятивистский.

Химический потенциал нерелятивистского вырожденного электронного газа связан с плотностью тела ρ равенством

$$\mu\frac{(3\pi^2)^{2/3}}{2}\frac{\hbar^2}{m_e m'^{2/3}}\rho^{2/3} \tag{107.4}$$

(формула (57.3), в которую подставлено $\rho = m'N/V$; m' — масса, приходящаяся на один электрон, m_e — электронная масса). Выразив отсюда ρ через μ и подставив в (107.3), получим следующее уравнение[1]):

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\mu}{dr}\right) = -\lambda\mu^{3/2}, \quad \lambda = \frac{2^{7/2}m_e^{3/2}m'^2G}{3\pi\hbar^3}. \tag{107.5}$$

Обладающие физическим смыслом решения этого уравнения не должны иметь особенности в начале координат: $\mu \to \text{const}$ при $r \to 0$. Это требование автоматически приводит к условию для первой производной

$$\frac{d\mu}{dr} = 0 \quad \text{при} \quad r = 0, \tag{107.6}$$

как это непосредственно следует из уравнения (107.5) после интегрирования по dr:

$$\frac{d\mu}{dr} = -\frac{\lambda}{r^2}\int\limits_0^r r^2\mu^{3/2}\,dr.$$

[1]) Легко видеть, что для электрически нейтрального газа, состоящего из электронов и атомных ядер, условие равновесия можно писать в виде (107.2) с химическим потенциалом электронов в качестве μ и с массой, приходящейся на один электрон, в качестве m'. Действительно, вывод этого условия равновесии (§ 25) связан с рассмотрением переноса бесконечно малого количества вещества из одного места в другое. Но в газе, состоящем из заряженных частиц обоих знаков, такой перенос надо представлять себе как перенос некоторого количества нейтрального вещества (т. е. электронов и ядер вместе). Разъединение зарядов обоих знаков энергетически весьма невыгодно благодаря возникающим при этом очень большим электрическим полям. Поэтому мы получим условие равновесия в виде

$$\mu_{\text{яд}} + Z\mu_{\text{эл}} + (m_{\text{яд}} + Zm_{\text{эл}})\varphi = 0$$

(на одно ядро приходится Z электронов). Вследствие большой массы ядер (по сравнению с массой электронов) их химический потенциал очень мал по сравнению с $\mu_{\text{эл}}$. Пренебрегая $\mu_{\text{яд}}$ и разделив уравнение на Z, получим

$$\mu_{\text{эл}} + m'\varphi = 0.$$

Как и в § 106, при численных оценках в этом параграфе будем полагать m' равной удвоенной массе нуклона ($m' = 2m_n$).

Ряд существенных результатов можно получить уже путем применения к уравнению (107.5) простых соображений размерности. Решения уравнения (107.5) содержат лишь два постоянных параметра — постоянную λ и, например, радиус тела R, заданием которого однозначно определяется выбор решения. Из этих двух величин можно образовать всего одну величину с размерностью длины — самый радиус R, и одну величину с размерностью энергии: $1/(\lambda^2 R^4)$ (постоянная λ имеет размерность $\text{см}^{-2} \cdot \text{эрг}^{-1/2}$). Поэтому ясно, что функция $\mu(r)$ должна иметь вид

$$\mu(r) = \frac{1}{\lambda^2 R^4} f\left(\frac{r}{R}\right), \tag{107.7}$$

где f — некоторая функция только от безразмерного отношения r/R. Поскольку плотность ρ пропорциональна $\mu^{3/2}$, то распределение плотности должно иметь вид

$$\rho(r) = \frac{\text{const}}{R^6} F\left(\frac{r}{R}\right).$$

Таким образом, при изменении размеров сферы распределение плотности в ней меняется подобным образом, причем в подобных точках плотность меняется обратно пропорционально R^6. В частности, средняя плотность сферы будет просто обратно пропорциональна R^6:

$$\overline{\rho} \infty \frac{1}{R^6}.$$

Полная же масса M тела, следовательно, обратно пропорциональна кубу радиуса:

$$M \infty \frac{1}{R^3}.$$

Эти два соотношения можно написать также в виде

$$R \infty M^{-1/3}, \quad \overline{\rho} \infty M^2. \tag{107.8}$$

Таким образом, размеры равновесной сферы обратно пропорциональны кубическому корню из ее полной массы, а средняя плотность пропорциональна квадрату массы. Последнее обстоятельство подтверждает сделанное выше предположение о том, что плотность гравитирующего тела растет с увеличением его массы.

Тот факт, что гравитирующая сфера из нерелятивистского вырожденного ферми-газа может находиться в равновесии при любом значении полной массы M, можно было усмотреть заранее из следующих качественных соображений. Полная кинетическая энергия частиц такого газа пропорциональна $N(N/V)^{2/3}$

(см. (57.6)), или, что то же, $M^{5/3}/R^2$, а гравитационная энергия газа в целом отрицательна и пропорциональна M^2/R. Сумма двух выражений такого типа может иметь минимум (как функция от R) при любом M, причем в точке минимума $R \propto M^{-1/3}$.

Подставляя (107.7) в (107.5) и вводя безразмерную переменную $\xi = r/R$, найдем, что функция $f(\xi)$ удовлетворяет уравнению

$$\frac{1}{\xi^2}\frac{d}{d\xi}\left(\xi^2\frac{df}{d\xi}\right) = -f^{3/2} \tag{107.9}$$

с граничными условиями $f'(0) = 0$; $f(1) = 0$. Это уравнение не может быть решено в аналитическом виде и должно интегрироваться численно. Укажем, что

$$f(0) = 178{,}2, \quad f'(1) = -132{,}4.$$

С помощью этих числовых значений легко определить значение постоянной MR^3. Умножив уравнение (107.1) на r^2dr и интегрируя от 0 до R, получим

$$GM = R^2\frac{d\varphi}{dr}\bigg|_{r=R} = -\frac{R^2}{m'}\frac{d\mu}{dr}\bigg|_{r=R} = -\frac{f'(1)}{m'\lambda^2R^3},$$

откуда

$$MR^3, 9\frac{\hbar^6}{G^3m_e^3m'^5} = 2{,}2\cdot 10^{13}\left(\frac{m_n}{m'}\right)^5 \odot \text{ км}^3, \tag{107.10}$$

где $\odot = 2\cdot 10^{33}$ г — масса Солнца. Наконец, для отношения центральной плотности $\rho(0)$ к средней плотности $\overline{\rho} = 3M/(4\pi R^3)$ легко найти

$$\frac{\rho(0)}{\overline{\rho}} = -\frac{f^{3/2}(0)}{3f'(1)} = 5{,}99. \tag{107.11}$$

На рис. 50 (кривая *1*) изображен график отношения $\rho(r)/\rho(0)$ как функции r/R[1]).

Перейдем к исследованию равновесия сферы, состоящей из вырожденного ультрарелятивистского электронного газа. Полная кинетическая энергия частиц такого газа пропорциональна $N(N/V)^{1/3}$ (см. (61.3)), или иначе $M^{4/3}/R$; гравитационная же энергия пропорциональна $-M^2/R$. Таким образом, обе эти

[1]) В предыдущем параграфе мы видели, что вещество можно рассматривать как нерелятивистский вырожденный электронный газ при плотностях $\rho \gg 20Z^2$ г/см^3. Если потребовать выполнения этого неравенства для средней плотности рассматриваемой сферы, то для ее массы получится условие

$$M \gg 5\cdot 10^{-3}Z\odot;$$

этим массам соответствуют радиусы, меньшие $5\cdot 10^4Z^{-1/3}$ км.

величины зависят от R одинаковым образом, и их сумма тоже будет иметь вид $\text{const} \cdot R^{-1}$. Отсюда следует, что тело вообще не сможет находиться в равновесии: если $\text{const} > 0$, то оно будет стремиться расширяться (до тех пор, пока газ не станет нерелятивистским); если же $\text{const} < 0$, то уменьшению полной энергии будет соответствовать стремление R к нулю, т. е. тело будет неограниченно сжиматься. Лишь в особом случае $\text{const} = 0$ тело может находиться в равновесии, причем в безразличном равновесии с произвольными размерами R.

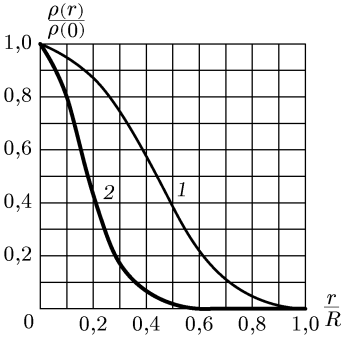


Рис. 50

Эти качественные соображения, разумеется, полностью подтверждаются точным количественным анализом. Химический потенциал рассматриваемого релятивистского газа связан с плотностью (см. (61.2)) соотношением

$$\mu = (3\pi^2)^{1/3}\hbar c\left(\frac{\rho}{m'}\right)^{1/3}. \tag{107.12}$$

Вместо уравнения (107.5) получаем теперь

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\mu}{dr}\right) = -\lambda\mu^3, \quad \lambda = \frac{4Gm'^2}{3\pi c^3\hbar^3}. \tag{107.13}$$

Имея в виду, что λ обладает теперь размерностью $\text{эрг}^{-2} \cdot \text{см}^{-2}$, находим, что химический потенциал как функция от r должен иметь вид

$$\mu(r) = \frac{1}{R\sqrt{\lambda}} f\left(\frac{r}{R}\right), \tag{107.14}$$

а распределение плотности

$$\rho(r) = \frac{\text{const}}{R^3} F\left(\frac{r}{R}\right).$$

Таким образом, средняя плотность будет теперь обратно пропорциональна R^3, а полная масса $\sim R^3\overline{\rho}$ оказывается не зависящей от размеров постоянной:

$$\overline{\rho} \sim \frac{1}{R^3}, \quad M = \text{const} \equiv M_0. \tag{107.15}$$

M_0 есть единственное значение массы, при котором возможно равновесие; при $M > M_0$ тело будет стремиться неограниченно сжиматься, а при $M < M_0$ оно будет расширяться.

Для точного вычисления «критической массы» M_0 необходимо произвести численное интегрирование уравнения

$$\frac{1}{\xi^2}\frac{d}{d\xi}\left(\xi^2\frac{df}{d\xi}\right) = -f^3, \quad f'(0) = 0, \quad f(1) = 0, \tag{107.16}$$

которому удовлетворяет функция $f(\xi)$ в (107.14). Теперь получается

$$f(0) = 6{,}897, \qquad f'(1) = -2{,}018.$$

Для полной массы находим

$$GM_0 = R^2\frac{d\varphi}{dr}\bigg|_{r=R} = -\frac{f'(1)}{m'\sqrt{\lambda}},$$

откуда

$$M_0 = \frac{3{,}1}{m'^2}\left(\frac{\hbar c}{G}\right)^{3/2} = 5{,}8\left(\frac{m_n}{m'}\right)^2 \odot . \tag{107.17}$$

Положив $m' = 2m_n$, получим $M_0 = 1{,}45\odot$. Наконец, отношение центральной плотности к средней оказывается равным

$$\frac{\rho(0)}{\overline{\rho}} = -\frac{f^3(0)}{3f'(1)}T{,}2.$$

На рис. 50 (кривая *2*) дан график $\rho(r)/\rho(0)$ в ультрарелятивистском случае как функции r/R [1]).

Полученные результаты о зависимости между массой и радиусом равновесного «холодного» сферического тела можно представить во всей области измерения R в виде единой кривой, определяющей зависимость $M = M(R)$. При больших R (и соответственно малых плотностях тела) электронный газ можно рассматривать как нерелятивистский, и функция $M(R)$ спадает по закону $M \propto R^{-3}$. При достаточно же малых R плотность настолько велика, что имеет место ультрарелятивистский случай, и функция $M(R)$ имеет почти постоянное (равное M_0) значение (строго говоря, $M(R) \to M_0$ при $R \to 0$). На рис. 51 изображена кривая $M = M(R)$, вычисленная с $m' = 2m_n$ [2]). Следует обратить внимание на то, что предельное значение $1{,}45\ \odot$ достигается лишь весьма постепенно; это связано с тем, что плотность

[1]) Формальная задача о равновесии гравитирующей газовой сферы со степенной зависимостью P от ρ была исследована Эмденом (*R. Emden*, 1907). Физическое заключение о существовании и величине (107.17) предельной массы было сделано С. Чандрасекхаром (*S. Chandrasekhar*, 1931) и Л. Д. Ландау (1932).

[2]) Построение промежуточной части кривой производится путем численного интегрирования уравнения (107.3) с точным релятивистским уравнением состояния вырожденного газа (см. задачу 3 к § 61).

быстро падает по мере удаления от центра тела; поэтому газ может быть уже ультрарелятивистским вблизи центра и в то же время нерелятивистским в значительной части объема тела. Отметим также, что начальная часть кривой (слишком малые R) не имеет реального физического смысла. Действительно, при достаточно малых радиусах плотность станет настолько большой, что в веществе начнут происходить ядерные реакции. При этом давление будет возрастать с увеличением плотности медленнее чем $\rho^{4/3}$, а при таком уравнении состояния никакое равновесие вообще невозможно [1]).

Наконец, эта кривая теряет смысл также и при слишком больших значениях R (и малых M); как уже было указано (см. примеч. на стр. 369), в этой области становится неприменимым использованное нами уравнение состояния вещества.

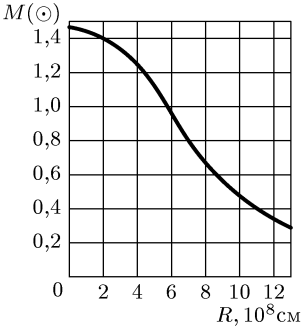


Рис. 51

В этой связи следует указать, что существует верхний предел размеров, которыми вообще может обладать «холодное» тело. Действительно, большим размерам тела соответствуют на кривой рис. 51 малые массы и малая плотность вещества. Но при достаточно малых плотностях вещество будет находиться в обычном «атомном» состоянии, и при интересующих нас низких температурах оно будет твердым. Размеры тела, построенного из такого вещества, будут, очевидно, уменьшаться при дальнейшем уменьшении его массы, а не увеличиваться, как на рис. 51. Истинная кривая $R = R(M)$ должна, следовательно, иметь при некотором значении M максимум.

Порядок величины максимального значения радиуса легко определить, заметив, что он должен соответствовать плотности, при которой становится существенным взаимодействие электронов с ядрами, т. е. при

$$\rho \sim \left(\frac{m_e e^2}{\hbar^2}\right)^3 m' Z^2$$

[1]) Если химический потенциал пропорционален некоторой степени плотности $\mu \propto \rho^n$ (и соответственно $P \propto \rho^{n+1}$), то внутренняя энергия тела пропорциональна $V\rho^{n+1}$, или иначе M^{n+1}/R^{3n}; гравитационная же энергия по-прежнему пропорциональна $-M^2/R$. Легко видеть, что при $n < 1/3$ сумма двух таких выражений, как функция от R, хотя и имеет экстремум, но этот экстремум является ее максимумом, а не минимумом.

(см. (106.1)). Комбинируя это соотношение с равенством (107.10), получим

$$R_{\max} \sim \frac{\hbar^2}{G^{1/2} e m_e m' Z^{1/3}} \sim 10^5 \frac{m_n}{m' Z^{1/3}} \text{ км}. \tag{107.18}$$

§ 108. Энергия гравитирующего тела

Гравитационная потенциальная энергия тела $E_{\text{гр}}$ определяется, как известно, интегралом

$$E_{\text{гр}} = \frac{1}{2} \int \rho\varphi \, dV, \tag{108.1}$$

взятым по всему объему тела. Нам, однако, будет удобнее исходить из другого представления этой величины, которое можно получить следующим образом. Представим себе, что тело постепенно «составляется» из вещества, «приносимого» из бесконечности. Пусть $M(r)$ есть масса вещества, заключенного внутри сферы радиуса r. Предположим, что масса $M(r)$ с некоторым определенным r уже принесена из бесконечности; тогда работа, необходимая для доставления дополнительной массы $dM(r)$, равна потенциальной энергии этой массы (распределенной в виде шарового слоя радиуса r и толщины dr) в поле массы $M(r)$, т. е.

$$-\frac{GM(r)}{r} \, dM(r).$$

Поэтому полная гравитационная энергия сферы радиуса R есть

$$E_{\text{гр}} = -G \int \frac{M(r)}{r} \, dM(r). \tag{108.2}$$

Продифференцировав условие равновесия (107.2), получим

$$v \frac{dP}{dr} + m' \frac{d\varphi}{dr} = 0$$

(дифференцирование должно производиться при постоянной температуре, $(\partial\mu/\partial P)_T = v$ — объем, отнесенный к одной частице). Производная $-d\varphi/dr$ есть сила тяготения, действующая на единицу массы на расстоянии r от центра; она равна $-GM(r)/r^2$. Вводя также плотность $\rho = m'/v$, получаем

$$\frac{1}{\rho} \frac{dP}{dr} = -\frac{GM(r)}{r^2}. \tag{108.3}$$

Выразив отсюда $GM(r)/r$ через dP/dr и написав $dM(r) = \rho(r) \cdot 4\pi r^2 dr$, представим выражение (108.2) в виде

$$E_{\text{гр}} = 4\pi \int_0^R r^3 \frac{dP}{dr} dr.$$

Интегрируя теперь по частям (и учитывая, что на границе тела $P(R) = 0$ и что $r^3 P \to 0$ при $r \to 0$), получим

$$E_{\text{гр}} = -12\pi \int_0^R Pr^2 dr = -3 \int P\, dV. \tag{108.4}$$

Таким образом, гравитационная энергия равновесного тела может быть выражена в виде интеграла от его давления по объему.

Применим эту формулу к рассмотренным в предыдущем параграфе телам из вырожденного ферми-газа. При этом произведем вычисления в общем виде, положив, что химический потенциал вещества пропорционален некоторой степени его плотности:

$$\mu = K\rho^{1/n}. \tag{108.5}$$

Имея в виду, что $d\mu = vdP = \dfrac{m'}{\rho} dP$, находим давление

$$P = \frac{K}{(n+1)m'} \rho^{1+1/n}. \tag{108.6}$$

В условии равновесия $(\mu/m') + \varphi = \text{const}$ постоянная в правой части равенства есть не что иное, как потенциал на границе тела, где μ обращается в нуль; этот потенциал равен $-GM/R$ ($M = M(R)$ — полная масса тела), так что можно написать:

$$\varphi = -\frac{\mu}{m'} - \frac{GM}{R}.$$

Подставляем это выражение в интеграл (108.1), определяющий гравитационную энергию, и, воспользовавшись формулами (108.5), (108.6), находим

$$E_{\text{гр}} = -\frac{1}{2m'} \int \mu\rho\, dV - \frac{GM}{2R} \int \rho\, dV = -\frac{n+1}{2} \int P\, dV - \frac{GM^2}{2R}.$$

Наконец, выразив интеграл в правой части равенства через $E_{\text{гр}}$, согласно (108.4), получим

$$E_{\text{гр}} = -\frac{3}{5-n} \frac{GM^2}{R}. \tag{108.7}$$

Таким образом, гравитационная энергия тела выражается простой формулой через его полную массу и радиус.

Аналогичную формулу можно получить и для внутренней энергии тела E. Внутренняя энергия, отнесенная к одной частице, равна $\mu - Pv$ (при равной нулю температуре и энтропии); поэтому энергия, отнесенная к единице объема, есть

$$\frac{1}{v}(\mu - Pv) = \frac{\rho\mu}{m'} - P = nP$$

(в последнем равенстве использованы формулы (108.5), (108.6)). Поэтому внутренняя энергия всего тела

$$E = n\int P\,dV = -\frac{n}{3}E_{\text{гр}} = \frac{n}{5-n}\frac{GM^2}{R}. \tag{108.8}$$

Наконец, полная энергия тела

$$E_{\text{полн}} = E + E_{\text{гр}} = -\frac{3-n}{5-n}\frac{GM^2}{R}. \tag{108.9}$$

Для нерелятивистского вырожденного газа имеем $n = 3/2$, так что [1])

$$E_{\text{гр}} = -\frac{6}{7}\frac{GM^2}{R}, \quad E = \frac{3}{7}\frac{GM^2}{R}, \quad E_{\text{полн}} = -\frac{3}{7}\frac{GM^2}{R}. \tag{108.10}$$

В ультрарелятивистском же случае имеем $n = 3$, так что

$$E_{\text{гр}} - E = -\frac{3}{2}\frac{GM^2}{R}, \quad E_{\text{полн}} = 0. \tag{108.11}$$

Полная энергия равна в этом случае нулю в соответствии с изложенными в предыдущем параграфе качественными соображениями о равновесии такого тела [2]).

§ 109. Равновесие нейтронной сферы

Для тела с большой массой существуют две возможности равновесного состояния. Одна из них соответствует электронно-ядерному состоянию вещества, как это предполагалось при численных оценках в § 107. Другая же соответствует нейтронно-

[1]) Заметим, что в этом случае $2E = -E_{\text{гр}}$ в соответствии с известной из механики теоремой вириала, примененной к системе частиц, взаимодействующих по закону Ньютона (см. I, § 10).

[2]) Напомним, во избежание недоразумений, что релятивистская внутренняя энергия E (а с нею и $E_{\text{полн}}$ в (108.11)) включает в себя также и энергию покоя частиц (создающих давление P). Если же определить $E_{\text{полн}}$ как «энергию связи» тела (отсчитываемую от энергии вещества, рассеянного по пространству), то энергия покоя частиц должна быть вычтена из нее.

му состоянию вещества, в котором почти все электроны захвачены протонами и вещество можно рассматривать как нейтронный газ. При достаточно больших массах тела вторая возможность во всяком случае должна стать термодинамически более выгодной, чем первая (*W. Baade, F. Zwicky*, 1934). Хотя превращение ядер и электронов в свободные нейтроны и связано со значительной затратой энергии, но при достаточно большой полной массе тела эта затрата будет с избытком компенсирована освобождением гравитационной энергии, связанным с уменьшением размеров и увеличением плотности тела.

Прежде всего исследуем вопрос о том, при каких условиях нейтронное состояние тела вообще может соответствовать какому бы то ни было термодинамическому равновесию (хотя бы и метастабильному). Для этого исходим из условия равновесия $\mu + m_n\varphi = \text{const}$, где μ — химический потенциал (термодинамический потенциал, отнесенный к одному нейтрону), m_n — масса нейтрона, φ — гравитационный потенциал.

Поскольку на границе тела давление должно быть равно нулю, ясно, что в некотором внешнем слое вещество будет иметь небольшие давление и плотность и, следовательно, будет находиться в электронно-ядерном состоянии. Хотя толщина такой «оболочки» и может оказаться сравнимой с радиусом внутреннего плотного нейтронного «ядра», тем не менее благодаря значительно меньшей плотности этого слоя его полную массу можно считать малой по сравнению с массой ядра[1]).

Сравним значения $\mu + m_n\varphi$ в двух местах: в плотном ядре вблизи его границы и вблизи внешней границы оболочки. Гравитационный потенциал в этих точках можно считать равным $-GM/R$ и $-GM/R'$, где R и R' — радиусы ядра и оболочки, а M — масса ядра, совпадающая в нашем приближении с полной массой тела. Что касается химического потенциала, то он в обоих случаях определяется в основном внутренней энергией (энергией связи) соответствующих частиц, большой по сравнению с их тепловой энергией. Поэтому разность обоих химических потенциалов можно положить равной просто разности приходящейся на единицу атомного веса энергии покоя нейтрального атома (т. е. ядра и Z электронов) и энергии покоя нейтрона; обозначим эту величину через Δ. Таким образом, приравнивая значения $\mu + m_n\varphi$ в двух рассматриваемых местах, получим

$$m_n MG\left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R'}\right) = \Delta.$$

[1]) Разумеется, никакой резкой границы между «ядром» и «оболочкой» нет, и переход между ними совершается непрерывным образом.

Отсюда видно, что, каким бы ни был радиус R', масса и радиус нейтронного ядра должны удовлетворять неравенству

$$\frac{m_n MG}{R} > \Delta. \tag{109.1}$$

С другой стороны, применив результаты § 107 к сферическому телу, состоящему из вырожденного (нерелятивистского) нейтронного газа, мы найдем, что M и R связаны друг с другом соотношением

$$MR^3, 9\frac{\hbar^6}{G^3 m_n^8} = 3{,}6 \cdot 10^3 \odot \text{ км}^3 \tag{109.2}$$

(формула (107.10), в которой надо заменить m_e и m' на m_n). Выразив отсюда M через R и подставив в (109.1), получим неравенство для M. Численно оно дает

$$M >\sim 0{,}2 \odot .$$

Так, взяв значение Δ для кислорода, получим $M > 0{,}17\odot$, для железа $M > 0{,}18\odot$. Таким массам соответствуют радиусы $R < 26$ км [1]).

Полученное неравенство определяет нижний предел масс, за которым нейтронное состояние тела вообще не может быть устойчивым. Однако оно еще не обеспечивает полной устойчивости состояния, которое может оказаться метастабильным. Для определения границы метастабильности надо сравнить полные энергии тела в обоих состояниях: нейтронном и электронно-ядерном. С одной стороны, переход всей массы M из электронно-ядерного состояния в нейтронное требует затраты энергии

$$\frac{M}{m_n}\Delta$$

для компенсации энергии связи ядер. С другой стороны, при этом произойдет освобождение энергии за счет сжатия тела; согласно формуле (108.10) этот выигрыш в энергии равен

$$\frac{3GM^2}{7}\left(\frac{1}{R_n} - \frac{1}{R_e}\right),$$

где R_n — радиус тела в нейтронном состоянии, определяемый формулой (109.2), а R_e — радиус тела в электронно-ядерном состоянии, определяемый формулой (107.10). Поскольку $R_e \gg R_n$,

[1]) Подчеркнем, что численным оценкам в этом параграфе, основанным на простых предположениях о структуре тела, не следует придавать слишком буквальный астрофизический смысл.

то величиной $1/R_e$ можно пренебречь, и мы получаем следующее условие, обеспечивающее полную устойчивость нейтронного состояния тела (индекс у R_n опускаем):

$$\frac{3GMm_n}{7R} > \Delta. \tag{109.3}$$

Сравнивая это условие с условием (109.1) и учитывая (109.2), мы видим, что определяемый неравенством (109.3) нижний предел массы в $(7/3)^{3/4} = 1,89$ раз выше, чем получающийся из (109.2). Численно граница метастабильности нейтронного состояния лежит, таким образом, при массе

$$M \approx 1/3\odot$$

(и радиусе $R \approx 22$ км) [1].

Перейдем к вопросу о верхнем пределе значений массы, при которых нейтронное тело может находиться в равновесии. Если бы мы применили результаты § 107 (формулу (107.17) с m_n вместо m'), то мы получили бы для этого предела значение $6\odot$. В действительности, однако, эти результаты неприменимы к данному случаю по следующей причине. В релятивистском нейтронном газе кинетическая энергия частиц порядка величины (или больше) энергии покоя [2], а гравитационный потенциал $\varphi \sim c^2$. Ввиду этого становится незаконным применение ньютоновской теории тяготения, и вычисления должны производиться на основе общей теории относительности. При этом, как мы увидим ниже, оказывается, что ультрарелятивистский случай вообще не достигается; поэтому вычисления должны производиться с помощью точного уравнения состояния вырожденного ферми-газа (см. задачу 3 к § 61).

Вычисления производятся путем численного интегрирования уравнений центрально-симметрического статического гравитационного поля и приводят к следующим результатам [3].

Предельное значение массы равновесного нейтронного шара оказывается равным всего $M_{\max} = 0,76\odot$, причем это значение достигается уже при конечном (равном $R_{\min}$=9,4 км) его радиусе; на рис. 52 изображен график получающейся зависимости

[1] Средняя плотность тела при этом равна $1,4 \cdot 10^{13}$ г/см^3, так что нейтронный газ действительно еще можно считать нерелятивистским, и использование применяемых нами формул еще законно.

[2] В электронном же релятивистском газе кинетическая энергия частиц сравнима с энергией покоя электронов, но все еще мала по сравнению с энергией покоя ядер, составляющих основную массу вещества.

[3] За подробностями вычислений отсылаем к оригинальной статье: *Oppenheimer J. R., Volkoff G. M.*//Phys. Rev.— 1939.— V. 55.— P. 374.

массы M от радиуса R. Устойчивые нейтронные сферы большей массы или меньшего радиуса, таким образом, не могут существовать. Следует указать, что под массой M мы понимаем здесь произведение $M = Nm_n$, где N — полное число частиц (нейтронов) в сфере. Эта величина не совпадает с гравитационной массой тела $M_{\text{гр}}$, определяющей создаваемое им в окружающем пространстве гравитационное поле. Благодаря «гравитационному масс-дефекту» в устойчивых состояниях всегда $M_{\text{гр}} < M$ (в частности, при $R = R_{\min}$ $M_{\text{гр}} = 0{,}95M$)[1]).

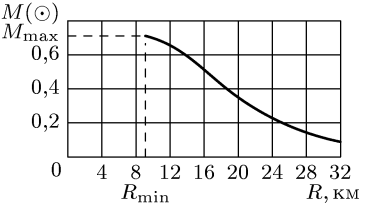


Рис. 52

Что касается вопроса о поведении сферического тела с массой, превышающей $M_{\max}$, то заранее ясно, что оно должно стремиться неограниченно сжиматься. Исследование характера такого неудержимого *гравитационного коллапса* изложено в другом томе этого курса (см. II, § 102–104).

Следует отметить, что принципиальная возможность гравитационного коллапса, неизбежного (для рассматриваемой модели сферического тела) при $M > M_{\max}$, не ограничена в действительности большими массами. «Коллапсирующее» состояние существует для любой массы, но при $M < M_{\max}$ оно отделено от статического равновесного состояния очень высоким энергетическим барьером[2]).

[1]) Точка $R = R_{\min}$ на рис. 52 есть в действительности точка максимума кривой $M = M(R)$. Эта кривая продолжается за точку максимума в виде закручивающейся спирали, асимптотически приближающейся к определенному центру. Параметром, монотонно возрастающим вдоль всей кривой, является плотность в центре сферы, стремящаяся к бесконечности для сферы, соответствующей предельной точке спирали (*Н. А. Дмитриев, С. А. Холин*, 1963). Вся часть кривой при $R < R_{\min}$, однако, не соответствует устойчивому состоянию сферы.

Изложение соответствующего исследования — см.: *Дмитриев Н. А., Холин С. Л.*//Вопросы космогонии.— 1963.— Т. 9; *Гаррисон Б. К., Торн К. С., Вакано М., Уилер Дж. А.* Теория гравитации и гравитационный коллапс.— М.: Мир, 1967 (University of Chicago Press, 1955).

[2]) См. Зельдович Я. Б.//ЖЭТФ.— 1962.— Т. 42.—С. 641.

ГЛАВА XII

ФЛУКТУАЦИИ

§ 110. Распределение Гаусса

Уже много раз подчеркивалось, что физические величины, характеризующие равновесное макроскопическое тело, практически всегда с очень большой точностью равны своим средним значениям. Однако, как ни малы отклонения от средних значений, они все же происходят (величины, как говорят, *флуктуируют*), и возникает вопрос о нахождении распределения вероятностей этих отклонений.

Рассмотрим какую-либо замкнутую систему, и пусть x есть некоторая физическая величина, характеризующая систему в целом или какую-либо ее часть (в первом случае это, конечно, не должна быть величина, остающаяся для замкнутой системы строго постоянной, как, например, ее энергия). В дальнейшем будет удобно полагать, что среднее значение $\overline{x}$ уже вычтено из x, так что везде ниже предполагается, что $\overline{x} = 0$.

Изложенные в § 7 рассуждения показали, что если рассматривать формальным образом энтропию системы как функцию от точных значений энергий подсистем, то функция e^S будет давать распределение вероятностей для этих энергий (формула (7.17)). Легко, однако, заметить, что в этих рассуждениях не были использованы какие-либо специфические свойства энергии. Поэтому такие же рассуждения приведут к результату, что вероятность величине x иметь значение в интервале между x и $x+dx$ пропорциональна $e^{S(x)}$, где $S(x)$ — энтропия, формально рассматриваемая как функция точного значения x. Обозначив вероятность через $w(x)dx$, имеем [1])

$$w(x) = \text{const} \cdot e^{S(x)}. \tag{110.1}$$

Прежде чем приступить к исследованию этой формулы, остановимся на вопросе о пределах ее применимости. Все рассуждения, которые привели к формуле (110.1), неявно подразу-

[1]) Эта формула была впервые применена к исследованию флуктуаций А. Эйнштейном (1907).

мевают классичность поведения величины x[1]). Поэтому надо найти условие, допускающее пренебрежение квантовыми эффектами.

Как известно из квантовой механики, между квантовыми неопределенностями энергии и какой-либо величины x имеет место соотношение

$$\Delta E \Delta x \sim \hbar \dot{x},$$

где $\dot{x}$ — классическая скорость изменения величины x (см. III, § 16).

Пусть τ — время, характеризующее скорость изменения интересующей нас величины x, которая имеет неравновесное значение[2]); тогда $\dot{x} \sim x/\tau$, так что

$$\Delta E \Delta x \sim \frac{\hbar x}{\tau}.$$

Ясно, что говорить об определенном значении величины x можно лишь при условии малости ее квантовой неопределенности: $\Delta x \ll x$, откуда

$$\Delta E \gg \frac{\hbar}{\tau}.$$

Таким образом, квантовая неопределенность энергии должна быть велика по сравнению с $\hbar/\tau$. Энтропия же системы будет при этом иметь неопределенность

$$\Delta S \gg \frac{\hbar}{\tau T}.$$

Для того чтобы формула (110.1) имела реальный смысл, необходимо, очевидно, чтобы неточность энтропии была мала по сравнению с единицей:

$$T \gg \frac{\hbar}{\tau}, \qquad \tau \gg \frac{\hbar}{T}. \tag{110.2}$$

Это и есть искомое условие. При слишком низких температурах или при слишком быстром изменении величины x (слишком малом τ) флуктуации нельзя рассматривать термодинамически, и на первый план выступают чисто квантовые флуктуации.

---

[1]) Это не означает, конечно, что вся система должна быть классической. Другие (помимо x) относящиеся к ней величины могут иметь квантовый характер.

[2]) Время τ может не совпадать со временем релаксации для установления равновесия по величине x, а быть меньше него, если величина x приближается к $\overline{x}$, испытывая в то же время колебания. Так, если речь идет об изменении давления в небольшом участке тела (с линейными размерами $\sim a$), то τ будет порядка величины периода звуковых колебаний с длиной волны $\lambda \sim a$, т. е. $\tau \sim a/c$, где c — скорость звука.

Вернемся к формуле (110.1). Энтропия S имеет максимум при $x = \overline{x} = 0$. Поэтому

$$\left.\frac{\partial S}{\partial x}\right|_{x=0} = 0, \quad \left.\frac{\partial^2 S}{\partial x^2}\right|_{x=0} < 0.$$

Величина x при флуктуациях очень мала. Разлагая $S(x)$ в ряд по степеням x и ограничиваясь членом второго порядка, получим

$$S(x) = S(0) - \frac{\beta}{2}x^2, \tag{110.3}$$

где β — положительная постоянная. Подставляя в (110.1), получим распределение вероятностей в виде

$$w(x)dx = A\exp\Big(-\frac{\beta}{2}x^2\Big)dx.$$

Нормировочная постоянная A определяется условием $\int w(x)dx = 1$; хотя выражение для $w(x)$ относится к малым x, но ввиду быстрого убывания подынтегральной функции с увеличением $|x|$ область интегрирования можно распространить на все значения от $-\infty$ до $+\infty$. Произведя интегрирование, получим $A = \sqrt{\beta/2\pi}$.

Таким образом, распределение вероятностей для различных значений флуктуации x определяется формулой

$$w(x)dx = \sqrt{\frac{\beta}{2\pi}}\exp\Big(-\frac{\beta}{2}x^2\Big)dx. \tag{110.4}$$

Распределение такого вида называется *распределением Гаусса*. Оно имеет максимум при $x = 0$ и быстро спадает с увеличением $|x|$ симметрично в обе стороны.

Средний квадрат флуктуации равен

$$\langle x^2\rangle = \int\limits_{-\infty}^{\infty} x^2 w(x)dx = \frac{1}{\beta}. \tag{110.5}$$

Поэтому распределение Гаусса можно написать в виде

$$w(x)dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi\langle x^2\rangle}}\exp\Big(-\frac{x^2}{2\langle x^2\rangle}\Big)dx. \tag{110.6}$$

Как и следовало, $w(x)$ имеет тем более острый максимум, чем меньше $\langle x^2\rangle$.

Отметим, что по известному $\langle x^2\rangle$ можно найти аналогичную величину для любой функции $\varphi()$. Ввиду малости x имеем[1]):

$$\langle(\Delta\varphi)^2\rangle = \left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2_{x=0}\langle x^2\rangle. \tag{110.7}$$

§ 111. Распределение Гаусса для нескольких величин

В предыдущем параграфе мы рассматривали вероятность отклонения какой-либо одной термодинамической величины от ее среднего значения, не интересуясь при этом значениями других величин, т. е. считая значения последних произвольными[2]). Аналогичным образом можно определить вероятность одновременного отклонения ряда термодинамических величин от своих средних значений; эти отклонения мы обозначим через $x_1, x_2, \ldots$ $\ldots, x_n$.

Вводим энтропию $S(x_1, \ldots, x_n)$ как функцию рассматриваемых величин и пишем распределение вероятностей в виде $w\,dx_1 \ldots dx_n$ с w из (110.1). Разлагаем S по степеням x_i; с точностью до членов второго порядка разность $S - S_0$ представится в виде существенно отрицательной квадратичной формы

$$S - S_0 = -\frac{1}{2}\sum_{i,k=1}^{n}\beta_{ik}x_i x_k$$

(очевидно, что $\beta_{ik} = \beta_{ki}$). Ниже в этом параграфе мы будем опускать знаки суммирования и по дважды повторяющимся индексам везде подразумеваем суммирование (по всем значениям от 1 до n). Таким образом, пишем:

$$S - S_0 = -(1/2)\beta_{ik}x_i x_k. \tag{111.1}$$

Подставляя это выражение в (110.1), находим для искомого распределения вероятностей формулу

$$w = A\exp[(-1/2)\beta_{ik}x_i x_k]. \tag{111.2}$$

Постоянная A определяется следующим условием нормировки $\int w\,dx_1 \ldots dx_n = 1$, в котором (по той же причине, что и в § 110) интегрирование по всем x_i можно производить в пределах

[1]) Подразумевается, конечно, что функция $\varphi(x)$ мало меняется на значениях $x \sim \langle x^2\rangle^{1/2}$ и что производная $d\varphi/dx$ отлична от нуля при $x = 0$.

[2]) Это значит, что функция $S(x)$, которой мы пользовались в § 110, представляла собой наибольшее значение, которое энтропия может принять при заданном неравновесном значении x.

от $-\infty$ до ∞. Для вычисления этого интеграла поступим следующим образом. Произведем над величинами x_i линейное преобразование

$$x_i = a_{ik}x'_k, \tag{111.3}$$

которое превращает квадратичную форму $\beta_{ik}x_ix_k$ в сумму квадратов $x_i'^2$. Для того чтобы было

$$\beta_{ik}x_ix_k = x_i'^2 \equiv x'_ix'_k\delta_{ik},$$

надо, чтобы коэффициенты преобразования удовлетворяли соотношениям

$$\beta_{ik}a_{il}a_{km} = \delta_{lm}. \tag{111.4}$$

Определитель матрицы величин, стоящих в левой части этого равенства, равен произведению определителя $\beta = |\beta_{ik}|$ и двух определителей $a = |a_{ik}|$. Определитель же $|\delta_{ik}| = 1$. Поэтому из написанного соотношения следует, что

$$\beta a^2 = 1. \tag{111.5}$$

Якобиан линейного преобразования от переменных x_i к переменным x'_i есть постоянная величина — определитель a. Поэтому после проведения преобразования нормировочный интеграл распадается на произведение n одинаковых интегралов и с учетом (111.5) получим

$$Aa\left[\int\limits_{-\infty}^{\infty}\exp\Big(-\frac{1}{2}x'^2\Big)dx'\right]^n = \frac{A}{\sqrt{\beta}(2\pi)^{n/2}} = 1.$$

Таким образом, находим окончательно распределение Гаусса для нескольких величин в виде

$$w = \frac{\sqrt{\beta}}{(2\pi)^{n/2}}\exp\Big(-\frac{1}{2}\beta_{ik}x_ix_k\Big). \tag{111.6}$$

Введем величины

$$X_i = -\partial S/\partial x_i = \beta_{ik}x_k, \tag{111.7}$$

которые назовем *термодинамически взаимными* с величинами x_i [1]). Определим средние значения произведений x_iX_k:

$$\langle x_iX_k\rangle = \frac{\sqrt{\beta}}{(2\pi)^{n/2}}\int\cdots\int x_i\beta_{kl}x_l\exp\Big(-\frac{1}{2}\beta_{ik}x_ix_k\Big)dx_1\ldots dx_n.$$

[1]) Отметим, что при линейной зависимости (111.7) эта взаимность обоюдная: если та же энтропия S выражена через величины X_i, то

$$x_i = -\partial S/\partial X_i. \tag{111.7а}$$

Действительно, используя (111.7), имеем

$$dS = -X_k dx_k = -\beta_{ki}x_i dx_k = -x_i d(\beta_{ik}x_k) = -x_i dX_i.$$

Для вычисления интеграла допустим на минуту, что средние значения $\overline{x}$, равны не нулю, а некоторым конечным x_{i0}. Тогда в (111.6) надо писать $x_i - x_{i0}$ вместо x_i и, согласно определению средних значений, получим

$$\overline{x}_i = \frac{\sqrt{\beta}}{(2\pi)^{n/2}} \int\cdots\int x_i \exp\Big[-\frac{1}{2}\beta_{ik}(x_i - x_{i0})(x_k - x_{k0})\Big]\, dx_1 \ldots dx_n = x_{i0}.$$

Дифференцируя это равенство по x_{k0} и полагая затем снова все x_{i0} равными нулю, получим справа δ_{ik}, а слева — как раз нужный нам интеграл.

Таким образом, находим

$$\langle x_i X_k \rangle = \delta_{ik}. \tag{111.8}$$

Подставив сюда (111.7), получим: $\beta_{kl}\langle x_l x_i\rangle = \delta_{ik}$, откуда

$$\langle x_i x_k \rangle = \beta_{ik}^{-1}, \tag{111.9}$$

где β_{ik}^{-1} — элемент матрицы, обратной матрице β_{ik}.

Наконец, определим еще $\langle X_i X_k\rangle$. Согласно (111.7), (111.8) имеем $\langle X_i X_k\rangle = \beta_{il}\langle x_l X_k\rangle = \beta_{il}\delta_{lk}$, т. е.

$$\langle X_i X_k \rangle = \beta_{ik}. \tag{111.10}$$

Легко определить также средний квадрат флуктуации любой функции $\varphi(x_1, \ldots, x_n)$. Поскольку отклонения от средних значений малы, то $\Delta\varphi = (\partial\varphi/\partial x_i)\Delta x_i$, где под $\partial\varphi/\partial x_i$ понимаются значения производных при $x_1 = x_2 = \ldots = 0$. Отсюда

$$\langle(\Delta\varphi)^2\rangle = \frac{\partial\varphi}{\partial x_i}\frac{\partial\varphi}{\partial x_k}\langle x_i x_k\rangle = \frac{\partial\varphi}{\partial x_i}\frac{\partial\varphi}{\partial x_k}\beta_{ik}^{-1}. \tag{111.11}$$

Если флуктуации каких-либо двух величин x_i (назовем их x_1 и x_2) статистически независимы, то среднее значение $\langle x_1 x_2\rangle$ равно произведению средних значений $\overline{x}_1$ и $\overline{x}_2$, и поскольку каждое из последних равно нулю, то обращается в нуль и $\langle x_1 x_2\rangle$; по (111.9) это означает, что $\beta_{12}^{-1} = 0$. Легко видеть, что при гауссовом распределении вероятностей справедлива и обратная теорема: если $\langle x_1 x_2\rangle = 0$ (т. е. $\beta_{12}^{-1} = 0$), то флуктуации величин x_1 и x_2 статистически независимы.

Действительно, распределение вероятностей w_{12} для величин x_1 и x_2 получается интегрированием распределения (111.6) по всем остальным x_i; при этом получится выражение вида

$$w_{12} = \text{const}\cdot\exp\Big\{-\frac{1}{2}\beta'_{11}x_1^2 - \beta'_{12}x_1x_2 - \frac{1}{2}\beta'_{22}x_2^2\Big\}$$

(в котором коэффициенты β'_{ik}, вообще говоря, отличны от соответствующих компонент β_{ik}). Применив к этому распределению формулу (111.9), найдем, что $\langle x_1 x_2\rangle = \beta'^{-1}_{12}$. Если $\langle x_1 x_2\rangle =$

0, то $\beta'^{-1}_{12} = 0$. Но для матрицы второго ранга обращение в нуль компоненты β'^{-1}_{12} обратной матрицы означает равенство нулю также компоненты β'_{12} прямой матрицы [1]). В результате w_{12} распадается на произведение двух независимых гауссовых распределений для величин x_1 и x_2, что и означает их статистическую независимость.

З а д а ч а

Определить среднее значение $\langle\exp(\alpha_i x_i)\rangle$, где α_i — постоянные, а x_i — флуктуирующие величины, подчиняющиеся гауссовому распределению (111.2).

Р е ш е н и е. Требуется вычислить интеграл

$$\langle\exp(\alpha_i x_i)\rangle = A\int \exp\left(\alpha_i x_i - \frac{1}{2}\beta_{ik}x_i x_k\right)dx_1\ldots dx_n.$$

Преобразованием (111.3) показатель подынтегральной экспоненты приводится к виду

$$\alpha_i x_i - \frac{1}{2}\beta_{ik}x_i x_k = \alpha_i a_{ik}x'_k - \frac{1}{2}x'^{\,2}_k = -\frac{1}{2}(x'_k - \alpha_i a_{ik})^2 + \frac{1}{2}\alpha_i a_{ik}\alpha_l a_{lk},$$

после чего интегрирование дает

$$\langle\exp(\alpha_i x_i)\rangle = \exp\left(\frac{1}{2}\alpha_i\alpha_l a_{ik}a_{lk}\right).$$

Согласно (111.4) имеем $a_{ik} = a^{-1}_{km}\beta^{-1}_{mi}$ и затем $a_{ik}a_{lk} = \beta^{-1}_{li}$. Таким образом, с учетом (111.9) имеем окончательно

$$\langle\exp(\alpha_i x_i)\rangle = \exp\left\{\frac{1}{2}\alpha_i\alpha_k\langle x_i x_k\rangle\right\}.$$

§ 112. Флуктуации основных термодинамических величин

Займемся теперь вычислением средних квадратов флуктуаций основных термодинамических величин, относящихся к выделенной в теле какой-либо малой его части. Эта малая часть должна, разумеется, содержать еще достаточно много частиц. Однако при очень низких температурах это условие может оказаться более слабым, чем условие (110.2), обеспечивающее предполагаемое отсутствие квантовых флуктуаций; в этом случае минимальные допустимые размеры участков тела будут определяться именно последним условием [2]). Во избежание недоразумений следует подчеркнуть, что вопрос о степени существенности

[1]) Для матрицы второго ранга имеем: $\beta^{-1}_{12} = \beta_{12}/(\beta^2_{12} - \beta_{11}\beta_{22})$.

[2]) Так, для флуктуаций давления условие $\tau \gg \hbar/T$ с $\tau \sim a/c$ (см. примеч. на с. 381) дает: $a \gg \hbar c/T$.

квантовых флуктуаций не имеет никакого отношения к вопросу о влиянии квантовых эффектов на термодинамические величины (уравнение состояния) вещества; флуктуации могут быть классическими, и в то же время уравнение состояния тела может определяться квантовомеханическими формулами.

Для таких величин, как энергия, объем и т. п., имеющих наряду с термодинамическим и чисто механический смысл, понятие флуктуаций само собой очевидно. Оно нуждается, однако, в уточнении для таких величин, как энтропия и температура, определение которых неизбежно связано с рассмотрением тела в течение конечных интервалов времени. Пусть, например, $S(E,V)$ есть равновесная энтропия тела как функция его (средних) энергии и объема. Мы будем понимать под флуктуацией энтропии изменение функции $S(E,V)$, рассматриваемой формально как функция от точных (флуктуирующих) значений энергии и объема.

Как мы видели в предыдущих параграфах, вероятность w флуктуации пропорциональна $\exp S_{\text{п}}$, где $S_{\text{п}}$ — полная энтропия замкнутой системы, т. е. всего тела в целом. С тем же успехом можно написать, что

$$w \infty \exp \Delta S_{\text{п}},$$

где $\Delta S_{\text{п}}$ — изменение энтропии при флуктуации. Согласно формуле (20.8) имеем: $\Delta S_{\text{п}} = -R_{\min}/T_0$, где $R_{\min}$ — минимальная работа, необходимая для того, чтобы обратимым образом произвести заданное изменение термодинамических величин данной малой части тела (по отношению к которой остальные части тела играют роль среды). Таким образом,

$$w \infty \exp\Big(-\frac{R_{\min}}{T_0}\Big). \tag{112.1}$$

Подставим сюда для $R_{\min}$ выражение

$$R_{\min} = \Delta E - T_0 \Delta S + P_0 \Delta V,$$

где ΔE, ΔS, ΔV — изменения энергии, энтропии и объема данной малой части тела при флуктуации, а T_0 и P_0 — температура и давление среды, т. е. равновесные (средние) значения температуры и давления тела. Ниже мы будем опускать индексы нуль у всех величин, стоящих в качестве коэффициентов перед флуктуациями; везде подразумеваются их равновесные значения. Таким образом, имеем

$$w \infty \exp\Big(-\frac{\Delta E - T\,\Delta S + P\Delta V}{T}\Big). \tag{112.2}$$

Заметим, что в таком виде эта формула применима к любым флуктуациям — как небольшим, так и значительным; под зна-

чительными здесь подразумеваются такие флуктуации, при которых, например, ΔE сравнимо с энергией самóй малой части тела, но, конечно, по-прежнему мало по сравнению с энергией тела в целом. В применении к малым флуктуациям (какими они, вообще говоря, являются) формула (112.2) дает следующее.

Разлагая ΔE в ряд, получим (ср. § 21)

$$\Delta E - T\,\Delta S + P\,\Delta V = \frac{1}{2}\Big[\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}(\Delta S)^2 + 2\frac{\partial^2 E}{\partial S\,\partial V}\Delta S\,\Delta V + \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}(\Delta V)^2\Big].$$

Как легко убедиться, это выражение можно записать в виде

$$\frac{1}{2}\Big[\Delta S \Delta\Big(\frac{\partial E}{\partial S}\Big)_V + \Delta V \Delta\Big(\frac{\partial E}{\partial V}\Big)_S\Big] = \frac{1}{2}(\Delta S\,\Delta T - \Delta P\,\Delta V).$$

Таким образом, получаем вероятность (112.2) флуктуации в виде

$$w \infty \exp\frac{\Delta P\,\Delta G - \Delta T\,\Delta S}{2T}. \tag{112.3}$$

Из этой общей формулы можно найти флуктуации различных термодинамических величин. Выберем сначала в качестве независимых переменных V и T. Тогда

$$\Delta S = \Big(\frac{\partial S}{\partial T}\Big)_V \Delta T + \Big(\frac{\partial S}{\partial V}\Big)_T \Delta V = \frac{C_v}{T}\Delta T + \Big(\frac{\partial P}{\partial T}\Big)_T \Delta V,$$

$$\Delta P = \Big(\frac{\partial P}{\partial T}\Big)_V \Delta T + \Big(\frac{\partial P}{\partial V}\Big)_T \Delta V$$

(см. (16.3)). Подставляя эти выражения в показатель формулы (112.3), найдем, что члены с $\Delta V\,\Delta T$ сокращаются, и остается

$$w \infty \exp\Big[-\frac{C_v}{2T^2}(\Delta T)^2 + \frac{1}{2T}\Big(\frac{\partial P}{\partial V}\Big)_T (\Delta V)^2\Big]. \tag{112.4}$$

Это выражение распадается на два множителя, зависящих только от ΔT или ΔV. Другими словами, флуктуации температуры и объема статистически независимы, а потому

$$\langle \Delta T\,\Delta V\rangle = 0. \tag{112.5}$$

Сравнивая поочередно каждый из двух множителей, на которые распадается (112.4), с общей формулой (110.6) распределения Гаусса, найдем следующие выражения для средних квадратов флуктуаций температуры и объема[1]):

$$\langle (\Delta T)^2\rangle = \frac{T^2}{C_v}, \tag{112.6}$$

$$\langle (\Delta V)^2\rangle = -T\Big(\frac{\partial V}{\partial P}\Big)_T. \tag{112.7}$$

[1]) Если T измеряется в градусах, то $\langle (\Delta T)^2\rangle = kT^2/C_v$.

Положительность этих величин обеспечивается термодинамическими неравенствами $C_v > 0$ и $(\partial P/\partial V)_T < 0$.

Выберем теперь в качестве независимых переменных в (112.3) P и S. Тогда

$$\Delta V = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S \Delta P + \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \Delta S,$$

$$\Delta T = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P \Delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \Delta P = \frac{T}{C_p}\Delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \Delta P.$$

Но согласно формуле $dW = T\,dS + V\,dP$ имеем

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P = \frac{\partial^2 W}{\partial P\,\partial S} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S,$$

и поэтому

$$\Delta V = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S \Delta P + \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \Delta S.$$

Подставляя ΔV и ΔT в (112.3), находим

$$w \infty \exp\left[\frac{1}{2T}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S (\Delta P)^2 - \frac{1}{2C_p}(\Delta S)^2\right]. \tag{112.8}$$

Как и (112.4), это выражение распадается на множители, зависящие соответственно от ΔP и ΔS. Другими словами, флуктуации энтропии и давления статистически независимы [1]), и потому

$$\langle \Delta S \Delta P \rangle = 0. \tag{112.9}$$

Для средних квадратов флуктуаций энтропии и давления находим

$$\langle (\Delta S)^2 \rangle = C_p, \tag{112.10}$$

$$\langle (\Delta P)^2 \rangle = -T\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S. \tag{112.11}$$

Из полученных формул видно, что средние квадраты флуктуаций аддитивных термодинамических величин — объема и энтропии — пропорциональны размерам (объему) тех частей тела, к которым они относятся. Соответственно средняя квадратичная флуктуация этих величин пропорциональна квадратному корню из объема, а относительная флуктуация — обратно пропорциональна этому корню; это находится в соответствии с

[1]) Статистическая независимость пар величин T, V и S, P очевидна заранее из следующих соображений. Если выбрать в качестве величин x_i (в формулах § 111) $x_1 = \Delta S$, $x_2 = \Delta V$, то соответствующими им X_i будут (см. § 22): $X_1 = \Delta T/T$, $X_2 = -\Delta P/T$. Но $\langle x_i X_k \rangle = 0$ при $i \neq k$ (согласно общей формуле (111.8)), откуда и следуют (112.5) и (112.9).

общими утверждениями, сделанными в § 2 (формула (2.5)). Для таких же величин, как температура и давление, обратно пропорциональны корню из объема уже сами их средние квадратичные флуктуации.

Формула (112.7) определяет флуктуацию объема некоторой части тела, содержащей определенное число N частиц. Деля обе части равенства на N^2, находим флуктуацию объема приходящегося на одну частицу:

$$\langle[\Delta(V/N)]^2\rangle = -T/N^2(\partial V/\partial P)_T. \tag{112.12}$$

Эта величина, очевидно, не может зависеть от того, рассматриваем ли мы флуктуацию в постоянном объеме или для постоянного числа частиц. Поэтому из (112.12) можно найти флуктуацию числа частиц, находящихся в определенном выделенном в теле объеме. Поскольку при этом V есть заданная величина, то надо положить

$$\Delta(V/N) = V\Delta(1/N) = -(V/N^2)\Delta N.$$

Подставляя это в (112.12), находим

$$\langle(\Delta N)^2\rangle = -(TN^2/V^2)(\partial V/\partial P)_T. \tag{112.13}$$

Для некоторых вычислений удобно представить эту формулу в ином виде. Замечая, что производная $(\partial V/\partial P)_T$ подразумевается взятой при постоянном N, пишем

$$-(N^2/V^2)(\partial V/\partial P)_{T,N} = N[(\partial/\partial P)(N/V)]_{T,N}.$$

Но число частиц N как функция от P, T, V в силу соображение аддитивности должно иметь вид $N = Vf(P,T)$ (ср. § 24); другими словами, N/V есть функция только от P и T, и потому безразлично, производится ли дифференцирование N/V при постоянном N или V, так что можно написать:

$$\begin{aligned} N[(\partial/\partial P)(N/V)]_{T,N} &= (N/V)(\partial N/\partial P)_{T,V} = \\ &= (\partial N/\partial P)_{T,V}(\partial P/\partial\mu)_{T,V} = (\partial N/\partial\mu)_{T,V} \end{aligned}$$

(мы воспользовались равенством $N/V = (\partial P/\partial\mu)_{T,V}$, следующим из формулы (24.12) $V\,dP = S\,dT + N\,d\mu$). Таким образом, получаем следующую формулу для флуктуации числа частиц[1]):

$$\langle(\Delta N)^2\rangle = T(\partial N/\partial\mu)_{T,V}. \tag{112.14}$$

[1]) Эту формулу можно легко получить и непосредственно из распределения Гиббса. Согласно определению средних значений имеем

$$\overline{N} = e^{\Omega/T}\sum_N Ne^{\mu N/T}\sum_n e^{-E_n N/T}.$$

Наряду с рассмотренными термодинамическими величинами, тело характеризуется также импульсом $\mathbf{P}$ своего макроскопического движения относительно среды. В состоянии равновесия никакого макроскопического движения нет, т. е. $\mathbf{P} = 0$. Движение, однако, может появиться в результате флуктуации; определим вероятность такой флуктуации. Минимальная работа $R_{\min}$ в этом случае равна просто кинетической энергии тела

$$R_{\min} = \frac{p^2}{2M} = \frac{Mv^2}{2},$$

где M — его масса, $\mathbf{v} = \mathbf{P}/M$ — скорость макроскопического движения. Таким образом, имеем для искомой вероятности

$$w \propto \exp\Big(-\frac{M\mathbf{v}^2}{2T}\Big). \tag{112.15}$$

Отметим, что флуктуации скорости статистически независимы от флуктуаций других термодинамических величин. Средний квадрат флуктуации каждой из декартовых компонент скорости равен

$$\langle(\Delta v_x)^2\rangle = \frac{T}{M}; \tag{112.16}$$

он обратно пропорционален массе тела.

Из выведенных формул видно, что средние квадраты классических флуктуаций таких величин, как энергия, объем, давление, скорость, обращаются при абсолютном нуле в нуль (пропорционально первой степени температуры). Это является общим свойством всех термодинамических величин, имеющих также и чисто механический смысл, но, вообще говоря, не относится к таким чисто термодинамическим величинам, как энтропия и температура.

Формула (112.6) для флуктуаций температуры может быть истолкована еще и с другой точки зрения. Как мы знаем, понятие температуры может быть введено через посредство распределения Гиббса; при этом температура рассматривается как

Продифференцировав это выражение по μ (при постоянных V и T), получим

$$\frac{\partial\overline{N}}{\partial\mu} = \frac{1}{T}e^{\Omega/T}\sum_N\Big(N^2 + N\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\Big)e^{\mu N/T}\sum_n e^{-E_n N/T} = \frac{1}{T}\Big(\langle N^2\rangle + \overline{N}\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\Big).$$

Но $\partial\Omega/\partial\mu = -\overline{N}$, так что

$$\frac{\partial\overline{N}}{\partial\mu} = \frac{1}{T}(\langle N^2\rangle - \overline{N}^2) = \frac{1}{T}\langle(\Delta N)^2\rangle,$$

откуда и получается формула (112.14).

Исходя из распределения Гиббса, можно было бы получить выражения и для флуктуаций других термодинамических величин.

параметр, определяющий это распределение. В применении к изолированному телу распределение Гиббса полностью описывает его статистические свойства с той лишь неточностью, что оно дает весьма малые, но все же отличные от нуля флуктуации полной энергии тела, которых в действительности не должно быть (см. стр. 106). Напротив, если считать энергию величиной заданной, то нельзя приписывать телу вполне определенную температуру, и надо считать, что последняя испытывает флуктуации, определяющиеся формулой (112.6), в которой C_v будет теплоемкостью тела в целом. Эта величина, очевидно, характеризует точность, с которой может быть дано определение температуры изолированного тела.

З а д а ч и

1. Найти средний квадрат флуктуации энергии (пользуясь в качестве независимых переменных V и T).

Р е ш е н и е. Имеем

$$\Delta E = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \Delta V + \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \Delta T = \left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\right]\Delta V + C_v \Delta T.$$

Возводя в квадрат и усредняя, получим

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = -\left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\right]^2 T\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + C_v T^2.$$

2. Найти $\langle (\Delta W)^2 \rangle$ (пользуясь переменными P и S).

Р е ш е н и е.

$$\langle (\Delta W)^2 \rangle = -TV^2\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S + T^2 C_p.$$

3. Найти $\langle \Delta T \Delta P \rangle$ (пользуясь переменными V, T).

Р е ш е н и е.

$$\langle \Delta T \Delta P \rangle = \frac{T^2}{C_v}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V.$$

4. Найти $\langle \Delta V \Delta P \rangle$ (пользуясь переменными V, T).

Р е ш е н и е.

$$\langle \Delta V \Delta P \rangle = -T.$$

5. Найти $\langle \Delta S \Delta V \rangle$ (пользуясь переменными V, T).

Р е ш е н и е.

$$\langle \Delta S \Delta V \rangle = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P T.$$

6. Найти $\langle \Delta S \Delta T \rangle$ (пользуясь переменными V, T).

Р е ш е н и е.

$$\langle \Delta S \Delta T \rangle = T.$$

7. Найти средний квадрат флуктуационного отклонения вертикально висящего математического маятника.

Р е ш е н и е. Пусть l — длина маятника, m — его масса, φ — угол отклонения от вертикали. Работа $R_{\min}$ в данном случае есть просто механическая работа против силы тяжести при отклонении маятника; для малых φ: $R_{\min} = (1/2)mg \cdot l\varphi^2$. Отсюда

$$\langle \varphi^2 \rangle = \frac{T}{mgl}.$$

8. Найти средний квадрат флуктуационного отклонения точек натянутой струны.

Р е ш е н и е. Пусть l — длина струны, F — сила ее натяжения. Рассмотрим точку, находящуюся на расстоянии x от одного из концов струны, и пусть y — ее поперечное смещение. Для определения $\langle y^2\rangle$ мы должны рассмотреть равновесную форму струны при заданном смещении y точки x; она состоит из двух прямых отрезков, проведенных из точек закрепления струны в точку x, y. Работа, затрачиваемая при такой деформации струны, равна

$$R_{\min} = F(\sqrt{x^2+y^2}-x) + F[\sqrt{(l-x)^2+y^2}-(l-x)] \approx \frac{Fy^2}{2}\left(\frac{1}{x}+\frac{1}{l-x}\right).$$

Отсюда находим для среднего квадрата

$$\langle y^2\rangle = \frac{T}{Fl}x(l-x).$$

9. Определить среднее значение произведения флуктуационных смещений двух различных точек струны.

Р е ш е н и е. Пусть y_1, y_2 — поперечные смещения точек, находящихся на расстояниях x_1, x_2 от одного из концов струны (причем $x_2 > x_1$). Равновесная форма при заданных y_1 и y_2 составляется из трех прямых отрезков, и работа

$$R_{\min} = \frac{F}{2}\left(y_1^2\frac{x_2}{x_1(x_2-x_1)} + y_2^2\frac{l-x_1}{(l-x_2)(x_2-x_1)} - 2y_1y_2\frac{1}{x_2-x_1}\right).$$

По формуле (111.9) найдем

$$\langle y_1y_2\rangle = \frac{T}{Fl}x_1(l-x_2).$$

§ 113. Флуктуации в идеальном газе

Средний квадрат флуктуации числа частиц обычного идеального газа, находящихся в некотором выделенном в газе относительно малом объеме, мы найдем, подставив в формулу (112.13) $V = NT/P$. Это дает следующий простой результат:

$$\langle(\Delta N)^2\rangle = N. \tag{113.1}$$

Относительная флуктуация числа частиц равна, следовательно, обратному квадратному корню из среднего числа частиц:

$$\frac{\langle(\Delta N)^2\rangle^{1/2}}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}}.$$

Для того чтобы вычислить флуктуацию числа частиц в идеальном газе Бозе или Ферми, следует воспользоваться формулой (112.14), подставив в нее выражение (56.5) для N как функции от μ, T, V, получаемое интегрированием соответствующей функции распределения. Мы не станем выписывать здесь получающиеся таким способом довольно громоздкие выражения.

Отметим лишь следующее обстоятельство. Мы видели, что у бозе-газа при температурах $T < T_0$ (см. § 62) давление не зависит от объема; другими словами, его сжимаемость обращается в бесконечность. Согласно формуле (112.13) отсюда следовало бы, что флуктуации числа частиц тоже становятся бесконечными. Это означает, что при вычислении флуктуаций в бозе-газе при низких температурах нельзя пренебрегать взаимодействием его частиц, сколь бы слабым оно ни было; учет этого взаимодействия, которое должно существовать во всяком реальном газе, привел бы к конечным флуктуациям.

Далее рассмотрим флуктуации в распределении частиц газа по различным квантовым состояниям. Введем снова в рассмотрение квантовые состояния частиц (включая в это понятие также и различные состояния их поступательного движения), и пусть n_k — их числа заполнения.

Рассмотрим совокупность n_k частиц, находящихся в k-м квантовом состоянии; ввиду полной статистической независимости этой системы частиц от остальных частиц газа (ср. § 37) можно применить к ней формулу (112.14):

$$\langle(\Delta n_k)^2\rangle = T\frac{\partial \overline{n}_k}{\partial \mu}. \tag{113.2}$$

В применении к ферми-газу надо подставить сюда

$$\overline{n}_k = \left[e^{(\varepsilon_k-\mu)/T}+1\right]^{-1}.$$

Произведя дифференцирование, найдем

$$\langle(\Delta n)_k)^2\rangle = \overline{n}_k(1-\overline{n}_k). \tag{113.3}$$

Аналогичным образом найдем для бозе-газа

$$\langle(\Delta n_k)^2\rangle = \overline{n}_k(1+\overline{n}_k). \tag{113.4}$$

Для больцмановского газа при подстановке $n_k = \exp[(\mu-\varepsilon_k)/T]$ получается, естественно, формула

$$\langle(\Delta n_k)^2\rangle = \overline{n}_k, \tag{113.5}$$

в которую переходят как (113.3), так и (113.4) при $\overline{n}_k \ll 1$.

Просуммируем формулу (113.3) или (113.4) по группе из G_j близких друг к другу состояний, содержащих всего $N_j = \sum n_k$ частиц. В силу упомянутой уже статистической независимости флуктуаций различных n_k получим

$$\langle(\Delta N_j)^2\rangle = G_j\overline{n}_j(1\mp\overline{n}_j) = \overline{N}_j\left(1\mp\frac{\overline{N}_j}{G_j}\right), \tag{113.6}$$

где $\overline{n}_j$ — общее значение близких друг к другу $\overline{n}_k$, а $\overline{N}_j = \overline{n}_j G_j$. Полученные формулы можно применить, в частности, к черному излучению (равновесный бозе-газ фотонов), для чего надо положить в (113.4) $\mu = 0$. Рассмотрим совокупность квантовых состояний фотонов (в объеме V) с близкими значениями частот, лежащими в малом интервале $\Delta\omega_j$; число таких состояний равно $G_j = V\omega_j^2\Delta\omega_j/\pi^2c^3$ (см. (63.3)). Общая энергия квантов в этом интервале частот есть $E_{\Delta\omega_j} = N_j\hbar\omega_j$. Умножив формулу (113.6) на $(\hbar\omega_j)^2$ и опуская индекс j, получим следующее выражение для флуктуации энергии $E_{\Delta\omega}$ черного излучения в заданном интервале частот $\Delta\omega$ (впервые найденное Эйнштейном, 1909):

$$\langle(\Delta E_{\Delta\omega})^2\rangle = \hbar\omega\cdot E_{\Delta\omega} + \frac{\pi^2c^3(E_{\Delta\omega})^2}{V\omega^2\Delta\omega}. \tag{113.7}$$

З а д а ч а

Определить $\langle(\Delta N)^2\rangle$ для электронного газа при температурах, малых по сравнению с температурой вырождения.

Р е ш е н и е. При вычислении $(\partial N/\partial\mu)_{T,V}$ можно пользоваться выражением (57.3) для μ при абсолютном нуле. Простое вычисление дает

$$\langle(\Delta N)^2\rangle = \frac{3^{1/3}mT}{\pi^{4/3}\hbar^2}\left(\frac{N}{V}\right)^{1/3}V.$$

§ 114. Формула Пуассона

Зная средний квадрат флуктуации числа частиц в заданном объеме газа (113.1), можно написать соответствующее гауссово распределение вероятностей флуктуаций этого числа:

$$w(N)dN = \frac{1}{\sqrt{2\pi\overline{N}}}\exp\left(-\frac{(N-\overline{N})^2}{2\overline{N}}\right)\cdot dN. \tag{114.1}$$

Эта формула, однако, применима лишь для малых флуктуаций — отклонение $N-\overline{N}$ должно быть малым по сравнению с самим числом $\overline{N}$.

Если выделенный в газе объем V достаточно мал, то число частиц в нем невелико, и представляет интерес рассмотрение также и больших флуктуаций, при которых $N-\overline{N}$ становится сравнимым с N. Заметим, что этот вопрос имеет смысл лишь в применении к больцмановскому газу, так как в газах Ферми или Бозе вероятность таких флуктуаций может стать заметной лишь в настолько малых объемах, что существенными становятся квантовые флуктуации.

Решение поставленного вопроса проще всего получить следующим образом. Пусть V_0 и N_0 — полный объем газа и число

частиц в нем, а V — малая по сравнению с V_0 часть объема. В силу однородности газа очевидно, что вероятность некоторой определенной частице находиться в объеме V равна просто отношению V/V_0, а вероятность одновременного нахождения в нем N определенных частиц равна $(V/V_0)^N$. Аналогично вероятность частице не находиться в объеме V равна $(V_0-V)/V_0$, а такая же вероятность одновременно для N_0-N определенных частиц есть $(1-V/V_0)^{N_0-N}$. Поэтому вероятность w_N того, что в объеме V будет находиться всего N каких-либо молекул, дается выражением

$$w_N = \frac{N_0!}{N!(N_0-N)!}\left(\frac{V}{V_0}\right)^N\left(1-\frac{V}{V_0}\right)^{N_0-N}, \tag{114.2}$$

где введен множитель, определяющий число возможных способов выбора N из N_0 частиц.

В интересующем нас случае $V \ll V_0$, а число N хотя и может значительно отличаться от своего среднего значения $\overline{N}$, но, разумеется, предполагается малым по сравнению с полным числом N_0 частиц в газе. Тогда можно положить $N_0! \approx (N_0-N)!N_0^N$ и пренебречь N в показателе степени, так что получается

$$w_N = \frac{1}{N!}\left(\frac{N_0V}{V_0}\right)^N\left(1-\frac{V}{V_0}\right)^{N_0}.$$

Но N_0V/V_0 есть не что иное, как среднее значение $\overline{N}$ числа частиц в объеме V. Поэтому имеем

$$w_N = \frac{\overline{N}^N}{N!}\left(1-\frac{\overline{N}}{N_0}\right)^{N_0}.$$

Наконец, имея в виду известную формулу

$$\lim_{n\to\infty}\left(1-\frac{x}{n}\right)^n = e^{-x},$$

заменяем $(1-\overline{N}/N_0)^{N_0}$ с большим N_0 на $\exp(-\overline{N})$ и получаем окончательно искомое распределение вероятностей в виде[1])

$$w_N = \frac{\overline{N}^N\exp(-\overline{N})}{N!}. \tag{114.3}$$

[1]) Для малых флуктуаций ($|N-\overline{N}| \ll \overline{N}$, $\overline{N}$ велико) эта формула переходит, естественно, в формулу (114.1). В этом легко убедиться, воспользовавшись асимптотической формулой Стирлинга для факториала большого числа N:

$$N! = \sqrt{2\pi N}\cdot N^N\exp(-N),$$

и разложив $\ln w_N$ в ряд по степеням $N-\overline{N}$.

Это — так называемая *формула Пуассона*. Легко убедиться в том, что она удовлетворяет условию нормировки $\sum_{N=0}^{\infty} w_N = 1$.

Вычислим с помощью этого распределения средний квадрат флуктуации числа частиц:

$$\langle N^2\rangle = \sum_{N=0}^{\infty} N^2 w_N = \exp(-\overline{N}) \sum_{N=1}^{\infty} \frac{\overline{N}^N N}{(N-1!)} =$$

$$= \exp(-\overline{N}) \left[\sum_{N=2}^{\infty} \frac{\overline{N}^N}{(N-2)!} + \sum_{N=1}^{\infty} \frac{\overline{N}^N}{(N-1)!} \right] = \overline{N}^2 + \overline{N}.$$

Отсюда находим для искомой флуктуации прежнее значение

$$\langle (\Delta N)^2\rangle = \langle N^2\rangle - \overline{N}^2 = \overline{N}. \tag{114.4}$$

Таким образом, средний квадрат флуктуации числа частиц равен $\overline{N}$ не только при больших, но и вообще при любых значениях $\overline{N}$.

Отметим, что формула (114.3) может быть получена и непосредственно из распределения Гиббса. Согласно последнему распределение N частиц газа, рассматриваемых одновременно, по различным квантовым состояниям определяется выражением

$$\exp \frac{\Omega + \mu N - \sum \varepsilon_k}{T},$$

где $\sum \varepsilon_k$ есть сумма энергий отдельных частиц. Для получения искомой вероятности w_N надо просуммировать это выражение по всем состояниям частиц, приходящимся на заданный объем V. Производя суммирование по состояниям каждой частицы независимо, мы должны одновременно разделить результат на $N!$ (ср. § 41), так что получается

$$w_N = \frac{e^{\Omega/T}}{N!} \left(\sum_k \exp \frac{\mu - \varepsilon_k}{T} \right)^N = \frac{e^{\Omega/T}}{N!} \left(\sum_k \overline{n}_k \right)^N.$$

Но стоящая здесь сумма есть не что иное, как среднее значение $\overline{N}$ числа частиц в рассматриваемом объеме. Поэтому находим: $w_N = \text{const} \cdot \overline{N}^N/N!$, после чего из условия нормировки находим $\text{const} = \exp(-\overline{N})$ [1]), приходя снова к формуле (114.3).

[1]) То есть $\Omega = -PV = -\overline{N}T$ — в соответствии с уравнением состояния идеального газа.

§ 115. Флуктуации в растворах

Флуктуации термодинамических величин могут быть вычислены тем же методом, с помощью которого были рассмотрены в § 112 флуктуации в телах, состоящих из одинаковых частиц. Соответствующие вычисления значительно упрощаются, если заранее учесть следующие соображения.

Рассмотрим некоторую малую часть раствора, содержащую заданное число N молекул растворителя, и поставим себе целью вычислить среднюю флуктуацию числа n молекул растворенного вещества в этой части, или, что то же, флуктуацию концентрации $c = n/N$ в ней. Мы должны рассмотреть для этого наиболее полное равновесие раствора, возможное при данном неравновесном значении n (ср. примеч. на с. 383). Задание концентрации не мешает установлению равновесия между данной малой частью и остальным раствором по отношению к обмену энергией между ними и по отношению к изменению их объемов. Первое означает (см. § 9), что температура остается постоянной вдоль всего раствора, а второе означает то же самое для давления (§ 12). Таким образом, для вычисления среднего квадрата $\langle(\Delta c)^2\rangle$ достаточно рассматривать флуктуации концентрации, происходящие при неизменных температуре и давлении.

Этот факт уже сам по себе означает, что флуктуации концентрации, с одной стороны, и флуктуации температуры и давления — с другой, статистически независимы, другими словами[1]),

$$\langle \Delta T \Delta c\rangle = 0, \quad \langle \Delta c \Delta P\rangle = 0. \tag{115.1}$$

Минимальная работа, необходимая для изменения числа n на Δn при постоянных давлении и температуре, согласно (96.1) равна $R_{\min} = \Delta\Phi - \mu'\Delta n$, где μ' — химический потенциал растворенного вещества. Разлагая $\Delta\Phi$ по степеням Δn, имеем

$$\Delta\Phi \approx \left(\frac{\partial\Phi}{\partial n}\right)_{P,T}\Delta n + \left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial n^2}\right)_{P,T}\frac{(\Delta n)^2}{2} = \mu'\Delta n + \left(\frac{\partial\mu'}{\partial n}\right)_{P,T}\frac{(\Delta n)^2}{2},$$

[1]) Более строго в этом можно убедиться способом, указанным в примеч. на с. 389. С помощью термодинамического соотношения $dE = TdS - PdV + \mu' dn$ (при $N = \text{const}$) переписываем формулу (96.1) в виде

$$dR_{\min} = (T - T_0)dS - (P - P_0)dV + (\mu' - \mu'_0)dn.$$

Отсюда видно, что если выбрать в качестве величин x_i следующие: $x_1 = \Delta S$, $x_2 = \Delta V$, $x_3 = \Delta n$, то термодинамически взаимными с ними будут: $X_1 = \Delta T/T$, $X_2 = -\Delta P/T$, $X_3 = \Delta\mu'/T$. Равенства (115.1) следуют тогда из $\langle x_3 X_1\rangle = 0$, $\langle x_3 X_2\rangle = 0$.

так что

$$R_{\min} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial\mu'}{\partial n}\right)_{P,T}(\Delta n)^2.$$

Подставляя это выражение в общую формулу (112.1) и сравнивая с формулой распределения Гаусса (110.5), получим для искомого среднего квадрата флуктуации числа n

$$\langle(\Delta n)^2\rangle = \frac{T}{\left(\partial\mu'/\partial n\right)_{P,T}}. \tag{115.2}$$

или, разделив на N^2, для среднего квадрата флуктуации концентрации

$$\langle(\Delta c^2)\rangle = \frac{T}{N\left(\partial\mu'/\partial c\right)_{P,T}}. \tag{115.3}$$

Последний, как и следовало (ср. с. 389), обратно пропорционален количеству вещества (N) в данной малой части раствора.

Для слабых растворов $\partial\mu'/\partial n = T/n$, и формула (115.2) дает

$$\langle(\Delta n)^2\rangle = n. \tag{115.4}$$

Обратим внимание на аналогию (которую и следовало ожидать) с формулой (113.1) для флуктуаций числа частиц в идеальном газе.

§ 116. Пространственная корреляция флуктуаций плотности

Утверждение, что в однородной изотропной среде (газ или жидкость) все положения частиц в пространстве равновероятны, относится к каждой отдельной частице при условии, что все остальные частицы могут занимать произвольные положения. Это утверждение, конечно, не противоречит тому, что между взаимным положением различных частиц должна существовать в силу их взаимодействия некоторая корреляция: если рассматривать, скажем, одновременно две частицы, то при заданном положении одной различные положения другой будут неравновероятными.

Обозначим через $n(\mathbf{r})$ точную (флуктуирующую) плотность числа частиц; произведение $n dV$ есть число частиц, находящихся (в данный момент времени) в элементе объема dV. Для характеристики корреляции между положениями частиц в двух точках пространства введем пространственную корреляционную функцию флуктуаций плотности:

$$\langle\Delta n_1 \Delta n_2\rangle = \overline{n_1 n_2} - \overline{n}^2, \tag{116.1}$$

где $\Delta n = n - \overline{n}$, а индексы 1 и 2 различают значения $n(\mathbf{r})$ в двух точках пространства $\mathbf{r}_1$ и $\mathbf{r}_2$. В однородной изотропной среде корреляционная функция зависит только от абсолютной величины расстояния $r = |\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|$ между обеими точками. При $\mathbf{r} \to \infty$ флуктуации в точках $\mathbf{r}_1$ и $\mathbf{r}_2$ становятся статистически независимыми, так что корреляционная функция стремится к нулю.

Смысл введенной таким образом корреляционной функции полезно пояснить следующими рассуждениями. В силу бесконечной малости объема dV в нем может находиться одновременно не более одной частицы; вероятность нахождения в нем сразу двух частиц есть бесконечно малая величина более высокого порядка. Поэтому среднее число частиц $\overline{n}\,dV$ есть в то же время вероятность частице находиться в элементе dV. Обозначим далее через $\overline{n}w_{12}(r)dV_2$ вероятность частице находиться в элементе объема dV_2 при условии, что одна частица находится в элементе dV_1 ($w_{12} \to 1$ при $r \to \infty$). Из сказанного очевидно, что среднее значение

$$\langle n_1 dV_1 \cdot n_2\, dV_2\rangle = \overline{n}\, dV_1 \cdot \overline{n} w_{12}\, dV_2.$$

Отсюда: $\langle n_1 n_2\rangle = w_{12}\overline{n}^2$. В этом равенстве, справедливом при $\mathbf{r}_1 \neq \mathbf{r}_2$, нельзя, однако, перейти к пределу $\mathbf{r}_2 \to \mathbf{r}_1$, так как при выводе не учтено, что если точки 1 и 2 совпадают, то частица, находящаяся в dV_1, тем самым находится и в dV_2. Легко видеть, что соотношение, учитывающее это обстоятельство, имеет вид

$$\langle n_1 n_2\rangle = \overline{n}^2 w_{12} + \overline{n}\delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1). \tag{116.2}$$

Действительно, выделим некоторый малый объем ΔV и, умножив (116.2) на $dV_1 dV_2$, проинтегрируем по этому объему. Член $\overline{n}^2 w_{12}$ даст при этом малую величину второго порядка (пропорциональную $(\Delta V)^2$); член же с δ-функцией даст величину первого порядка $\overline{n}\Delta V$, как и должно быть, поскольку (с точностью до величин первого порядка) в малом объеме может находиться лишь 0 или 1 частица.

Член с δ-функцией целесообразно выделить и из корреляционной функции (116.1), записав ее в виде

$$\langle \Delta n_1 \Delta n_2\rangle = \overline{n}\delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) + \overline{n}\nu(r), \tag{116.3}$$

где

$$\nu(r) = \overline{n}[w_{12}(r) - 1]. \tag{116.4}$$

Мы будем Δn_1 называть корреляционной функцией как исходную величину $\langle \Delta n_1 \Delta n_2\rangle$, так и функцию $\nu(r)$ [1]).

[1]) Функция $\nu(r)$ отличается от введенной в § 79 функции $\omega_{12}(r)$ нормировкой: $\overline{n}\omega_{12} = \nu$.

Проинтегрируем теперь равенство (116.3) по $dV_1 dV_2$ по некоторому конечному объему V. Введя полное число N частиц в этом объеме (так что $\overline{n}V = \overline{N}$), получим

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = \overline{N} + \overline{n} \iint \nu(r) dV_1 dV_2,$$

или, перейдя от интегрирования по $dV_1 dV_2$ к интегрированию по координатам одной из частиц и по относительным координатам $\mathbf{r} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$,

$$\int \nu \, dV = \frac{\langle (\Delta N)^2 \rangle}{\overline{N}} - 1. \tag{116.5}$$

Таким образом, интеграл от корреляционной функции по некоторому объему выражается через средний квадрат флуктуации полного числа частиц в этом объеме. Воспользовавшись для последнего термодинамической формулой (112.13), можно выразить этот интеграл через термодинамические величины:

$$\int \nu \, dV = -\frac{TN}{V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T - 1. \tag{116.6}$$

В обычном (классическом) идеальном газе интеграл обращается в нуль, как и должно быть: в таком газе никакой корреляции между положениями различных частиц нет, поскольку между ними нет никакого взаимодействия — ни прямого, ни (как в квантовом идеальном газе) обменного.

Напротив, в жидкости (вдали от критической точки) первый член в выражении (116.6) мал по сравнению с единицей в силу малой сжимаемости жидкости, так что интеграл близок к -1 [1]). Основные силы взаимодействия между частицами жидкости имеют радиус действия порядка молекулярных размеров a. С учетом этих сил корреляционная функция $\nu(r)$ убывает с расстоянием по экспоненциальному закону с показателем $\sim (-r/a)$ [2]).

Поскольку флуктуации плотности и температуры статистически независимы, то при рассмотрении флуктуаций плотности температуру можно считать постоянной. Постоянен по определению также и полный объем тела. В таких условиях минимальная работа, требуемая для вывода тела из состояния равновесия,

[1]) Значение -1 отвечает как бы взаимной непроницаемости частиц жидкости, рассматриваемых как плотно упакованные твердые шарики.

[2]) Существуют, однако, также и более слабые, но дальнодействующие (ван-дер-ваальсовы) силы взаимодействия. Эти силы приводят к появлению в корреляционной функции члена, более медленно (по степенному закону) спадающего с расстоянием (см. том IX).

равна изменению $\Delta F_{\text{п}}$ его полной свободной энергии. Поэтому вероятность флуктуации

$$w \propto \exp\Big(-\frac{\Delta F_{\text{п}}}{T}\Big). \tag{116.7}$$

Изменение $\Delta F_{\text{п}}$, связанное с флуктуациями плотности, может быть представлено в виде

$$\Delta F_{\text{п}} = \frac{1}{2}\iint \varphi(r)\Delta n_1 \Delta n_2 dV_1 dV_2. \tag{116.8}$$

Покажем, каким образом корреляционная функция $\nu(r)$ может быть найдена по функции $\varphi(r)$ [1]).

Рассматривая тело большого, но конечного объема V, разложим Δn в ряд Фурье:

$$\Delta n = \sum_k \Delta n_k e^{i\mathbf{kr}}, \quad \Delta n_{\mathbf{k}} = \frac{1}{V}\int \Delta n e^{-i\mathbf{kr}} dV \tag{116.9}$$

(причем ввиду вещественности Δn: $\Delta n_{-\mathbf{k}} = \Delta n_{\mathbf{k}}^*$). При подстановке этих выражений в (116.8) и интегрировании, все члены с произведениями $\Delta n_{\mathbf{k}} \Delta n_{\mathbf{k}'} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{k}')\mathbf{r}}$, $\mathbf{k}' \neq -\mathbf{k}$ обращаются в нуль, и в результате находим

$$\Delta F_{\text{п}} = \frac{V}{2}\sum_{\mathbf{k}} |\Delta n_{\mathbf{k}}|^2 \varphi(k), \tag{116.10}$$

где той же буквой φ с указанием нового аргумента k обозначена компонента разложения функции $\varphi(r)$ в интеграл Фурье:

$$\varphi(k) = \int \varphi(r) e^{-i\mathbf{kr}} dV. \tag{116.11}$$

Поскольку каждый из членов суммы (116.10) зависит только от одного из $\Delta n_{\mathbf{k}}$, то флуктуации различных $\Delta n_{\mathbf{k}}$ статистически независимы. Каждый квадрат $|\Delta n_k|^2$ входит в сумму дважды ($\pm\mathbf{k}$), так что распределение вероятностей его флуктуаций дается выражением

$$w \propto \exp\Big(-\frac{V}{T}\varphi(k)|\Delta n_{\mathbf{k}}|^2\Big).$$

Наконец, имея в виду, что $|\Delta n_{\mathbf{k}}|^2$ есть сумма квадратов двух независимых величин ($\Delta n_{\mathbf{k}}$ комплексно), найдем отсюда для среднего квадрата флуктуации

$$\langle |\Delta n_{\mathbf{k}}|^2 \rangle = \frac{T}{V\varphi(k)}. \tag{116.12}$$

[1]) По математической терминологии $\varphi(\mathbf{r})$ — вторая вариационная производная от $\Delta F_{\text{п}}$ по $n(\mathbf{r})$.

С другой стороны, умножив обе части равенства (116.3) на $\exp(-i\mathbf{kr}) = \exp[-i\mathbf{k}(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)]$ и снова проинтегрировав его по $dV_1 dV_2$, получим

$$\langle|\Delta n_{\mathbf{k}}|^2\rangle = \frac{\overline{n}}{V}[1 + \nu(k)], \quad \nu(k) = \int \nu(r) e^{i\mathbf{kr}} dV. \tag{116.13}$$

Наконец, подставив сюда (116.12), приходим к искомому результату:

$$\nu(k) = \frac{T}{\overline{n}\varphi(k)} - 1. \tag{116.14}$$

З а д а ч а

Определить первый член разложения корреляционной функции разреженного газа по степеням N/V.

Р е ш е н и е. Исходим из формулы (79.2). В первом приближении можно считать, что все остальные частицы, кроме двух заданных, находятся вдали друга от друга и их взаимодействием можно пренебречь, так что интегрирования дают V^{N-2}. С той же точностью можно положить $F = F_{\text{ид}}$. В результате находим

$$\nu(r) = \overline{n}[e^{-U(r)/T} - 1],$$

где $U(r)$ — энергия взаимодействия двух частиц газа.

Отметим, что подстановка этого выражения в (79.1) дает для энергии газа

$$E = E_{\text{ид}} + \frac{N^2}{2V^2} V \int U \left(1 + \frac{\nu}{\overline{n}}\right) dV = E_{\text{ид}} + \frac{N^2}{2V} \int U e^{-U/T} dV.$$

Этот результат находится, конечно, в соответствии с формулами (74.4), (74.5) для свободной энергии слабо неидеального газа.

§ 117. Корреляция флуктуаций плотности в вырожденном газе

Как уже было отмечено в предыдущем параграфе, в классическом идеальном газе никакой корреляции между положениями различных частиц вообще нет. В квантовой механике, однако, такая корреляция возникает ввиду косвенного взаимодействия частиц идеального газа в силу принципа симметрии волновых функций [1]).

Задача об определении корреляционной функции в вырожденном газе наиболее просто может быть решена методом вторичного квантования (который уже был применен в § 80 для вычисления энергии электронного газа).

[1]) Корреляция флуктуаций в ферми-газе была рассмотрена В. С. Фурсовым (1937), а в бозе-газе — А. Д. Галаниным (1940).

Как известно, в этом методе плотности числа частиц отвечает оператор

$$\widehat{n}(\mathbf{r}) = \widehat{\psi}^{+}(\mathbf{r})\widehat{\psi}(\mathbf{r});$$

после подстановки ψ-операторов (80.5) он выражается суммой

$$\widehat{n}(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma\sigma'\mathbf{p}\mathbf{p}'} \widehat{a}^{+}_{\mathbf{p}\sigma}\widehat{a}_{\mathbf{p}'\sigma'}\psi^{*}_{\mathbf{p}\sigma}(\mathbf{r})\psi_{\mathbf{p}'\sigma'}(\mathbf{r}), \tag{117.1}$$

где суммирование производится по всем значениям импульсов $\mathbf{p}$, $\mathbf{p}'$ (для свободных частиц в объеме V) и по проекциям спина σ, σ' [1]). Но ввиду ортогональности спиновых волновых функций, отвечающих различным значениям σ, фактически отличны от нуля лишь члены суммы с $\sigma = \sigma'$. В произведениях $\psi^{*}_{\mathbf{p}\sigma}\psi_{\mathbf{p}'\sigma}$ нормированные спиновые множители дают единицу, так что волновые функции можно писать просто в виде координатных плоских волн

$$\psi_{\mathbf{p}} = \frac{1}{\sqrt{V}}e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}/\hbar}. \tag{117.2}$$

Легко видеть, что диагональные члены суммы (117.1) ($\mathbf{p}=\mathbf{p}'$) дают как раз среднюю плотность $\overline{n}$: поскольку оператор $\widehat{a}^{+}_{\mathbf{p}\sigma}\widehat{a}_{\mathbf{p}\sigma}$ есть просто число частиц $n_{\mathbf{p}\sigma}$ в данном квантовом состоянии, то сумма этих членов равна

$$\frac{1}{V}\sum_{\sigma\mathbf{p}} n_{\mathbf{p}\sigma} = \frac{N}{V} = \overline{n}.$$

Поэтому можно написать

$$\Delta\widehat{n} = \widehat{n}(\mathbf{r}) - \widehat{n} = {\sum_{\sigma\mathbf{p}\mathbf{p}'}}' \widehat{a}^{+}_{\mathbf{p}\sigma}\widehat{a}_{\mathbf{p}'\sigma}\psi^{*}_{\mathbf{p}}\psi_{\mathbf{p}'}, \tag{117.3}$$

где штрих у знака суммы означает, что диагональные члены в ней должны быть опущены. С помощью этого выражения не представляет труда вычислить интересующее нас среднее значение $\langle\Delta n_1 \Delta n_2\rangle$.

Вычисление среднего значения производится в два этапа. Прежде всего надо произвести квантовомеханическое усреднение по состояниям частиц. Это усреднение сводится к взятию соответствующего диагонального матричного элемента данной

[1]) Напомним, что волновые функции частицы со спином представляют собой спиноры и произведение волновых функций в (117.1) является в действительности «скалярным произведением» ковариантного и контравариантного спиноров с соответствующим суммированием по спинорным индексам (с которыми не следует смешивать индексы σ, σ', указывающие собственные значения проекции спина в данных состояниях).

величины. Перемножив два оператора (117.3), относящиеся к двум различным точкам $\mathbf{r}_1$ и $\mathbf{r}_2$, мы получим сумму членов, содержащих различного рода произведения операторов $\widehat{a}_{\mathbf{p}\sigma}$, $\widehat{a}^+_{\sigma\mathbf{p}}$ взятых по четыре. Но из всех этих произведений имеют диагональные матричные элементы лишь те, которые содержат две пары операторов $\widehat{a}_{\mathbf{p}\sigma}$, $\widehat{a}^+_{\mathbf{p}\sigma}$ с одинаковыми индексами, т. е. члены

$$\sum_{\sigma\mathbf{p}\mathbf{p}'}{}' \widehat{a}^+_{\mathbf{p}\sigma}\widehat{a}_{\mathbf{p}'\sigma}\widehat{a}^+_{\mathbf{p}'\sigma}\widehat{a}_{\mathbf{p}\sigma}\psi^*_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}_1)\psi_{\mathbf{p}'}(\mathbf{r}_1)\psi^*_{\mathbf{p}'}(\mathbf{r}_2)\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}_2).$$

Эти члены представляют собой диагональные матрицы, причем

$$\widehat{a}_{\mathbf{p}'\sigma}\widehat{a}^+_{\mathbf{p}'\sigma} = 1 \mp n_{\mathbf{p}'\sigma}, \quad \widehat{a}^+_{\mathbf{p}\sigma}\widehat{a}_{\mathbf{p}\sigma} = n_{\mathbf{p}\sigma}$$

(здесь и везде ниже верхний знак относится к случаю статистики Ферми, а нижний — к статистике Бозе). Подставляя также функции $\psi_{\mathbf{p}}$ (117.2), получим

$$\frac{1}{V^2}\sum_{\sigma\mathbf{p}\mathbf{p}'}{}'(1 \mp n_{\mathbf{p}'\sigma})n_{\mathbf{p}\sigma}\exp\left[\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}-\mathbf{p}')(\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_1)\right].$$

Это выражение должно быть теперь усреднено в статистическом смысле, т. е. по равновесному распределению частиц по различным квантовым состояниям. Поскольку частицы, находящиеся в различных квантовых состояниях, ведут себя независимо друг от друга, то усреднение чисел $n_{\mathbf{p}\sigma}$ и $n_{\mathbf{p}'\sigma}$ производится независимо. В результате для искомого среднего значения находим

$$\langle \Delta n_1 \Delta n_2\rangle = \frac{1}{V_2}\sum_{\sigma\mathbf{p}\mathbf{p}'}{}'(1 \mp \overline{n}_{\mathbf{p}'\sigma})\overline{n}_{\mathbf{p}\sigma}\exp\left[\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}-\mathbf{p}')(\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_1)\right]. \tag{117.4}$$

От суммирования по $\mathbf{p}$, $\mathbf{p}'$ перейдем теперь обычным образом к интегрированию по $Vd^3pVd^3p'/(2\pi\hbar)^6$ (при этом ограничение $\mathbf{p} \neq \mathbf{p}'$ становится несущественным). Интеграл разбивается на две части, из которых первая есть

$$\sum_\sigma \int \overline{n}_{\mathbf{p}\sigma}\exp\left[\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}-\mathbf{p}')(\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_1)\right]\frac{d^3pd^3p'}{(2\pi\hbar)^6}.$$

Интегрирование по $d^3p'/(2\pi\hbar)^3$ дает δ-функцию $\delta(\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_1)$, которая позволяет положить $\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_1=0$ в оставшемся подынтегральном выражении; после этого остается

$$\delta(\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_1)\sum_\sigma\int\overline{n}_{\mathbf{p}\sigma}\frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} = \overline{n}\delta(\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_1).$$

Это есть как раз первый член в формуле (116.3). Поэтому для корреляционной функции (второй член в (116.3)) находим следующее выражение:

$$\nu(r) = \mp\frac{1}{n}\sum_{\sigma}\left|\int e^{i\mathbf{pr}/\hbar}\overline{n}_{\mathbf{p}\sigma}\frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3}\right|^2. \tag{117.5}$$

В равновесном газе распределение частиц по квантовым состояниям дается формулой распределения Ферми или Бозе

$$\overline{n}_{\mathbf{p}\sigma} \equiv \overline{n}_p = \left[e^{(\varepsilon-\mu)/T} \pm 1\right]^{-1}. \tag{117.6}$$

Эти числа не зависят от σ; поэтому суммирование по σ в (117.5) дает просто множитель $g = 2s + 1$ (s — спин частицы). Таким образом, получаем окончательно следующую формулу для корреляционной функции [1]):

$$\nu(r) = \mp\frac{g}{\overline{n}}\left|\int \frac{e^{i\mathbf{pr}/\hbar}}{e^{(\varepsilon-\mu)/T}\pm 1}\,\frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3}\right|^2, \tag{117.7}$$

или после интегрирования по направлениям $\mathbf{p}$

$$\nu(r) = \mp\frac{g}{4\pi^4\overline{n}r^2\hbar^4}\left|\int_0^\infty \frac{\sin(pr/\hbar)p\,dp}{e^{(\varepsilon-\mu)/T}\pm 1}\right|. \tag{117.8}$$

Приведем также формулу для средних квадратов компонент Фурье флуктуаций плотности, которую легко получить, подставляя ν_r из (117.7) в общую формулу (116.13) и производя интегрирование по координатам [2]):

$$\langle|\Delta n_{\mathbf{k}}|^2\rangle = \frac{g}{V}\int \overline{n}_{\mathbf{p}}(1 \mp n_{\mathbf{p}+\hbar\mathbf{k}})\frac{d^3}{(2\pi\hbar)^3}. \tag{117.9}$$

Из формулы (117.7) видно прежде всего, что для ферми-газа $\nu(r) < 0$, а для бозе-газа $\nu(r) > 0$. Другими словами, у бозе-газа присутствие в некоторой точке пространства частицы увеличивает вероятность нахождения другой частицы вблизи этой точки, т. е. частицы испытывают своеобразное притяжение. В ферми-газе, напротив, частицы проявляют аналогичное отталкивание (ср. замечание в конце § 56).

[1]) В случае бозе-газа эта формула относится только к температурам выше точки бозе-эйнштейновской конденсации (см. задачу 4).

[2]) Не смешивать фурье-компоненты флуктуаций плотности газа $\Delta n_{\mathbf{k}}$ с числами заполнения квантовых состояний частиц $\overline{n}_p$!

В соответствии со сказанным в начале этого параграфа в классическом пределе корреляционная функция обращается в нуль: при $\hbar \to 0$ частота осциллирующего множителя $\exp(i\mathbf{pr}/\hbar)$ в подынтегральном выражении в (117.7) неограниченно возрастает, и интеграл стремится к нулю.

При $r \to 0$ функция $\nu(r)$ стремится к постоянному пределу:

$$\nu(0) = \mp\frac{g}{\overline{n}}\left|\int \overline{n}_{\mathbf{p}}\frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3}\right|^2 = \mp\frac{\overline{n}}{g}. \qquad (117.10)$$

Применим формулу (117.8) к ферми-газу при $T = 0$. В этом случае функция распределения есть ступенчатая функция: $\overline{n}_{\mathbf{p}} = 1$ при $p < p_F$ и $\overline{n}_{\mathbf{p}} = 0$ при $p > p_F$, где $p_F = \hbar(6\pi^2\overline{n}/g)^{1/3}$ — граничный импульс. Поэтому находим

$$\nu(r) = -\frac{g}{4\pi^4\hbar^4\overline{n}r^2}\left|\int_0^{p_F} p\sin\frac{pr}{\hbar}dp\right|^2.$$

Рассмотрим не слишком малые расстояния — будем считать, что $p_F r/\hbar \gg 1$. Соответственно этому вычисляем интеграл, сохранив лишь член с наименьшей степенью $1/r$:

$$\nu(r) = -\frac{3\hbar}{2\pi^2 p_F r^4}\cos^2\frac{p_F}{\hbar} = -\frac{3\hbar}{4\pi^2 p_F r^2}\left(1 + \cos\frac{2p_F r}{\hbar}\right). \qquad (117.11)$$

Косинус быстро меняется на интервалах Δr, малых по сравнению с рассматриваемыми расстояниями. Усреднив по такому интервалу, найдем

$$\nu(r) = -\frac{3\hbar}{4\pi^2 p_F r^4}. \qquad (117.12)$$

З а д а ч и

1. Определить средний квадрат фурье-компонент (с малыми волновыми векторами: $k \ll p_F/\hbar$) флуктуаций плотности в ферми-газе при $T = 0$.

Р е ш е н и е. Подынтегральное выражение в (117.9) отлично от нуля (и равно единице) лишь в точках, в которых $\overline{n}_{\mathbf{p}} = 1$, $\overline{n}_{\mathbf{p}+\hbar\mathbf{k}} = 0$, т. е. в точках, принадлежащих сфере радиуса p_F и в то же время не принадлежащих сфере того же радиуса с центром, сдвинутым на $\hbar\mathbf{k}$. Вычисляя объем этой области при $\hbar k \ll p_F$, получим

$$\langle|\Delta n_{\mathbf{k}}|^2\rangle = \frac{\pi g k p_F^2}{(2\pi)^3\hbar^2 V} = \frac{3k\hbar}{4p_F}\frac{\overline{n}}{V}.$$

2. Определить корреляционную функцию для ферми-газа при температурах, низких по сравнению с температурой вырождения.

Р е ш е н и е. В интеграле в (117.8) полагаем $\mu \approx \varepsilon_F = p_F^2/2m$ и преобразуем его следующим образом:

$$I = \int_0^\infty \frac{p\sin(pr/\hbar)dp}{e^{(\varepsilon-\varepsilon_F)/T}+1} = -\hbar\frac{\partial}{\partial r}\int_0^\infty \frac{\cos(pr/\hbar)dp}{e^{(\varepsilon-\varepsilon_F)/T}+1}.$$

Производим интегрирование по частям, после чего вводим новую переменную $x = p_F(p - p_F)/mT$. Ввиду малости T подынтегральное выражение быстро убывает с ростом $|x|$, и потому интеграл по dx можно распространить от $-\infty$ до $+\infty$:

$$I = -\hbar^2 \frac{\partial}{\partial r}\frac{1}{r}\int\limits_{-\infty}^{\infty} \sin\left(\frac{p_F}{\hbar}r + \lambda x r\right)\frac{dx}{(e^x+1)(e^{-x}+1)} =$$

$$= -\hbar^2 \frac{\partial}{\partial r}\left[\frac{\sin(p_F r/\hbar)}{r}\int\limits_{-\infty}^{\infty} e^{i\lambda r x}\frac{dx}{(e^x+1)(e^{-x}+1)}\right]$$

(где $\lambda = mT/\hbar p_F$). Получившийся интеграл подстановкой $(e^x+1)^{-1} = u$ приводится к B-интегралу Эйлера, и в результате получается

$$I = \hbar^2 \frac{\partial}{\partial r}\left[\frac{\pi\lambda}{\operatorname{sh}(\pi\lambda r)}\sin\frac{p_F r}{\hbar}\right].$$

Для расстояний $r \gg \hbar/p_F$ усреднив быстро меняющийся квадрат косинуса, получаем окончательно

$$\nu(r) = -\frac{3(mT)^2}{4\hbar p_F^3 r^2}\operatorname{sh}^{-2}\left(\frac{\pi m T r}{\hbar p_F}\right)^2.$$

При $T \to 0$ эта формула переходит в (117.11). В асимптотической области, где $rp_F/\hbar$ велико не только по сравнению с 1, но и по сравнению с ε_F/T, имеем

$$\nu(r) = -\frac{3(mT)^2}{\hbar p_F^3 r^2}\exp\left(-\frac{2\pi m T r}{\hbar p_F}\right).$$

3. Определить корреляционную функцию для бозе-газа на больших расстояниях ($r \gg \hbar\sqrt{mT}$) при температурах выше точки T_0 начала бозе-эйнштейновской конденсации, но близких к ней.

Р е ш е н и е. Вблизи точки T_0 химический потенциал $|\mu|$ мал (см. задачу к § 62). При этом интеграл в (117.7) (обозначим его I) определяется областью малых значений p: $\varepsilon/T \sim p^2/mT \sim |\mu|/T \ll 1$. Поэтому, разлагая подынтегральное выражение по ε и μ, находим [1])

$$I \approx T\int \frac{e^{i\mathbf{pr}/\hbar}}{p^2/2m + |\mu|}\frac{d^3p}{(2\pi\hbar^2 r)^3} = \frac{mT}{2\pi\hbar^2 r}\exp\left[-r\frac{(2m|\mu|)^{1/2}}{\hbar}\right].$$

[1]) Использована формула фурье-преобразования

$$\int \frac{e^{-\varkappa r}}{r}e^{-i\mathbf{kr}}dV = \frac{4\pi}{\varkappa^2+k^2}, \quad \int \frac{e^{i\mathbf{kr}}}{\varkappa^2+k^2}\frac{d^3k}{(2\pi)^3} = \frac{e^{-\varkappa r}}{4\pi r}.$$

Ее проще всего можно получить, заметив, что функция $\varphi = e^{-\varkappa r}/r$ удовлетворяет дифференциальному уравнению

$$\Delta\varphi - \varkappa^2\varphi = -4\pi\sigma(\mathbf{r}).$$

Умножив обе части этого уравнения на $e^{-i\mathbf{kr}}$ и интегрируя по всему пространству (причем интеграл от $e^{-i\mathbf{kr}}\Delta\varphi$ берется дважды по частям) получим требуемый результат.

Окончательно

$$\nu(r) = \frac{gm^2T^2}{4\pi^2\overline{n}\hbar^4r^2}\exp\left[-r\frac{2(2m|\mu|)^{1/2}}{\hbar}\right].$$

4. Определить корреляционную функцию бозе-газа при $T < T_0$.

Р е ш е н и е. При $T < T_0$ конечная доля числа частиц ($N_{\varepsilon=0}$) находится в состояниях с $\mathbf{p} = 0$ (конденсат). Возвращаясь к выражению (117.4), надо предварительно (до перехода от суммирования к интегрированию) выделить в нем члены с равным нулю $\mathbf{p}$ или $\mathbf{p}'$, учитывая при этом, что число частиц в каждом из квантовых состояний с $\mathbf{p} = 0$: $n_{\mathbf{p}=0} = N_{\varepsilon=0}/g$. После этого сумма преобразуется, как это было сделано в тексте, и в результате вместо (117.7) находим

$$\nu(r) = \frac{2n_0}{\overline{n}}I + \frac{g}{\overline{n}}I^2, \quad I = \int e^{i\mathbf{pr}/\hbar}\overline{n}_{\mathbf{p}}\frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3}$$

(где $n_0 = N_{\varepsilon=0}/g$). Причем $\overline{n}_{\mathbf{p}}$ дается формулой распределения Бозе с $\mu = 0$:

$$\overline{n}_{\mathbf{p}} = \left[e^{\varepsilon/T} - 1\right]^{-1}.$$

На расстояниях $r \gg \hbar\sqrt{mT}$ интеграл $I = mT/(2\pi\hbar^2 r)$ (формула из предыдущей задачи с $\mu = 0$), так что

$$\nu(r) = \frac{mTn_0}{\pi\overline{n}\hbar^2r} + \frac{gm^2T^2}{4\pi\overline{n}\hbar^4r^2};$$

вторым членом можно пренебречь, если только T не слишком близко к T_0 (так что n_0 не слишком мало). В обратном случае, на расстояниях $r \ll \hbar\sqrt{mT}$, интеграл

$$I \approx \int \overline{n}_{\mathbf{p}}\frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{\overline{n} - n_0}{g},$$

так что

$$\nu(r) \approx \nu(0) = \frac{\overline{n}^2 - n_0^2}{g\overline{n}}.$$

Отметим, что интеграл $\int \nu\, dV$ для бозе-газа при $T < T_0$ расходится, и потому вычисление по формуле (116.5) привело бы к бесконечному значению флуктуации числа частиц — в соответствии с замечанием, сделанным уже в § 113.

§ 118. Корреляция флуктуаций во времени

Рассмотрим какую-либо физическую величину, характеризующую находящуюся в термодинамическом равновесии замкнутую систему или ее отдельную часть (в первом случае это не должна быть величина, остающаяся для замкнутой системы по определению постоянной, например, ее энергия). С течением времени эта величина испытывает небольшие изменения, флуктуируя вокруг своего среднего значения. Обозначим снова через $x(t)$ разность между этой величиной и ее средним значением (так что $\overline{x} = 0$).

Между значениями $x(t)$ в разные моменты времени существует некоторая корреляция; это значит, что значение x в

некоторый момент времени t влияет на вероятности различных ее значений в другой момент времени t'. Аналогично пространственной корреляции, рассмотренной в предыдущих параграфах, можно характеризовать временную корреляцию средним значением произведения $\langle x(t)x(t')\rangle$. Усреднение понимается здесь, как обычно, в статистическом смысле, т. е. как усреднение по вероятностям всех значений, которые может иметь величина x в моменты t и t'. Как было указано еще в § 1, такое статистическое усреднение эквивалентно усреднению по времени, — в данном случае по одному из времен t, t' при заданной разности $t'-t$. Получающаяся таким образом величина

$$\varphi(t'-t)=\langle x(t)x(t')\rangle \tag{118.1}$$

зависит только от разности $t'-t$; это определение можно поэтому записать и в виде

$$\varphi(t)=\langle x(0)x(t)\rangle. \tag{118.2}$$

При неограниченном увеличении разности времен корреляция, очевидно, исчезает, и соответственно этому функция $\varphi(t)$ стремится к нулю. Отметим также, что ввиду очевидной симметрии определения (118.1) по отношению к перестановке t и t' функция $\varphi(t)$ четна:

$$\varphi(t)=\varphi(-t). \tag{118.3}$$

Рассматривая величину $x(t)$ как функцию времени, мы тем самым подразумеваем, что она ведет себя классическим образом. Написанное определение можно, однако, представить и в форме, применимой и к квантовым величинам. Для этого надо рассматривать вместо величины x ее квантовомеханический, зависящий от времени (гейзенберговский) оператор $\widehat{x}(t)$. Операторы $\widehat{x}(t)$ и $\widehat{x}(t')$, относящиеся к разным моментам времени, вообще говоря, не коммутативны, и корреляционная функция должна быть теперь определена как

$$\varphi(t'-t)=\frac{1}{2}\langle\widehat{x}(t)\widehat{x}(t')+\widehat{x}((t')\widehat{x}(t)\rangle, \tag{118.4}$$

где усреднение производится по точному квантовому состоянию [1]).

Предположим, что величина x такова, что заданием ее определенного значения (существенно превышающего ее среднюю

[1]) Снова напомним, что, согласно основным принципам статистики, результат усреднения не зависит от того, производится ли оно механически по точной волновой функции стационарного состояния системы или же статистически с помощью распределения Гиббса. Единственная разница состоит в том, что в первом случае результат выражается через энергию тела, а во втором случае — как функция его температуры.

флуктуацию $\langle x^2\rangle^{1/2}$) могло бы характеризоваться определенное состояние неполного равновесия. Другими словами, время релаксации для установления неполного равновесия при заданном значении x предполагается много меньшим времени релаксации для установления равновесного значения самой величины x. Это условие удовлетворяется для широкой категории величин, представляющих физический интерес. Флуктуации таких величин мы будем называть *квазистационарными* [1]). Ниже в этом параграфе рассматриваются флуктуации этого типа и, кроме того, величина x предполагается классической [2]).

Предположим также, что в процессе приближения к полному равновесию в системе не возникает никаких других отклонений от равновесия, которые бы требовали введения новых величин для своего описания. Другими словами, в каждый момент времени состояние неравновесной системы вполне определяется значением x (более общий случай будет рассмотрен в следующем параграфе).

Пусть величина x имеет в некоторый момент времени t значение, большое по сравнению со средней флуктуацией, т. е. система существенно неравновесна. Тогда можно утверждать, что в последующие моменты времени система будет стремиться прийти в состояние равновесия, соответственно чему x будет уменьшаться. При этом в силу сделанных предположений скорость изменения величины x будет в каждый момент времени целиком определяться значением самого x в этот момент:

$$\dot{x} = \dot{x}(x).$$

Если x все же сравнительно мало, то можно разложить $\dot{x}(x)$ по степеням x и ограничиться линейным членом

$$\frac{dx}{dt} = -\lambda x, \tag{118.5}$$

где λ — положительная постоянная; член нулевого порядка в этом разложении отсутствует, поскольку в полном равновесии (т. е. при $x = 0$) скорость dx/dt должна обратиться в нуль. Уравнение (118.5) представляет собой линеаризованное макроскопическое «уравнение движения» неравновесной системы, описывающее процесс ее релаксации (физическая природа которого целиком зависит от природы величины x). Постоянная $1/\lambda$ определяет порядок величины времени релаксации для установления полного равновесия.

[1]) Их называют также *термодинамическими*.

[2]) Окончательные формулы для квазистационарных флуктуаций квантовых величин получаются из формулы для классических величин лишь простым изменением, которое будет указано в § 124 (см. (124.19)).

Возвращаясь к флуктуациям в равновесной системе, введем величину $\xi_x(t)$, определив ее как среднее значение величины x в момент времени $t > 0$ при условии, что в предшествующий момент $t = 0$ она имела некоторое заданное значение x; такое среднее значение, вообще говоря, отлично от нуля. Очевидно, что корреляционная функция $\varphi(t)$ может быть написана с помощью функции $\xi_x(t)$ в виде

$$\varphi(t) = \langle x\xi_x(t)\rangle, \tag{118.6}$$

где усреднение производится уже только по вероятностям различных значений x в исходный момент времени $t = 0$.

Для значений ξ_x, больших по сравнению со средней флуктуацией, из уравнения (118.5) следует, что и

$$\frac{d\xi_x(t)}{dt} = -\lambda\xi_x(t), \quad t > 0. \tag{118.7}$$

Учитывая усредненный характер величины $\xi_x(t)$, следует считать, что это уравнение тем самым справедливо и при произвольных малых ее значениях. Интегрируя уравнение и помня, что по определению $\xi_x(0) = x$, найдем

$$\xi_x(t) = xe^{-\lambda t},$$

и, наконец, подставляя в (118.6), получим формулу, определяющую функцию временной корреляции:

$$\varphi(t) = \langle x^2\rangle e^{-\lambda t}.$$

В таком виде, однако, эта формула относится только к $t > 0$, так как в ее выводе (уравнение (118.7)) существенно предполагалось, что момент t следует после $t = 0$. Учитывая, с другой стороны, четность функции $\varphi(t)$, можно написать окончательную формулу

$$\varphi(t) = \langle x^2\rangle e^{-\lambda|t|} = \frac{1}{\beta}e^{-\lambda|t|} \tag{118.8}$$

($\langle x^2\rangle$ из (110.5)), применимую как при положительных, так и отрицательных t. Эта функция имеет при $t = 0$ две различные производные. Это свойство возникло в результате того, что мы рассматриваем промежутки времени, большие по сравнению со временем установления неполного равновесия (равновесия при заданном значении x). Рассмотрение меньших времен, невозможное в рамках «квазистационарной» теории, привело бы, разумеется, к равенству $d\varphi/dt = 0$ при $t = 0$, как и должно быть для всякой четной функции от t с непрерывной производной.

Изложенную теорию можно сформулировать еще и в другом виде, который может представить определенные преимущества.

Уравнение $\dot{x} = -\lambda x$ для самой величины x (а не для ее среднего значения ξ_x) справедливо, как уже указывалось, лишь при больших по сравнению со средней флуктуацией значениях x. При произвольных же значениях x напишем $\dot{x}$ в виде

$$\dot{x} = -\lambda x + y, \tag{118.9}$$

являющемся определением новой величины y. Хотя по абсолютной величине размаха испытываемых ею колебаний величина y отнюдь не меняет с течением времени своего характера, однако при больших (в указанном выше смысле) значениях x она представляет относительно малую величину, которой в уравнении (118.9) можно пренебречь. Введенную таким образом в уравнение (118.9) величину y (которую называют *случайной силой*) надо рассматривать как источник флуктуаций величины x. При этом корреляционная функция случайной силы $\langle y(0)y(t)\rangle$ должна быть задана таким образом, чтобы она приводила к правильному результату (118.8) для $\langle x(0)x(t)\rangle$. Для этого надо положить

$$\langle y(0)y(t)\rangle = 2\lambda\langle x^2\rangle\delta(t) = \frac{2\lambda}{\beta}\delta(t). \tag{118.10}$$

В этом легко убедиться, написав решение уравнения (118.9):

$$x(t) = e^{-\lambda t}\int\limits_{-\infty}^{t} y(\tau)e^{\lambda\tau}d\tau,$$

и усреднив произведение $x(0)x(t)$, представив его предварительно в виде двойного интеграла.

Тот факт, что выражение (118.10) обращается в нуль при $t \neq 0$, означает, что значения величины $y(t)$ в различные моменты времени не коррелированы. В действительности, разумеется, это утверждение является приближенным и означает лишь, что значения $y(t)$ коррелируют на протяжении промежутков времени порядка времени установления неполного равновесия (равновесия при заданном x), которое в излагаемой теории, как уже отмечалось, рассматривается как пренебрежимо малое.

§ 119. Временная корреляция флуктуаций нескольких величин

Полученные в предыдущем параграфе результаты можно обобщить на флуктуации, в которых отклоняются от своих равновесных значений сразу несколько величин $x_1, x_2, \ldots, x_n$. Снова будем считать, что из этих величин уже вычтены их равновесные значения, так что все средние значения $\overline{x}_i = 0$.

Корреляционные функции флуктуаций этих величин определяются (в классической теории) как

$$\varphi_{ik}(t'-t)=\langle x_i(t')x_k(t)\rangle. \tag{119.1}$$

Уже в силу самого этого определения они обладают очевидным свойством симметрии

$$\varphi_{ik}(t)=\varphi_{ki}(-t). \tag{119.2}$$

Существует, однако, еще и другое свойство симметрии корреляционных функций, имеющее глубокий физический смысл. Оно возникает как следствие симметрии уравнений механики, которыми описывается движение частиц тела, по отношению к обращению времени[1]). В силу этой симметрии совершенно безразлично, какую из величин x_i и x_k брать при усреднении в более ранний, а какую — в более поздний моменты времени. Поэтому $\langle x_i(t')x_k(t)\rangle=\langle x_i(t)x_k(t')\rangle$, т. е.

$$\varphi_{ik}(t)=\varphi_{ik}(-t). \tag{119.3}$$

Из обоих свойств (119.2), (119.3) следует также, что $\varphi_{ik}(t)=\varphi_{ki}(t)$.

В этом выводе молчаливо подразумевалось, что сами величины x_i таковы, что при изменении знака времени они остаются неизменными. Но существуют также и величины, которые сами меняют знак при обращении времени (например, величины, пропорциональные скоростям каких-либо макроскопических движений). Если обе величины x_i и x_k обладают таким свойством, то соотношение (119.3) будет по-прежнему справедливым. Если же одна из двух величин меняет знак, а другая остается неизменной, то симметрия по отношению к обращению времени означает, что $\langle x_i(t')x_k(t)\rangle=-\langle x_i(t)x_k(t')\rangle$, т. е.

$$\varphi_{ik}(t)=-\varphi_{ik}(-t). \tag{119.4}$$

Вместе с (119.2) отсюда следует: $\varphi_{ik}(t)=-\varphi_{ki}(t)$.

Будем предполагать теперь, как и в предыдущем параграфе, что флуктуации квазистационарны, т. е. набор значений величин $x_1,\dots,x_n$ (выходящих за границы их средних флуктуаций) определяет некоторое макроскопическое состояние неполного равновесия. В процессе приближения к полному равновесию величины x_i меняются со временем; предполагается, что набор функций $x_i(t)$ полностью характеризует этот процесс, и никаких других отклонений от равновесия в нем не возникает.

[1]) Подразумевается, что система не находится в магнитном поле и не вращается как целое (см. ниже § 120).

Тогда скорости изменения величин x_i в каждом неравновесном состоянии являются функциями от значений $x_1, \ldots, x_n$ в этом состоянии:

$$\dot{x}_i = \dot{x}_i(x_1, \ldots, x_n). \tag{119.5}$$

Если система находится в состоянии, сравнительно близком к полному равновесию (т. е. если величины x_i можно считать малыми), то можно разложить функции (119.5) по степеням x_i, ограничившись членами первого порядка, т. е. представить их в виде линейных сумм

$$\dot{x}_i = -\lambda_{ik} x_k \tag{119.6}$$

с постоянными коэффициентами λ_{ik} [1]); эти выражения обобщают уравнение (118.5).

Отсюда можно перейти к уравнениям для корреляционных функций так же, как это было сделано в § 118. Вводим средние значения $\xi_i(t)$ величин x_i в момент времени $t > 0$ при заданных значениях всех $x_1, x_2, \ldots$ в предшествующий момент $t = 0$ (сами эти значения в обозначении $\xi_i(t)$ для краткости опускаются). Эти величины удовлетворяют тем же уравнениям (119.6):

$$\dot{\xi}_i = -\lambda_{ik} \xi_k, \tag{119.7}$$

причем уже не только для больших (по сравнению со средними флуктуациями), но и для произвольных малых значений $\xi_i(t)$. Корреляционные функции получаются из $\xi_i(t)$ умножением на $x_l = x_l(0)$ и усреднением по вероятностям различных значений x_l : $\varphi_{il}(t) = \langle \xi_i(t) x_l \rangle$. Произведя эту операцию с уравнением (119.7), получим

$$\frac{d}{dt}\varphi_{il}(t) = -\lambda_{ik}\varphi_{kl}(t), \quad t > 0 \tag{119.8}$$

(индекс l в этой системе уравнений свободный).

Как уже указывалось, уравнения (119.6) представляют собой не что иное, как линеаризованные макроскопические «уравнения движения» неравновесной системы, описывающие процесс ее релаксации. Мы видим, что система уравнений для корреляционных функций флуктуаций получается просто заменой в этих «уравнениях движения» величин $x_i(t)$ на функции $\varphi_{il}(t)$ со «свободным» индексом l, пробегающим все значения от 1 до n. Получающиеся таким образом уравнения относятся к временам $t > 0$ и должны быть проинтегрированы при «начальном условии»

$$\varphi_{ik}(0) = \langle x_i(0) x_k(0) \rangle \equiv \langle x_i x_k \rangle = \beta_{ik}^{-1} \tag{119.9}$$

[1]) Как и в § 111, по дважды повторяющимся латинским индексам подразумевается суммирование от 1 до n.

(средние значения $\langle x_i x_k \rangle$ должны быть равны значениям (111.9)). Для времен же $t < 0$ корреляционные функции определяются затем непосредственно по их свойствам симметрии.

§ 120. Симметрия кинетических коэффициентов

Вернемся снова к макроскопическим уравнениям (119.6), описывающим релаксацию слабо неравновесной системы[1]):

$$\dot{x}_i = -\lambda_{ik} x_k. \tag{120.1}$$

Эти уравнения обладают глубокой внутренней симметрией, которая, однако, становится явной, лишь если их правые части выразить не через сами макроскопические величины x_i (скорости изменения которых стоят в левых частях уравнений), а через «термодинамически сопряженные» с ними величины

$$X_i = -\frac{\partial S}{\partial x_i}, \tag{120.2}$$

которые были уже введены в § 111. В состоянии равновесия энтропия системы максимальна, так что все $X_i = 0$. При отличных же от нуля, но сравнительно малых $x_1, x_2, \ldots$ (т. е. в слабо неравновесных состояниях системы) величины X_i могут быть выражены в виде линейных функций

$$X_i = \beta_{ik} x_k. \tag{120.3}$$

Постоянные коэффициенты β_{ik} представляют собой первые производные от X_i, т. е. вторые производные от S; поэтому

$$\beta_{ik} = \beta_{ki}. \tag{120.4}$$

Если выразить из (120.3) величины x_i через величины X_i и подставить их в (120.1), то мы получим релаксационные уравнения в виде

$$\dot{x}_i = -\gamma_{ik} X_k, \tag{120.5}$$

[1]) В конкретных применениях встречаются случаи, когда полное равновесие, о приближении к которому идет речь, зависит от каких-либо внешних параметров (например, объема, внешнего поля и т. п.), которые сами медленно меняются со временем: вместе с ними меняются и равновесные (средние) значения рассматриваемых величин. Если это изменение достаточно медленно, то можно по-прежнему пользоваться всеми излагаемыми соотношениями, с той лишь разницей, что средние значения $\overline{x}_i$ нельзя условиться считать равными все время нулю; обозначая их посредством $x_i^{(0)}$, надо будет писать вместо (120.1)

$$\dot{x}_i = -\lambda_{ik}(x_k - x_k^{(0)}). \tag{120.1a}$$

где

$$\gamma_{ik} = \lambda_{ik}\beta_{ik}^{-1} \tag{120.6}$$

— новые постоянные; их называют *кинетическими коэффициентами*. Докажем теперь *принцип симметрии кинетических коэффициентов* или *принцип Онсагера* (*L. Onsager*, 1931), согласно которому

$$\gamma_{ik} = \gamma_{ki}. \tag{120.7}$$

Доказательство основано на указанном в предыдущем параграфе обстоятельстве, что таким же уравнениям (120.1) или (120.5) удовлетворяют величины, характеризующие флуктуации в равновесной системе. Именно, вводим средние значения $\xi_i(t)$ флуктуирующих величин x_i, и средние значения $\Xi_i(t)$ величин X_i в момент времени t при заданных значениях всех $x_1, x_2, \ldots$ в момент $t = 0$; тогда

$$\dot{\xi}_i = -\gamma_{ik}\Xi_k \quad (t > 0). \tag{120.8}$$

Воспользуемся теперь симметрией флуктуаций (в равновесной системе) по отношению к обращению времени; она выражается соотношением (119.3), которое можно записать в виде

$$\langle x_i(t)x_k(0)\rangle = \langle x_i(0)x_k(t)\rangle, \tag{120.9}$$

или, с помощью величин $\xi_i(t)$,

$$\langle \xi_i(t)x_k\rangle = \langle x_i\xi_k(t)\rangle, \tag{120.10}$$

где усреднение производится по вероятностям различных значений всех x_i в момент $t = 0$. Продифференцируем это равенство по t и подставим производные ξ_i из (120.8):

$$\gamma_{il}\langle \Xi_l(t)x_k\rangle = \gamma_{kl}\langle x_i\Xi_l(t)\rangle.$$

При $t = 0$ величины Ξ_l совпадают, очевидно, с $X_l(0)$; поэтому, положив в написанном равенстве $t = 0$, получим

$$\gamma_{il}\langle X_l x_k\rangle = \gamma_{kl}\langle X_l x_i\rangle,$$

где оба множителя в усредняемых произведениях берутся в одинаковый момент времени. Но, согласно (111.8), такие средние значения $\langle X_l x_k\rangle = \delta_{lk}$, и мы приходим к требуемому результату (120.7) [1]).

[1]) Предостережем против использования в этой связи вместо (120.9) соотношения (119.2), согласно которому $\langle x_i(0)x_k(t)\rangle = \langle x_i(-t)x_k(0)\rangle$. Может показаться, что дифференцируя это равенство по t и положив затем $t = 0$, можно (с использованием (120.9)) получить $\langle \dot{x}_i x_k\rangle = 0$. В действительности, однако, в рассматриваемом приближении функции $\varphi_{ik}(t)$ (как и $\varphi(t)$ в § 118) имеют в точке $t = 0$ две различные производные: для $t \to +0$ и для $t \to -0$.

По поводу этого результата, однако, должны быть сделаны следующие две оговорки. Его доказательство существенно использует симметрию уравнений механики во времени. Формулировка последней, однако, несколько меняется в случае флуктуаций в равномерно вращающемся теле и в случае тел, находящихся во внешнем магнитном поле. Именно, в этих случаях симметрия по отношению к изменению знака времени имеет место лишь при условии одновременного изменения знака соответственно угловой скорости вращения $\mathbf{\Omega}$ или магнитного поля $\mathbf{H}$. Поэтому для кинетических коэффициентов, которые в этих случаях зависят от $\mathbf{\Omega}$ или $\mathbf{H}$ как от параметров, будут иметь место соотношения

$$\gamma_{ik}(\mathbf{\Omega}) = \gamma_{ki}(-\mathbf{\Omega}), \quad \gamma_{ik}(\mathbf{H}) = \gamma_{ki}(-\mathbf{H}). \tag{120.11}$$

Кроме того, при выводе подразумевалось, что сами величины x_i и x_k остаются неизменными при обращении времени. Соотношение (120.9), а потому и результат (120.7) остаются справедливыми и в случае, когда обе величины меняют знак при обращении времени (обе пропорциональны скоростям каких-либо макроскопических движений). Если же одна из величин x_i, x_k меняет знак, а другая остается неизменной, то при выводе надо исходить из (119.4) вместо (119.3), и принцип симметрии кинетических коэффициентов формулируется как

$$\boldsymbol{\gamma}_{ik} = -\gamma_{ki}. \tag{120.12}$$

Вполне аналогичные результаты справедливы и для кинетических коэффициентов ζ_{ik}, фигурирующих в релаксационных уравнениях, представленных в виде, «термодинамически взаимном» по отношению к уравнениям (120.5):

$$X_i = -\zeta_{ik}x_k, \quad \zeta_{ik} = \beta_{ii}\gamma_{lk}. \tag{120.13}$$

Коэффициенты ζ_{ik} обладают такими же свойствами симметрии, как и γ_{ik}. В этом можно убедиться путем аналогичного вывода, но это же очевидно заранее ввиду взаимного характера соответствия между величинами x_i и X_i (см. примеч. на с. 384).

Если все величины $x_1, \ldots, x_n$ ведут себя одинаково по отношению к обращению времени (так что матрица величин γ_{ik} целиком симметрична), то скорости $\dot{x}_i$ могут быть представлены в виде производных

$$\dot{x}_i = -\frac{\partial f}{\partial X_i}, \quad f = \frac{1}{2}\gamma_{ik}X_iX_k \tag{120.14}$$

от квадратичной функции величин X_i, построенной на коэффициентах γ_{ik}.

Важность функции f связана с тем, что ею определяется скорость изменения энтропии системы S. Действительно, имеем

$$\dot{S} = \frac{\partial S}{\partial x_i}\dot{x}_i = -X_i\dot{x}_i = X_i\frac{\partial f}{\partial X_i},$$

а поскольку f — квадратичная функция от X_i, то по теореме Эйлера получаем

$$\dot{S} = 2f. \tag{120.15}$$

По мере приближения к равновесию энтропия возрастает, стремясь к максимуму. Поэтому квадратичная форма f должна быть существенно положительной; этим накладываются определенные условия на коэффициенты γ_{ik}. Функция f может быть выражена и через величины x_i; тогда ее производные дают скорости $\dot{X}_i$:

$$\dot{X}_i = -\frac{\partial f}{\partial x_i}, \quad f = \frac{1}{2}\zeta_{ik}x_ix_k. \tag{120.16}$$

При этом, разумеется, по-прежнему $\dot{S} = -x_i\dot{X}_i = 2f$.

Для системы, состоящей из тела во внешней среде, можно преобразовать формулу (120.15), воспользовавшись тем, что изменение энтропии замкнутой системы при отклонении от равновесия равно — $R_{\min}/T_0$, где $R_{\min}$ — минимальная работа, необходимая для перевода системы из равновесного состояния в данное (см. (20.8) [1]). Полагая также $R_{\min} = \Delta E - T_0\Delta S + P_0\Delta V$ (где E, S, V относятся к телу, а T_0, P_0 — температура и давление среды), получим

$$\dot{E} - T_0\dot{S} + P_0\dot{V} = -2fT_0. \tag{120.17}$$

В частности, если отклонение от равновесия происходит при постоянных (равных T_0 и P_0) температуре и давлении, то

$$\dot{\Phi} = -2fT, \tag{120.18}$$

а при постоянных температуре и объеме

$$\dot{F} = -2fT. \tag{120.19}$$

§ 121. Диссипативная функция

Макроскопическое движение тел, погруженных во внешнюю среду, сопровождается, вообще говоря, необратимыми процессами трения, приводящими в конце концов к прекращению

[1]) Благодаря этому соотношению между изменением энтропии и $R_{\min}$ определение величин X_i можно написать также и в виде

$$X_i = \frac{1}{T_0}\frac{\partial R_{\min}}{\partial x_i}, \tag{120.2a}$$

который иногда удобнее, чем определение (120.2) (ср. (22.7)).

движения. Кинетическая энергия тел при этом переходит в тепло, или, как говорят, *диссипирует*.

Чисто механическое рассмотрение такого движения, очевидно, невозможно; поскольку энергия макроскопического движения переходит в энергию теплового движения молекул тела и среды, то такое рассмотрение требовало бы составления уравнений движения для всех этих частиц. Поэтому вопрос о возможности составления таких уравнений движения в среде, которые бы содержали лишь макроскопические координаты тел, относится к области статистики.

Эта задача, однако, не может быть решена в общем виде. Поскольку внутреннее движение атомов тела зависит не только от движения тела в данный момент времени, но и от предыдущей истории этого движения, в уравнения движения будут, вообще говоря, входить не только макроскопические координаты тел $Q_1, Q_2, \ldots, Q_s$ и их первые и вторые производные по времени, но и все производные высших порядков (точнее — функции $Q_i(t)$ войдут под действием некоторого интегрального оператора). Функции Лагранжа для макроскопического движения системы при этом, конечно, не существует, и уравнения движения в различных случаях будут иметь совершенно различный характер.

Форма уравнений движения может быть установлена в общем виде для случая, когда можно считать, что заданием координат Q_i и скоростей $\dot{Q}_i$ состояние системы в данный момент времени определяется полностью, и производными высших порядков можно пренебречь (более точно критерий малости должен устанавливаться в каждом конкретном случае). Кроме того, мы будем считать, что сами скорости $\dot{Q}_i$ достаточно малы, так что их высшими степенями можно пренебрегать. Наконец, предположим, что движение представляет собой малые колебания около некоторых положений равновесия — случай, с которым в этой связи обычно и приходится иметь дело; при этом условимся считать координаты Q_i выбранными таким образом, чтобы в положении равновесия было $Q_i = 0$. Тогда кинетическая энергия системы $K(\dot{Q}_i)$ будет квадратичной функцией скоростей $\dot{Q}_i$, не зависящей от самих координат Q_i; потенциальная же энергия $U(Q_i)$, связанная с действием внешних сил, будет квадратичной функцией координат Q_i.

Введем обобщенные импульсы P_i, определив их, как обычно, равенствами

$$P_i = \frac{\partial K(\dot{Q}_i)}{\partial \dot{Q}_i}, \tag{121.1}$$

которые определяют импульсы в виде линейных комбинаций скоростей. Выразив при помощи этих равенств скорости через импульсы и подставив в кинетическую энергию, получим

последнюю в виде квадратичной функции импульсов, причем будут иметь место равенства

$$\dot{Q}_i = \frac{\partial K(P_i)}{\partial P_i}. \tag{121.2}$$

Если пренебречь процессами диссипации полностью, то уравнения движения будут обычными уравнениями механики, согласно которым производные импульсов по времени равны соответствующим обобщенным силам:

$$\dot{P}_i = -\frac{\partial U}{\partial Q_i}. \tag{121.3}$$

Прежде всего отметим, что уравнения (121.2), (121.3) находятся в формальном соответствии с принципом симметрии кинетических коэффициентов, если под введенными в § 120 величинами $x_1, x_2, \dots x_{2s}$ понимать координаты Q_i и импульсы P_i. Действительно, минимальная работа, необходимая для приведения тел из состояния покоя в положениях равновесия в положения Q_i с импульсами P_i, есть $R_{\min} = K(P_i) + U(Q_i)$. Поэтому роль величин $X_1, X_2, \dots, X_{2s}$ будут играть производные (см. примеч. на с. 419):

$$X_{Q_i} = \frac{1}{T}\frac{\partial R_{\min}}{\partial Q_i} = \frac{1}{T}\frac{\partial U}{\partial Q_i}, \quad X_{P_i} = \frac{1}{T}\frac{\partial R_{\min}}{\partial P_i} = \frac{1}{T}\frac{\partial K}{\partial P_i},$$

а уравнения (121.2), (121.3) будут соответствовать соотношениям (120.5), причем

$$\gamma_{Q_iP_i} = -T = -\gamma_{P_iQ_i}$$

в соответствии с правилом (120.12) (мы имеем здесь дело со случаем, когда одна из величин (Q_i) остается неизменной при изменении знака времени, а другая (P_i) — меняет знак).

В соответствии с общими соотношениями (120.5) мы можем теперь написать уравнения движения с учетом процессов диссипации, прибавив к правым частям равенств (121.2), (121.3) некоторые дополнительные линейные комбинации величин X_{Q_i}, X_{P_i}, причем таким образом, чтобы была соблюдена требуемая симметрия кинетических коэффициентов. Легко, однако, видеть, что равенства (121.2) следует оставить неизменными; действительно, эти равенства представляют собой просто следствие определения импульсов (121.1), не имеющего отношения к наличию или отсутствию процессов диссипации. Тем самым устанавливается, что к равенствам (121.3) можно добавить линейные комбинации лишь величин X_{P_i} (т. е. производных $\partial K/\partial P_i$); в противном случае нарушится симметрия кинетических коэффициентов.

Таким образом, получаем систему равенств вида

$$\dot{P}_i = -\frac{\partial U}{\partial Q_i} - \sum_{k=1}^{s} \gamma_{ik} \frac{\partial K}{\partial P_k},$$

где постоянные коэффициенты γ_{ik} связаны соотношениями

$$\gamma_{ik} = \gamma_{ki}. \tag{121.4}$$

Заменив $\dfrac{\partial K}{\partial P_k} = \dot{Q}_k$, напишем окончательно:

$$\dot{P}_i = -\frac{\partial U}{\partial Q_i} - \sum_{k=1}^{s} \gamma_{ik} \dot{Q}_k. \tag{121.5}$$

Это и есть искомая система уравнений движения. Мы видим, что наличие процессов диссипации приводит в рассматриваемом приближении к появлению дополнительных *сил трения*, линейно зависящих от скоростей движения. Вследствие соотношения (121.4) эти силы можно написать в виде производных по соответствующим скоростям от квадратичной функции

$$f = \frac{1}{2} \sum_{i,k} \gamma_{ik} \dot{Q}_i \dot{Q}_k, \tag{121.6}$$

называемой *диссипативной функцией*. Тогда

$$\dot{P}_i = -\frac{\partial U}{\partial Q_i} - \frac{\partial f}{\partial \dot{Q}_i}. \tag{121.7}$$

Введя функцию Лагранжа $L = K - U$, можно написать эти уравнения движения в форме

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial L}{\partial \dot{Q}_i} - \frac{\partial L}{\partial Q_i} = -\frac{\partial f}{\partial \dot{Q}_i}, \tag{121.8}$$

которая отличается от обычной формы уравнений Лагранжа, стоящей в правой части производной от диссипативной функции.

Наличие трения приводит к уменьшению полной механической энергии $(K + U)$ движущихся тел. В соответствии с общими результатами § 120 скорость этого уменьшения определяется диссипативной функцией. Ввиду некоторого различия в обозначениях здесь и в § 120, покажем это заново. Имеем

$$\frac{d}{dt}(K + U) = \sum_{i=1}^{s} \Big(\frac{\partial K}{\partial P_i} \dot{P}_i + \frac{\partial U}{\partial Q_i} \dot{Q}_i \Big) = \sum_i \dot{Q}_i \Big(\dot{P}_i + \frac{\partial U}{\partial Q_i} \Big),$$

или, подставив (121.7) и имея в виду квадратичность диссипативной функции,

$$\frac{d}{dt}(K+U) = -\sum_i \dot{Q}_i \frac{\partial f}{\partial \dot{Q}_i} = -2f, \tag{121.9}$$

как и должно было быть.

Укажем в заключение, что при наличии внешнего магнитного поля уравнения движения по-прежнему имеют вид (121.5), с той лишь разницей, что вместо (121.4) будет

$$\gamma_{ik}(\mathbf{H}) = \gamma_{ki}(-\mathbf{H}).$$

Благодаря этому, однако, не будет существовать диссипативной функции, производные от которой определяли бы силы трения; поэтому уравнения движения не смогут быть написаны в виде (121.7).

§ 122. Спектральное разложение флуктуаций

Введем спектральное разложение флуктуирующей величины $x(t)$ по обычным формулам разложения Фурье:

$$x_\omega = \int_{-\infty}^{\infty} x(t) e^{i\omega t} dt, \tag{122.1}$$

и обратно

$$x(t) = \int_{-\infty}^{\infty} x_\omega e^{-i\omega t} \frac{d\omega}{2\pi}. \tag{122.2}$$

Следует заметить, что интеграл (122.1) фактически расходится, поскольку $x(t)$ не стремится к нулю при $|t| \to \infty$. Это обстоятельство, однако, несущественно для дальнейших формальных выводов, имеющих целью вычисление заведомо конечных средних квадратов[1]).

Подставляя (122.2) в определение корреляционной функции (118.1), получим

$$\varphi(t'-t) = \langle x(t')x(t)\rangle = \iint_{-\infty}^{\infty} \langle x_\omega x_{\omega'}\rangle e^{-i(\omega t+\omega' t')} \frac{d\omega d\omega'}{(2\pi)^2}. \tag{122.3}$$

[1]) В способе введения спектрального разложения флуктуаций мы следуем С. М. Рытову.

Для того чтобы интеграл в правой части равенства был функцией только от разности $t-t'$, подынтегральное выражение должно содержать δ-функцию от $\omega+\omega'$, т. е. должно быть

$$\langle x_\omega x_{\omega'}\rangle = 2\pi(x^2)_\omega\delta(\omega+\omega'). \tag{122.4}$$

Это соотношение надо рассматривать как определение величины, обозначенной здесь символом $(x^2)_\omega$. Хотя величины x_ω комплексны, но $(x^2)_\omega$, очевидно, вещественны. Действительно, выражение (122.4) отлично от нуля лишь при $\omega'=-\omega$ и симметрично по отношению к перестановке ω и ω'; поэтому $(x^2)_\omega=(x^2)_{-\omega}$, а перемена знака ω эквивалентна переходу к комплексно-сопряженным величинам.

Подставляя (122.4) в (122.3) и исключая δ-функцию интегрированием по $d\omega$, находим

$$\varphi(t)=\int\limits_{-\infty}^{\infty}(x^2)_\omega e^{-i\omega t}\frac{d\omega}{2\pi}. \tag{122.5}$$

В частности, $\varphi(0)$ есть средний квадрат флуктуирующей величины:

$$\langle x^2\rangle=\int\limits_{-\infty}^{\infty}(x^2)_\omega\frac{d\omega}{2\pi}=\int\limits_{0}^{\infty}2(x^2)_\omega\frac{d\omega}{2\pi}. \tag{122.6}$$

Мы видим, что спектральная плотность среднего квадрата флуктуации как раз совпадает с величиной $(x^2)_\omega$ (или $2(x^2)_\omega$, если интеграл распространен только на положительные частоты). Эта же величина является, согласно (122.5), и компонентой Фурье корреляционной функции. Обратно:

$$(x^2)_\omega=\int\limits_{-\infty}^{\infty}\varphi(t)e^{i\omega t}dt. \tag{122.7}$$

В написанных формулах величина $x(t)$ предполагалась классической. В случае квантовой величины разложение (122.1), (122.2) должно относиться к зависящему от времени оператору $\widehat{x}(t)$, а определение спектральной плотности $(x^2)_\omega$ записывается (вместо (122.4)) в виде

$$\frac{1}{2}\langle\widehat{x}_\omega\widehat{x}_{\omega'}+\widehat{x}_{\omega'}\widehat{x}_\omega\rangle=2\pi(x^2)_\omega\delta(\omega+\omega'). \tag{122.8}$$

Для корреляционной функции квазистационарных флуктуаций одной величины в § 118 было получено выражение (118.8).

Элементарное интегрирование дает следующий результат для ее спектрального разложения:

$$(x^2)_\omega = \frac{1}{\beta}\left(\frac{1}{\lambda - i\omega} + \frac{1}{\lambda + i\omega}\right) = \frac{2\lambda}{\beta(\omega^2 + \lambda^2)}. \tag{122.9}$$

В соответствии с физическим смыслом приближения, отвечающего квазистационарным флуктуациям, это выражение применимо лишь для частот, малых по сравнению с обратным временем установления неполного равновесия.

В терминах введенной в конце § 118 случайной силы $y(t)$ временная зависимость флуктуирующей величины x описывается уравнением $\dot{x} = -\lambda x + y$. Умножив его на $e^{i\omega t}$ и проинтегрировав по dt в пределах от $-\infty$ до $+\infty$ (причем член $\dot{x}e^{i\omega t}$ интегрируется по частям[1]), получим $(\lambda - i\omega)x_\omega = y_\omega$. Отсюда ясно, что надо положить

$$(y^2)_\omega = (\omega^2 + \lambda^2)(x^2)_\omega = \frac{2\lambda}{\beta}. \tag{122.10}$$

Это выражение можно, конечно, получить и прямо из (118.10). Наличию δ-функции $\delta(t)$ в (118.10) отвечает в (122.10) независимость $(y^2)_\omega$ от ω.

Написанные формулы непосредственно обобщаются на флуктуации одновременно нескольких термодинамических величин $x_1, x_2, \ldots$ Соответствующие корреляционные функции $\varphi_{ik}(t)$ были определены в § 119. Компоненты их спектрального разложения определяются как

$$(x_i x_k)_\omega = \int\limits_{-\infty}^{\infty} \varphi_{ik}(t)e^{i\omega t}dt \equiv \int\limits_{-\infty}^{\infty} \langle x_i(t)x_k(0)\rangle e^{i\omega t}dt, \tag{122.11}$$

а вместо (122.4) имеем

$$\langle x_{i\omega} x_{k\omega'}\rangle = 2\pi(x_i x_k)_\omega \delta(\omega + \omega') \tag{122.12}$$

(в обозначении $(x_i x_k)_\omega$, порядок множителей существен!).

Изменение знака времени эквивалентно замене $\omega \to -\omega$ в спектральном разложении, а эта замена в свою очередь означает комплексное сопряжение величин $(x_i x_k)_\omega$. Поэтому равенство $\varphi_{ik}(t) = \varphi_{ki}(-t)$ (119.2) означает, что

$$(x_i x_k)_\omega = (x_k x_i)_{-\omega} = (x_k x_i)^*_\omega. \tag{122.13}$$

[1]) При этом члены, содержащие $x(\pm\infty)$, следует опустить; их появление связано с упомянутой выше фактической расходимостью интегралов (122.1). С формальной точки зрения эти члены все равно несущественны при вычислении среднего $\langle y_\omega y_{\omega'}\rangle$, поскольку они конечны при $\omega' = -\omega$ и могут быть опущены по сравнению с δ-функционным основным членом.

Симметрия же флуктуаций по отношению к обращению времени, выражающаяся равенствами (119.3) или (119.4), в терминах спектрального разложения записывается как

$$(x_i x_k)_\omega = \pm(x_i x_k)_{-\omega} = \pm(x_i x_k)^*_\omega, \tag{122.14}$$

где знаки + или − относятся соответственно к случаям, когда сами величины x_i и x_k ведут себя одинаково или по-разному по отношению к обращению времени; в первом случае, следовательно, величина $(x_i x_k)_\omega$ вещественна и симметрична по индексам i, k, а во втором — мнима и антисимметрична.

В § 119 была написана система уравнений (119.8), которой подчиняются корреляционные функции квазистационарных флуктуаций. Эти уравнения легко решаются с помощью спектрального разложения.

Поскольку уравнения (119.8) относятся только к временам $t > 0$, производим над ними «одностороннее» преобразование Фурье: умножаем уравнения на $e^{i\omega t}$ и интегрируем по dt в пределах от 0 до ∞. При этом член $e^{i\omega t}\dot{\varphi}_{il}(t)$ интегрируется по частям; учитывая, что $\varphi_{il}(\infty) = 0$, получим

$$-\varphi_{il}(0) - i\omega(x_i x_l)^{(+)}_\omega = -\lambda_{ik}(x_k x_l)^{(+)}_\omega,$$

где введено обозначение

$$(x_i x_l)^{(+)}_\omega = \int_0^\infty \varphi_{il}(t) e^{i\omega t} dt. \tag{122.15}$$

Значение $\varphi_{il}(0)$ определяется «начальным условием» (119.9); поэтому

$$(\lambda_{ik} - i\omega\delta_{ik})(x_k x_l)^{(+)}_\omega = \beta^{-1}_{il}$$

или

$$(\zeta_{ik} - i\omega\beta_{ik})(x_k x_l)^{(+)}_\omega = \delta_{il},$$

где вместо коэффициентов λ_{ik} введены более удобные (ввиду их симметрии) кинетические коэффициенты $\zeta_{ik} = \beta_{il}\lambda_{ik}$ (см. (120.13)). Решение этой алгебраической системы уравнений

$$(x_k x_l)^{(+)}_\omega = (\zeta - i\omega\beta)^{-1}_{kl},$$

где -1 в показателе означает взятие обратной матрицы.

С другой стороны, интересующие нас компоненты спектрального разложения (122.11) выражаются через компоненты «одностороннего» разложения (122.15) равенствами

$$(x_i x_k)_\omega = (x_i x_k)^{(+)}_\omega + (x_k x_i)^{(+)^*}_\omega; \tag{122.16}$$

в этом легко убедиться, представив интеграл от $-\infty$ до $+\infty$ в виде суммы двух интегралов (от $-\infty$ до 0 и от 0 до $+\infty$), заменив в первом из них $t \to -t$ и воспользовавшись свойством симметрии (119.2). Таким образом, окончательно находим

$$(x_i x_k)_\omega = (\zeta - i\omega\beta)^{-1}_{ik} + (\zeta + i\omega\beta)^{-1}_{ki}. \tag{122.17}$$

В силу свойств симметрии матриц ζ_{ik} и β_{ik}, величины (122.17) автоматически обладают свойствами (122.14) [1]).

Полученные результаты можно представить в другом виде, введя в релаксационные уравнения «случайные силы» подобно тому, как это было сделано в конце § 118 для одной флуктуирующей величины. При этом корреляционные свойства этих сил формулируются в особенно простом виде, если ввести их в уравнения, записанные с помощью термодинамически взаимных величин — как это сделано в (120.5) или (120.13). Так, введя случайные силы Y_i в уравнения (120.13), запишем их в виде

$$\dot{X}_i = -\zeta_{ik} x_k + Y_i; \tag{122.18}$$

величинами Y_i можно пренебречь, когда x_i становятся больше своих средних флуктуаций. Аналогично тому, как это было сделано при выводе (122.10), получим после простого вычисления следующую формулу для спектрального разложения корреляционных функций случайных сил:

$$(Y_i Y_k)_\omega = \zeta_{ik} + \zeta_{ki}. \tag{122.19}$$

Как и в (122.10), эти величины не зависят от частоты.

Если же ввести случайные силы y_i в уравнения (120.5):

$$\dot{x}_i = -\gamma_{ik} X_k + y_i, \tag{122.20}$$

то для их корреляционной функции получится аналогичная формула

$$(y_i y_k)_\omega = \gamma_{ik} + \gamma_{ki}. \tag{122.21}$$

Эта формула очевидна без новых вычислений, если снова вспомнить о взаимном характере соответствия между величинами x_i и X_i (см. примеч. на с. 384). Преимущество формул (122.19)

[1]) Матрица величин β_{ik} всегда симметрична. Но если некоторые x_i и x_k ведут себя по-разному при обращении времени, то соответствующее $\beta_{ik} = 0$. Это следует из того, что β_{ik} есть коэффициент при произведении $x_i x_k$ в квадратичной форме (111.1), определяющей изменение энтропии при отклонении от равновесия. Поскольку энтропия инвариантна относительно обращения времени, а произведение $x_i x_k$ меняет знак, то энтропия не может содержать такого члена, т. е. должно быть $\beta_{ik} = 0$.

и (122.21) состоит в том, что в них входят компоненты самих матриц ζ_{ik} и γ_{ik}, а не обратных им[1]).

В качестве примера применения полученных формул рассмотрим флуктуации одномерного осциллятора. Другими словами, рассмотрим тело, покоящееся в равновесном положении ($Q = 0$), но способное совершать малые колебания по некоторой макроскопической координате Q. Благодаря флуктуациям координата Q будет в действительности испытывать отклонения от значения $Q = 0$. Средний квадрат этого отклонения определяется непосредственно по коэффициенту в квазиупругой силе, действующей на тело при его отклонении.

Напишем потенциальную энергию осциллятора в виде

$$U = \frac{m\omega_0^2}{2}Q^2,$$

где m — его «масса» (т. е. коэффициент пропорциональности между обобщенным импульсом и скоростью Q : $P = m\dot{Q}$), а ω_0 — частота свободных колебаний (в отсутствие трения). Тогда средняя квадратичная флуктуация (ср. задачу 7, § 112) будет равна

$$\langle Q^2\rangle = \frac{T}{m\omega_0^2}. \tag{122.22}$$

Спектральное разложение флуктуаций координаты произведем для общего случая, когда колебания осциллятора сопровождаются трением.

Уравнения движения осциллятора с трением гласят:

$$\dot{Q} = \frac{P}{m}, \tag{122.23}$$

$$\dot{P} = -m\omega_0^2 Q - \gamma\frac{P}{m}, \tag{122.24}$$

где — $\gamma P/m = -\gamma\dot{Q}$ есть сила трения. Как было объяснено в § 121, если рассматривать Q и как величины x_1 и x_2, то соответствующими X_1 и X_2 будут: $m\omega_0^2 Q/T$ и P/mT. Уравнения (122.23), (122.24) играют при этом роль соотношений $\dot{x}_i = -\gamma_{ik}X_k$, так что

$$\gamma_{11} = 0, \quad \gamma_{12} = -\gamma_{21} = -T, \quad \gamma_{22} = \gamma T.$$

[1]) Независимость выражений (122.19) и (122.21) от частоты означает (как и в случае формулы (122.10) для одной флуктуирующей величины), что сами корреляционные функции $\langle Y_i(t)Y_k(0)\rangle$ и $\langle y_i(t)y_k(0)\rangle$ содержат δ-функцию времени. Так,

$$\langle y_i(t)y_k(0)\rangle = (\gamma_{ik} + \gamma_{ki})\delta(t). \tag{122.21a}$$

Чтобы применить эти уравнения к флуктуациям, переписываем (122.24) в виде

$$\dot{P} = -m\omega_0^2 Q - \frac{\gamma}{m}P + y, \tag{122.25}$$

введя в его правую часть случайную силу y. Уравнение же (122.23), являющееся определением импульса, следует оставить неизменным. Согласно формуле (122.21) непосредственно находим спектральную плотность флуктуаций случайной силы:

$$(y^2)_\omega = 2\gamma_{22} = 2\gamma T. \tag{122.26}$$

Наконец, для нахождения искомого $(Q^2)_\omega$ пишем, подставив $P = m\dot{Q}$ в (122.25):

$$m\ddot{Q} + \gamma\dot{Q} + m\omega_0^2 Q = y. \tag{122.27}$$

Умножив это уравнение на $e^{i\omega t}$ и интегрируя по времени, найдем

$$(-m\omega^2 - i\omega\gamma + m\omega_0^2)Q_\omega = y_\omega,$$

откуда окончательно

$$(Q^2)_\omega = \frac{2\gamma T}{m^2(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \omega^2\gamma^2}. \tag{122.28}$$

§ 123. Обобщенная восприимчивость

Невозможно получить общую формулу для спектрального распределения произвольных флуктуаций, аналогичную формуле (122.9) для квазистационарных флуктуаций. Однако в ряде случаев оказывается возможным связать свойства флуктуаций с величинами, характеризующими поведение тела под действием определенных внешних воздействий. При этом речь может идти о флуктуациях как классических величин, так и величин квантовой природы.

Физические величины этой категории обладают тем свойством, что для каждой из них существует такое внешнее воздействие, которое описывается появлением в гамильтониане тела возмущающего оператора вида

$$\widehat{V} = -\widehat{x}f(t), \tag{123.1}$$

где $\widehat{x}$ — оператор данной физической величины, а возмущающая *обобщенная сила* f есть заданная функция времени.

Квантовомеханическое среднее значение при наличии такого возмущения отлично от нуля (в то время как в равновесном состоянии в отсутствие возмущения $\overline{x} = 0$) и может быть представлено в виде $\widehat{\alpha}f$, где $\widehat{\alpha}$ — линейный интегральный оператор,

действие которого на функцию $f(t)$ определяется формулой вида

$$\overline{x}(t) = \widehat{\alpha} f = \int_0^\infty \alpha(\tau) f(t-\tau) d\tau, \tag{123.2}$$

где $\alpha(\tau)$ — функция времени, зависящая от свойств тела. Значение $\overline{x}$ в момент времени t может, конечно, зависеть от значений силы f лишь в предшествующие (а не последующие) моменты времени; выражение (123.2) удовлетворяет этому требованию. О величине $\overline{x}(t)$ говорят как об *отклике* системы на внешнее возмущение.

Всякое зависящее от времени возмущение может быть сведено путем фурье-разложения к совокупности монохроматических компонент, зависящих от времени как $e^{-i\omega t}$. Подставив в (123.2) f и $\overline{x}$ в виде $f_\omega e^{-i\omega t}$ и $\overline{x}_\omega e^{-i\omega t}$, получим связь между фурье-компонентами силы и отклика в виде

$$\overline{x}_\omega = \alpha(\omega) f_\omega, \tag{123.3}$$

где функция $\alpha(\omega)$ определяется как

$$\alpha(\omega) = \int_0^\infty \alpha(t) e^{i\omega t} dt. \tag{123.4}$$

Задание этой функции полностью определяет поведение тела под влиянием данного возмущения. Мы будем называть $\alpha(\omega)$ *обобщенной восприимчивостью*[1]. Эта величина играет основную роль в излагаемой теории, поскольку через нее выражаются, как мы увидим, флуктуации величины x.

Функция $\alpha(\omega)$, вообще говоря, комплексна. Обозначим ее вещественную и мнимую части через α' и α'':

$$\alpha(\omega) = \alpha'(\omega) + i\alpha''(\omega). \tag{123.5}$$

Из определения (123.4) сразу видно, что

$$\alpha(-\omega) = \alpha^*(\omega). \tag{123.6}$$

[1]) В качестве примера укажем, что f может представлять собой внешнее электрическое поле, а x — электрический дипольный момент тела. При этом α является электрической поляризуемостью тела.

Определенная указанным образом величина $\alpha(\omega)$ оказывается более удобной, чем иногда используемый *обобщенный импеданс* $Z(\omega) = -1/(i\omega\alpha(\omega))$, представляющий собой коэффициент в соотношении $f_\omega = Z(\omega)(\dot{\overline{x}})_\omega$.

Отделяя здесь вещественную и мнимую части, находим

$$\alpha'(-\omega) = \alpha'(\omega), \quad \alpha''(-\omega) = -\alpha''(\omega), \tag{123.7}$$

т. е. $\alpha'(\omega)$ — четная, а $\alpha''(\omega)$ — нечетная функция частоты. При $\omega = 0$ функция $\alpha''(\omega)$ меняет знак, проходя через нуль (или в некоторых случаях через бесконечность).

Следует подчеркнуть, что свойство (123.6) выражает собой просто тот факт, что отклик $\overline{x}$ должен быть вещественным при всякой вещественной силе f. Если функция $f(t)$ чисто монохроматическая и задается вещественным выражением

$$f(t) = \operatorname{Re} f_0 e^{-i\omega t} = \frac{1}{2}[f_0 e^{-i\omega t} + f_0^* e^{i\omega t}], \tag{123.8}$$

то путем применения оператора α к каждому из двух членов получим

$$\overline{x} = \frac{1}{2}[\alpha(\omega) f_0 e^{-i\omega t} + \alpha(-\omega) f_0^* e^{i\omega t}]; \tag{123.9}$$

условие вещественности этого выражения совпадает с (123.6).

В пределе $\omega \to \infty$ функция $\alpha(\omega)$ стремится к конечному вещественному пределу α_∞. Для определенности будем считать ниже, что этот предел равен нулю; отличное от нуля α_∞ требует лишь очевидных незначительных изменений в некоторых из получаемых ниже формул.

Изменение состояния тела под влиянием «силы» f сопровождается поглощением (диссипацией) энергии; источником этой энергии служит внешнее воздействие, а после поглощения телом она превращается в нем в тепло. Эта диссипация тоже может быть выражена через величину α. Для этого воспользуемся равенством

$$\frac{dE}{dt} = \overline{\frac{\partial H}{\partial t}},$$

согласно которому производная по времени от средней энергии тела равна среднему значению частной производной по времени от гамильтониана тела (см. § 11). Поскольку в гамильтониане явно зависит от времени лишь возмущение $\widehat{V}$, то имеем

$$\frac{dE}{dt} = -\overline{x}\frac{df}{dt}. \tag{123.10}$$

Это соотношение играет важную роль в применениях излагаемой теории. Если нам известно выражение для изменения энергии в том или ином конкретном процессе, то, сравнивая его с (123.10), можно установить, какая величина играет роль «силы» f по отношению к интересующей нас переменной x.

Подставив $\overline{x}$ и f из (123.8), (123.9) в (123.10) и усреднив по времени, мы получим среднюю величину энергии, диссипируемой (в единицу времени) в системе под влиянием монохроматического возмущения; обозначим эту величину буквой Q. Члены, содержащие $\exp(\pm 2i\omega t)$, обращаются при усреднении в нуль, и мы находим [1])

$$Q = \frac{i\omega}{4}(\alpha^* - \alpha)|f_0|^2 \frac{\omega}{2}\alpha''(\omega)|f_0|^2. \tag{123.11}$$

Отсюда видно, что мнимая часть восприимчивости определяет диссипацию энергии. Поскольку всякий реальный процесс сопровождается некоторой диссипацией ($Q > 0$), то мы приходим к важному выводу о том, что для всех положительных значений переменной ω функция α'' отлична от нуля и положительна.

Оказывается возможным получить некоторые весьма общие соотношения для функции $\alpha(\omega)$ путем использования математического аппарата теории функций комплексного переменного. Будем рассматривать ω как комплексную переменную ($\omega = \omega' + i\omega''$) и исследуем свойства функции $\alpha(\omega)$ в верхней полуплоскости этой переменной. Из определения (123.4) и из факта конечности $\alpha(t)$ при всех положительных t следует, что $\alpha(\omega)$ есть однозначная функция во всей верхней полуплоскости и нигде не обращается в ней в бесконечность, т. е. не имеет особых точек. Действительно, при $\omega'' > 0$ в подынтегральном выражении в (123.4) имеется экспоненциально убывающий множитель $\exp(-t\omega'')$, а поскольку и функция $\alpha(t)$ конечна во всей области интегрирования, то интеграл сходится. Функция $\alpha(\omega)$ не имеет особенностей и на самой вещественной оси ($\omega'' = 0$), за исключением, возможно, лишь начала координат. Полезно обратить внимание на то, что вывод об отсутствии особых точек у функции $\alpha(\omega)$ в верхней полуплоскости является следствием физического принципа причинности. Последний проявляется в том, что интегрирование в (123.2) производится лишь по времени, предшествующему данному моменту t, в результате чего в формуле (123.4) область интегрирования и распространяется от 0 до ∞ (а не от $-\infty$ до $+\infty$).

[1]) Если речь идет не о чисто монохроматической функции $f(t)$, а о возмущении, действующем в течение ограниченного промежутка времени ($f \to 0$ при $|t| \to \infty$), то полная диссипация энергии за все время выражается через фурье-компоненты возмущения интегралом

$$\int\limits_{-\infty}^{\infty} Q\,dt = -\int\limits_{-\infty}^{\infty} i\omega\alpha(\omega)|f_\omega|^2 \frac{d\omega}{2\pi} \int\limits_{0}^{\infty} 2\omega\alpha''(\omega)|f_\omega|^2 \frac{d\omega}{2\pi}.$$

Из определения (123.4) очевидно, далее, что

$$\alpha(-\omega^*) = \alpha^*(\omega). \tag{123.12}$$

Это есть обобщение соотношения (123.6), относящегося к вещественным значениям ω. В частности, для чисто мнимых значений ω имеем: $\alpha(i\omega'') = \alpha^*(i\omega'')$, т. е. на верхней мнимой полуоси функция $\alpha(\omega)$ вещественна[1]).

Докажем следующую теорему: функция $\alpha(\omega)$ не принимает вещественных значений ни в какой конечной точке верхней полуплоскости, за исключением лишь точек мнимой оси; на последней же $\alpha(\omega)$ монотонно убывает от некоторого положительного значения $\alpha_0 > 0$ при $\omega = i0$ до нуля при $\omega = i\infty$. Отсюда же, в частности, будет следовать, что функция $\alpha(\omega)$ не имеет нулей в верхней полуплоскости.

Для доказательства[2]) воспользуемся известной теоремой теории функций комплексного переменного, согласно которой интеграл

$$\frac{1}{2\pi i}\int \frac{d\alpha(\omega)}{d\omega}\frac{d\omega}{\alpha(\omega)-a}, \tag{123.13}$$

взятый по замкнутому контуру C, равен разности между числом нулей и числом полюсов функции $\alpha(\omega)-a$ в области, ограниченной контуром. Пусть a — вещественное число, а в качестве C выберем контур, состоящий из вещественной оси и бесконечно удаленной полуокружности в верхней полуплоскости (рис. 53). Предположим сначала, что α_0 конечно. Поскольку в верхней полуплоскости функция $\alpha(\omega)$, а потому $\alpha(\omega)-a$, не имеет полюсов, то указанный интеграл дает просто число нулей разности $\alpha - a$, т. е. число точек, в которых $\alpha(\omega)$ принимает вещественное значение a.

Для вычисления интеграла пишем его в виде

$$\frac{1}{2\pi i}\int\limits_{C'} \frac{d\alpha}{\alpha - a},$$

причем интегрирование производится по контуру C' в плоскости комплексной переменной α, являющемуся отображением

[1]) В нижней же полуплоскости определение (123.4) неприменимо, так как интеграл расходится. Поэтому функция $\alpha(\omega)$ в нижней полуплоскости может быть определена лишь как аналитическое продолжение выражения (123.4) из верхней полуплоскости. В этой области $\alpha(\omega)$ имеет, вообще говоря, особые точки, в том числе точки ветвления, и для ее однозначного определения может понадобиться разрез по нижней полуоси. Равенство (123.12) означает тогда лишь комплексную сопряженность значений $\alpha(\omega)$ на двух берегах разреза.

[2]) Излагаемое ниже доказательство принадлежит Н. Н. Мейману.

контура C из плоскости ω. Вся бесконечно удаленная полуокружность отображается в точку $\alpha = 0$, а начало координат ($\omega = 0$) — в другую, тоже вещественную точку α_0. Правая же и левая вещественные полуоси ω отображаются в плоскости α в некоторые весьма сложные (вообще говоря, самопересекающиеся) кривые, лежащие соответственно целиком в верхней и нижней полуплоскостях. Существенно, что эти кривые нигде (кроме точек $\alpha = 0$ и $\alpha = \alpha_0$) не пересекают ось абсцисс, так как α не принимает вещественных значений ни при каком (кроме $\omega = 0$) конечном вещественном значении ω. Ввиду этого свойства контура C' полное изменение аргумента комплексного числа $\alpha - a$ при обходе вдоль него равно 2π (если число a лежит между 0 и α_0, как изображено на рис. 53) или нулю (если a лежит вне этого интервала) вне зависимости от числа самопересечений контура. Отсюда следует, что выражение (123.13) равно единице при $0 < a < \alpha_0$ и нулю при всяком другом значении a.

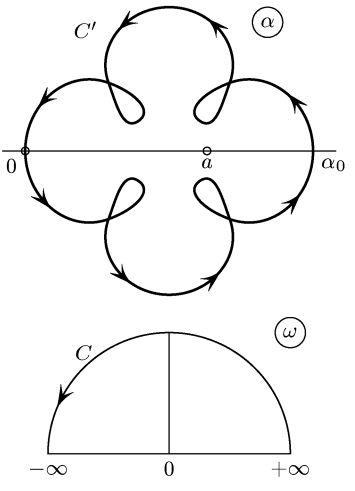


Рис. 53

Таким образом, мы приходим к выводу, что функция $\alpha(\omega)$ в верхней полуплоскости ω принимает всего по одному разу всякое вещественное значение a, лежащее в указанном интервале (и ни разу — значения, лежащие вне этого интервала). Отсюда прежде всего можно заключить, что на мнимой оси, где функция $\alpha(\omega)$ вещественна, она не может иметь ни максимума, ни минимума: в противном случае она принимала бы некоторые значения по крайней мере дважды. Следовательно, на мнимой оси функция $\alpha(\omega)$ меняется монотонно, пробегая здесь и только здесь по одному разу все вещественные значения от α_0 до нуля.

Если $\alpha_0 = \infty$ (т. е. $\alpha(\omega)$ имеет полюс в точке $\omega = 0$), то изложенное доказательство меняется лишь в том отношении, что при движении (в плоскости ω) вдоль вещественной оси надо обойти начало координат сверху по бесконечно малой полуокружности. Изменение контура C' на рис. 53 можно представлять себе при этом как результат отодвигания α_0 на бесконечность. Функция $\alpha(\omega)$ на мнимой оси в этом случае монотонно убывает от $+\infty$ до 0.

Далее выведем формулу, связывающую мнимую и вещественную части функции $\alpha(\omega)$ друг с другом. Для этого выберем какое-либо положительное вещественное значение $\omega = \omega_0$ и проинтегрируем выражение $\alpha/(\omega-\omega_0)$ по контуру, изображенному на рис. 54. Этот контур идет вдоль всей вещественной оси, огибая сверху точку $\omega = \omega_0 > 0$ (а также точку $\omega = 0$, если последняя является полюсом функции $\alpha(\omega)$). Контур замыкается бесконечно удаленной полуокружностью.

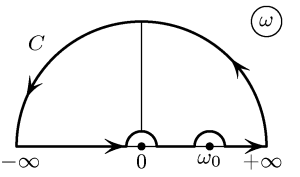


Рис. 54

На бесконечности $\alpha \to 0$, и потому функция $\alpha/(\omega-\omega_0)$ стремится к нулю быстрее, чем $1/\omega$. Поэтому интеграл

$$\int\limits_C \frac{\alpha(\omega)}{\omega-\omega_0}\,d\omega$$

сходится; поскольку же $\alpha(\omega)$ не имеет особых точек в верхней полуплоскости, а точка $\omega = \omega_0$ исключена из области интегрирования, то функция $\alpha/(\omega-\omega_0)$ аналитична во всей области внутри контура C, и написанный интеграл равен нулю.

Интеграл по бесконечно удаленной полуокружности обращается в нуль сам по себе. Точку же ω_0 обойдем по бесконечно малой полуокружности (радиуса $\rho \to 0$). Обход происходит по часовой стрелке и дает в интеграле вклад, равный $-i\pi\alpha(\omega_0)$. Если α_0 конечно, то обход начала координат излишен и интегрирование вдоль всей вещественной оси дает, таким образом,

$$\lim_{\rho\to 0}\left\{\int\limits_{-\infty}^{\omega_0-\rho}\frac{\alpha}{\omega-\omega_0}\,d\omega+\int\limits_{\omega_0+\rho}^{\infty}\frac{\alpha}{\omega-\omega_0}\,d\omega\right\}-i\pi\alpha(\omega_0)=0.$$

Первый член есть интеграл от $-\infty$ до $+\infty$, понимаемый в смысле главного значения. Отмечая это обстоятельство, как принято, перечеркнутым знаком интеграла, имеем

$$i\pi\alpha(\omega_0)=\diagup\!\!\!\!\int\limits_{-\infty}^{\infty}\frac{\alpha}{\omega-\omega_0}\,d\omega. \qquad (123.14)$$

Переменная интегрирования ω пробегает здесь лишь вещественные значения. Переобозначим ее буквой ξ, а буквой ω обозначим заданное вещественное значение ω_0; напишем также

функцию $\alpha(\omega)$ вещественного переменного ω в виде $\alpha = \alpha' + i\alpha''$. Отделяя в (123.14) вещественную и мнимую части, найдем окончательно следующие две формулы:

$$\alpha'(\omega) = \frac{1}{\pi} \int\limits_{-\infty}^{\infty} \frac{\alpha''(\xi)}{\xi - \omega}\, d\xi, \tag{123.15}$$

$$\alpha''(\omega) = -\frac{1}{\pi} \int\limits_{-\infty}^{\infty} \frac{\alpha'(\xi)}{\xi - \omega}\, d\xi. \tag{123.16}$$

Эти соотношения (которые называют *дисперсионными*) были впервые получены *Крамерсом* и *Кронигом* (*H. A. Kramers*, *R. L. Kronig*, 1927). Подчеркнем, что единственным существенным свойством функции $\alpha(\omega)$, использованным при выводе этих формул, является отсутствие особых точек в верхней полуплоскости[1]). Поэтому можно сказать, что формулы Крамерса–Кронига (как и указанное свойство функции $\alpha(\omega)$) являются прямым следствием принципа причинности.

Воспользовавшись нечетностью функции $\alpha''(\xi)$, можно переписать (123.15) в виде

$$\alpha'(\omega) = \frac{1}{\pi} \int\limits_{0}^{\infty} \frac{\alpha''(\xi)}{\xi - \omega}\, d\xi + \frac{1}{\pi} \int\limits_{0}^{\infty} \frac{\alpha''(\xi)}{\xi + \omega}\, d\xi$$

или

$$\alpha'(\omega) = \frac{2}{\pi} \int\limits_{0}^{\infty} \frac{\xi\alpha''(\xi)}{\xi^2 - \omega^2}\, d\xi. \tag{123.17}$$

Если функция $\alpha(\omega)$ имеет полюс в точке $\omega = 0$, вблизи которой $\alpha = iA/\omega$, то обход этого полюса по полуокружности дает в интеграле дополнительный вещественный член — A/ω, который должен быть прибавлен к левой части равенства (123.14). Соответственно такой же член появится и в формуле (123.16):

$$\alpha''(\omega) = -\frac{1}{\pi} \int\limits_{-\infty}^{\infty} \frac{\alpha'(\xi)}{\xi - \omega}\, d\xi + \frac{A}{\omega}. \tag{123.18}$$

[1]) Что касается свойства $\alpha \to 0$ при $\omega \to \infty$, то оно не является существенным: если бы предел α_∞ был отличен от 0, то надо было бы просто рассматривать разность $\alpha - \alpha_\infty$ вместо α с соответствующим очевидным видоизменением формул (123.15), (123.16). См. также задачу к § 126.

Формулы же (123.15) или (123.17) остаются без изменений.

Выведем еще формулу, выражающую значения $\alpha(\omega)$ на верхней мнимой полуоси через значения $\alpha''(\omega)$ на вещественной оси. Для этого рассмотрим интеграл

$$\int \frac{\omega\alpha(\omega)}{\omega^2+\omega_0^2}\,d\omega,$$

взятый по контуру, состоящему из вещественной оси и бесконечно удаленной полуокружности в верхней полуплоскости (ω_0 — вещественное число). Этот интеграл выражается через вычет подынтегрального выражения относительно полюса $\omega = i\omega_0$. С другой стороны, интеграл по бесконечно удаленной полуокружности исчезает, так что получаем

$$\int\limits_{-\infty}^{\infty} \frac{\omega\alpha(\omega)}{\omega^2+\omega_0^2}\,d\omega = i\pi\alpha(i\omega_0).$$

В левой части равенства вещественная часть интеграла обращается в нуль в силу нечетности интегрируемой функции. Заменив также обозначения ω_0 и ω на ω и ξ, получим окончательно:

$$\alpha(i\omega) = \frac{2}{\pi}\int\limits_0^{\infty} \frac{\xi\alpha''(\xi)}{\omega^2+\xi^2}\,d\xi. \tag{123.19}$$

Если проинтегрировать обе части этого соотношения по $d\omega$, то получается

$$\int\limits_0^{\infty} \alpha(i\omega)\,d\omega = \int\limits_0^{\infty} \alpha''(\omega)\,d\omega. \tag{123.20}$$

§ 124. Флуктуационно-диссипационная теорема

Приступим теперь к вычислениям, имеющим целью связать флуктуации величины x с введенной в предыдущем параграфе обобщенной восприимчивостью.

Пусть тело, к которому относится величина x, находится в некотором определенном (n-м) стационарном состоянии. Среднее значение (122.8) вычисляется как соответствующий диагональный матричный элемент оператора

$$\frac{1}{2}(\widehat{x}_\omega\widehat{x}_{\omega'} + \widehat{x}_{\omega'}\widehat{x}_\omega)_{nn} = \frac{1}{2}\sum_m [(x_\omega)_{nm}(x_{\omega'})_{mn} + (x_{\omega'})_{nm}(x_\omega)_{mn}], \tag{124.1}$$

где суммирование распространяется по всему спектру уровней энергии (ввиду комплексности оператора $\widehat{x}_\omega$ два члена в квадратных скобках не совпадают друг с другом).

Зависимость оператора $\widehat{x}(t)$ от времени означает, что вычисление его матричных элементов должно производиться с помощью зависящих от времени волновых функций. Поэтому имеем

$$(x_\omega)_{nm} = \int\limits_{-\infty}^{\infty} x_{nm} e^{i(\omega_{nm}+\omega)t} dt 2\pi x_{nm}\delta(\omega_{nm}+\omega), \tag{124.2}$$

где x_{nm} — обычный, не зависящий от времени матричный элемент оператора $\widehat{x}$, выраженного через координаты частиц тела, а $\omega_{nm} = (E_n - E_m)/\hbar$ — частота перехода между состояниями n и m. Таким образом,

$$\frac{1}{2}(\widehat{x}_\omega \widehat{x}_{\omega'} + \widehat{x}_{\omega'}\widehat{x}_\omega)_{nn} =$$

$$= 2\pi^2 \sum_m |x_{nm}|^2 [\delta(\omega_{nm}+\omega)\delta(\omega_{mn}+\omega') + \delta(\omega_{nm}+\omega')\delta(\omega_{mn}+\omega)]$$

(здесь учтено, что $x_{nm} = x^*_{mn}$ ввиду вещественности x). Произведения δ-функций в квадратных скобках можно, очевидно, переписать в виде

$$\delta(\omega_{nm}+\omega)\delta(\omega+\omega') + \delta(\omega_{mn}+\omega)\delta(\omega+\omega').$$

Сравнивая после этого с(122.8), получим следующую формулу:

$$(x^2)_\omega = \pi \sum_m |x_{nm}|^2 [\delta(\omega+\omega_{nm}) + \delta(\omega+\omega_{mn})]. \tag{124.3}$$

В связи с формой записи этого выражения сделаем следующее замечание. Хотя уровни энергии макроскопического тела, строго говоря, дискретны, но они расположены так густо, что фактически образуют непрерывный спектр. Формулу (124.3) можно написать без δ-функций, если усреднить ее по малым (но содержащим все же много уровней) интервалам частот. Если $\Gamma(E)$ — число уровней энергии, меньших E, то

$$(x^2)_\omega = \pi\hbar |x_{nm}|^2 \Big(\frac{d\Gamma}{dE_m} + \frac{d\Gamma}{dE'_m}\Big), \tag{124.4}$$

где $E_m = E_n + \hbar\omega$, $E'_m = E_n - \hbar\omega$.

Предположим теперь, что на тело действует периодическое (с частотой ω) возмущение, описывающееся оператором

$$\widehat{V} = -f\widehat{x} = -\frac{1}{2}(f_0 e^{-i\omega t} + f_0^* e^{i\omega t})\widehat{x}. \tag{124.5}$$

Под влиянием возмущения система совершает переходы, причем вероятность перехода $n \to m$ (в единицу времени) дается формулой

$$w_{mn} = \frac{\pi |f_0|^2}{2\hbar^2} |x_{mn}|^2 [\delta(\omega + \omega_{mn}) + \delta(\omega + \omega_{nm})] \tag{124.6}$$

(см. III, § 42). Два члена в этой формуле возникают соответственно из двух членов в (124.5). При каждом переходе система поглощает (или отдает) квант $\hbar\omega$. Сумма

$$Q = \sum_m w_{mn} \hbar \omega_{mn}$$

дает среднюю энергию, поглощаемую телом (в единицу времени); источником этой энергии является внешнее возмущение, а поглощаясь телом, она диссипируется в нем. Подставив (124.6), получим

$$Q = \frac{\pi}{2\hbar} |f_0|^2 \sum_m |x_{nm}|^2 [\delta(\omega + \omega_{mn}) + \delta(\omega + \omega_{nm})] \omega_{mn}$$

или, учитывая, что δ-функции отличны от нуля лишь при равном нулю аргументе,

$$Q = \frac{\pi}{2\hbar} \omega |f_0|^2 \sum_m |x_{nm}|^2 [\delta(\omega + \omega_{nm}) - \delta(\omega + \omega_{mn})]. \tag{124.7}$$

Сравнивая (124.7) с (123.11), находим

$$\alpha''(\omega) = \frac{\pi}{\hbar} \sum_m |x_{nm}|^2 [\delta(\omega + \omega_{nm}) - \delta(\omega + \omega_{mn})]. \tag{124.8}$$

Вычисленные таким образом величины $(x^2)_\omega$ и α'' связаны между собой простым соотношением. Оно выявляется, однако, лишь после того, как эти величины будут выражены через температуру тела. Для этого производим усреднение с помощью распределения Гиббса (ср. примеч. на с. 410). Для $(x^2)_\omega$ имеем

$$(x^2)_\omega = \pi \sum_{n,m} \rho_n |x_{nm}|^2 [\delta(\omega + \omega_{nm}) + \delta(\omega + \omega_{mn})],$$

где для краткости обозначено

$$\rho_n = \exp \frac{F - E_n}{T},$$

E_n — уровни энергии тела, F — его свободная энергия. Поскольку суммирование производится теперь по обоим индексам m и n, то

можно менять их обозначение. Раскрыв квадратные скобки и заменив во втором члене m и n друг на друга, получим

$$(x^2)_\omega = \pi \sum_{m,n} (\rho_n + \rho_m)|x_{nm}|^2 \delta(\omega + \omega_{nm}) =$$

$$= \pi \sum_{m,n} \rho_n (1 + e^{\hbar\omega_{nm}/T})|x_{nm}|^2 \delta(\omega + \omega_{nm})$$

или, ввиду наличия в суммируемом выражении δ-функции,

$$(x^2)_\omega = \pi(1 + e^{-\hbar\omega/T}) \sum_{m,n} \rho_n |x_{nm}|^2 \delta(\omega + \omega_{nm}).$$

Совершенно аналогичным путем получим

$$\alpha'' = \frac{\pi}{\hbar}(1 - e^{-\hbar\omega/T}) \sum_{m,n} \rho_n |x_{nm}|^2 \delta(\omega + \omega_{nm}).$$

Сравнивая друг с другом эти два выражения, найдем

$$(x^2)_\omega = \hbar\alpha'' \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega}{2T} = 2\hbar\alpha'' \Big\{ \frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\hbar\omega T} - 1} \Big\}. \tag{124.9}$$

Полный же средний квадрат флуктуирующей величины дается интегралом

$$\langle x^2 \rangle = \frac{\hbar}{\pi} \int_0^\infty \alpha''(\omega) \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega}{2T}\, d\omega. \tag{124.10}$$

Эти важные формулы составляют содержание *флуктуационно-диссипационной теоремы* (коротко ФДТ), сформулированной Калленом и Вельтоном (*H. B. Callen, T. A. Welton*, 1951). Они связывают флуктуации физических величин с диссипативными свойствами системы при внешнем воздействии на нее. Обратим внимание на то, что множитель в фигурных скобках в (124.9) представляет собой среднюю энергию (в единицах $\hbar\omega$) осциллятора при температуре T; член $1/2$ отвечает нулевым колебаниям.

Подобно тому, как это было сделано в конце § 118, полученные результаты можно представить в другом виде, рассматривая формальным образом самопроизвольные флуктуации величины x как результат воздействия некоторых фиктивных случайных сил. При этом удобно записывать формулы, вводя фурье-компоненты x_ω и f_ω так, как если бы x было классической величиной. Связь между ними записывается в виде

$$x_\omega = \alpha(\omega) f_\omega, \tag{124.11}$$

подобном (123.3), после чего для средних квадратичных флуктуаций имеем

$$\langle x_\omega x_{\omega'}\rangle = \alpha(\omega)\alpha(\omega')\langle f_\omega f_{\omega'}\rangle,$$

или, переходя к спектральным плотностям флуктуаций, согласно определению (122.4):

$$(x^2)_\omega = \alpha(\omega)\alpha(-\omega)(f^2)_\omega = |\alpha(\omega)|^2(f^2)_\omega.$$

Для спектральной плотности среднего квадрата случайной силы имеем, следовательно, из (124.9)

$$(f^2)_\omega = \frac{\hbar\alpha''(\omega)}{|\alpha(\omega)|^2}\operatorname{cth}\frac{\hbar\omega}{2T}. \tag{124.12}$$

Такая трактовка может представить определенные преимущества в конкретных применениях теории.

Вывод ФДТ основан на рассмотрении внешнего воздействия (124.5) как малого возмущения; с малостью воздействия связана также и линейность отклика системы — линейность связи между $\overline{x}$ и силой f. Подчеркнем, однако, что это обстоятельство отнюдь не приводит к появлению каких-либо физических ограничений на допустимые значения средней флуктуации самой величины x. Малость воздействия всегда может быть обеспечена сколь угодной малостью вспомогательной величины f, не фигурирующей в окончательной формулировке ФДТ. Таким образом, для рассматриваемой категории физических величин x свойства их флуктуаций (в термодинамически равновесной системе) полностью определяются свойствами отклика системы на сколь угодно слабое внешнее воздействие.

При температурах $T \gg \hbar\omega$ имеем $\operatorname{cth}(\hbar\omega/2T) \approx 2T/\hbar\omega$, и формула (124.9) принимает вид

$$(x^2)_\omega = \frac{2T}{\omega}\alpha''(\omega). \tag{124.13}$$

Из нее выпадает квантовая постоянная в соответствии с тем, что в этих условиях флуктуации классичны.

Если неравенство $T \gg \hbar\omega$ справедливо при всех существенных частотах (частоты, для которых $\alpha''(\omega)$ существенно отлично от нуля), то к классическому пределу можно перейти и в интегральной формуле (124.10):

$$\langle x^2\rangle = \frac{2T}{\pi}\int\limits_0^\infty \frac{\alpha''(\omega)}{\omega}\,d\omega.$$

Но согласно (123.17) этот интеграл выражается через статическое значение $\alpha'(0) = \alpha(0)$, так что[1])

$$\langle x^2 \rangle = T\alpha(0). \tag{124.14}$$

Остановимся, наконец, на связи изложенных результатов с теорией квазистационарных флуктуаций (§ 118).

Прежде всего заметим, что если величина x такова, что ее флуктуации малы в подразумевавшемся в § 110 смысле (т. е. допустимо разложение энтропии (110.3)), то средний квадрат $\langle x^2 \rangle = 1/\beta$. Сравнение с (124.14) показывает, что для такой величины

$$\alpha(0) = \frac{1}{\beta T}. \tag{124.15}$$

Пусть далее x относится к категории величин, флуктуации которых квазистационарны. Предположим, что тело подвергается воздействию статической силы f. Это приводит к смещению состояния равновесия, в котором $\overline{x}$ уже отлично от нуля и равно $\overline{x} = \alpha(0)f = f/\beta T$. Макроскопическое уравнение, описывающее релаксацию далекой от равновесия системы, будет тогда иметь вид

$$\dot{x} = -\lambda\Big(x - \frac{f}{\beta T}\Big), \tag{124.16}$$

отличающийся от уравнения $\dot{x} = -\lambda x$ (118.5) тем, что скорость $\dot{x}$ обращается в нуль не при $x = 0$, а при $x = f/\beta T$.

Уравнение (124.16) можно считать применимым и в случае, когда тело подвержено воздействию зависящего от времени возмущения, если только период изменения силы $f(t)$ велик по сравнению со временем установления неполного равновесия (отвечающего каждому заданному значению x). Если $f(t)$ — периодическая (с частотой ω) функция времени, то с той же частотой

---

[1]) Это выражение можно получить также и прямо из распределения Гиббса в классической статистике. Пусть $x = x(q,p)$ — некоторая классическая величина. Вводя в энергию системы член $-xf$ (с постоянным f), для среднего значения $\overline{x}$ будем иметь

$$\overline{x} = \int x(p,q) \exp \frac{F - E(q,p) + x(q,p)f}{T}\, dq\, dp.$$

По определению $\alpha(0) = d\overline{x}/df$ при $f \to 0$; дифференцируя написанное выражение, находим

$$\alpha(0) = \frac{1}{T}\int x^2 \exp \frac{F - E}{T}\, dq\, dp = \frac{1}{T}\langle x^2 \rangle$$

(свободная энергия F тоже зависит от f, но член с производной $\partial F/\partial f$ выпадает после того, как будет положено $f = 0$, т. е. $\overline{x} = 0$).

будет меняться и макроскопическое значение $x(t)$. Подставив в уравнение (124.16) $f(t)$ и $x(t)$ в виде (123.8), (123.9) и отделив в нем члены, содержащие $\exp(-i\omega t)$ и $\exp i\omega t$, получим

$$-i\omega\alpha(\omega)f_0 = -\lambda\alpha(\omega)f_0 + \frac{\lambda}{\beta T}f_0,$$

откуда

$$\alpha(\omega) = \frac{\lambda}{\beta T(\lambda - i\omega)}. \tag{124.17}$$

Согласно ФДТ (124.9) находим теперь

$$(x^2)_\omega = \frac{2\lambda}{\beta(\lambda^2+\omega^2)}\frac{\hbar\omega}{2T}\operatorname{cth}\frac{\hbar\omega}{2T}. \tag{124.18}$$

Этот результат обобщает формулу (122.9), относящуюся к флуктуациям классической величины. Выражение (124.18) отличается от (122.9) множителем

$$\frac{\hbar\omega}{2T}\operatorname{cth}\frac{\hbar\omega}{2T}, \tag{124.19}$$

обращающимся в единицу в классическом пределе, когда $\hbar\omega \ll T$.

Уравнение (124.16) можно рассматривать и в другом аспекте: не как макроскопическое уравнение движения далекой от равновесия системы (находящейся под внешним воздействием), а как уравнение для флуктуаций величины $x(t)$ в равновесной замкнутой системе, происходящих под влиянием случайной силы f. В такой интерпретации оно отвечает уравнению (118.9), так что оба определения случайной силы отличаются лишь множителем: $y = \lambda f/T\beta$. Для спектральной плотности $(y^2)_\omega$ найдем, подставив (124.17) в (124.12):

$$(y^2)_\omega = \frac{2\lambda}{\beta}\frac{\hbar\omega}{2T}\operatorname{cth}\frac{\hbar\omega}{2T}, \tag{124.20}$$

что отличается от прежнего выражения (122.10) тем же множителем (124.19).

§ 125. Флуктуационно-диссипационная теорема для нескольких величин

ФДТ легко может быть обобщена на случай, когда рассматриваются одновременно несколько флуктуирующих величин x_i.

Обобщенные восприимчивости определяются в таком случае по отклику системы на возмущение вида

$$\widehat{V} = -\widehat{x}_i f_i(t) \tag{125.1}$$

и представляют собой коэффициенты в линейной связи между фурье-компонентами средних значений $\overline{x}_i(t)$ и обобщенных сил $f_i(t)$:

$$\overline{x}_{i\omega} = \alpha_{ik}(\omega) f_{k\omega}. \tag{125.2}$$

Изменение энергии системы выражается через внешнее возмущение согласно соотношению

$$\dot{E} = -\dot{f}_i \overline{x}_i. \tag{125.3}$$

Эта формула, как и (123.10), обычно служит в конкретных применениях теории для установления фактического соответствия между величинами x_i и f_i.

Спектральные плотности флуктуаций вводятся по средним значениям симметризованных операторных произведений:

$$\frac{1}{2}\langle \widehat{x}_{i\omega}\widehat{x}_{k\omega'} + \widehat{x}_{k\omega'}\widehat{x}_{i\omega}\rangle = 2\pi (x_i x_k)_\omega \delta(\omega + \omega'), \tag{125.4}$$

обобщающих выражение (122.8). Вычисление этого среднего как диагонального (nn) матричного элемента, аналогичное выводу (124.3), приводит к результату

$$(x_i x_k)_\omega = \pi \sum_m [(x_i)_{nm}(x_k)_{mn}\delta(\omega + \omega_{nm}) + \\ + (x_k)_{nm}(x_i)_{mn}\delta(\omega + \omega_{mn})]. \tag{125.5}$$

Пусть на систему действует периодическое возмущение, в котором

$$f_i(t) = \frac{1}{2}(f_{0i}e^{-i\omega t} + f_{0i}^* e^{i\omega t}). \tag{125.6}$$

Отклик системы на это возмущение:

$$\overline{x}_i(t) = \frac{1}{2}[\alpha_{ik}(\omega) f_{0k} e^{-i\omega t} + \alpha_{ik}^*(\omega) f_{0i}^* e^{i\omega t}]. \tag{125.7}$$

Подставив (125.6), (125.7) в (125.3) и усреднив по периоду возмущения, получим вместо (123.11) следующее выражение для диссипации энергии:

$$Q = \frac{i\omega}{4}(\alpha_{ik}^* - \alpha_{ki}) f_{0i} f_{0k}^*. \tag{125.8}$$

С другой стороны, вычисление, аналогичное выводу (124.7), дает

$$Q = \frac{\pi}{2\hbar}\omega \sum_m f_{0i} f^*_{0k}[(x_i)_{mn}(x_k)_{nm}\delta(\omega+\omega_{nm}) - \\ - (x_i)_{nm}(x_k)_{mn}\delta(\omega+\omega_{mn})],$$

а сравнив с (125.8), получим

$$\alpha^*_{ik} - \alpha_{ki} = \\ = -\frac{2\pi i}{\hbar}\sum_m[(x_i)_{mn}(x_k)_{nm}\delta(\omega+\omega_{nm}) - (x_i)_{nm}(x_k)_{mn}\delta(\omega+\omega_{mn})]. \tag{125.9}$$

Наконец усреднив (125.5) и (125.9) по распределению Гиббса, как это было сделано в предыдущем параграфе, найдем следующую формулу, обобщающую флуктуационно-диссипационную теорему (124.9):

$$(x_i x_k)_\omega = \frac{1}{2} i\hbar(\alpha^*_{ki} - \alpha_{ik}) \operatorname{cth}\frac{\hbar\omega}{2T}. \tag{125.10}$$

Аналогично формулам (124.11), (124.12) можно выразить и формулу (125.10) через фиктивные случайные силы, действие которых дало бы результат, эквивалентный самопроизвольным флуктуациям величин x_i. Для этого пишем

$$x_{i\omega} = \alpha_{ik} f_{k\omega}, \quad f_{i\omega} = \alpha^{-1}_{ik} x_{k\omega} \tag{125.11}$$

и далее

$$(f_i f_k)_\omega = \alpha^{-1}_{il}\alpha^{-1}_{km}(x_l x_m)_\omega.$$

Подставив сюда (125.10), получим

$$(f_i f_k)_\omega = \frac{i\hbar}{2}(\alpha^{-1}_{ik} - \alpha^{-1^*}_{ki}) \operatorname{cth}\frac{\hbar\omega}{2T}. \tag{125.12}$$

Полученные результаты позволяют сделать определенные заключения о свойствах симметрии обобщенных восприимчивостей $\alpha_{ik}(\omega)$ (*H. B. Callen, M. L. Barrash, J. L. Jackson, R. F. Green*, 1952). Предположим сначала, что величины x_i, x_k инвариантны относительно обращения времени; тогда их операторы $\widehat{x}_i$, $\widehat{x}_k$ вещественны. Кроме того, будем считать, что тело не обладает магнитной структурой (см. примеч. на с. 456) и не находится во внешнем магнитном поле; тогда вещественны и волновые функции его стационарных состояний[1]). Поэтому будут вещественны также и матричные элементы величин x, а

[1]) Точные уровни энергии системы взаимодействующих частиц могут быть вырождены только по направлениям полного момента системы. Этот

учитывая эрмитовость матриц x_{nm}, имеем $x_{nm} = x^*_{mn} = x_{mn}$. Тогда правая, а потому и левая части равенства (125.9) симметричны по индексам i, k. Таким образом, $\alpha^*_{ik} - \alpha_{ki} = \alpha^*_{ki} - \alpha_{ik}$ или $\alpha_{ik} + \alpha^*_{ik} = \alpha_{ki} + \alpha^*_{ki}$, т. е. мы приходим к выводу о симметричности вещественной части α_{ik}

Но вещественная (α'_{ik}) и мнимая (α''_{ik}) части каждой из величин α_{ik} связаны друг с другом линейными интегральными соотношениями — формулами Крамерса–Кронига. Поэтому из симметричности α'_{ik} следует симметричность также и α''_{ik}, а потому и целиком α_{ik}. Таким образом, приходим к окончательному результату:

$$\alpha_{ik}(\omega) = \alpha_{ki}(\omega). \tag{125.13}$$

Вид этих соотношений несколько меняется, если тело находится во внешнем магнитном поле $\mathbf{H}$. Волновые функции системы в магнитном поле не вещественны, а обладают свойством $\psi^*(\mathbf{H}) = \psi(-\mathbf{H})$. Соответственно для матричных элементов величин x имеем

$$x_{nm}(\mathbf{H}) = x_{mn}(-\mathbf{H}),$$

и выражение в правой части (125.9) не меняется при перестановке индексов i, k лишь при условии одновременного изменения знака $\mathbf{H}$. Поэтому мы приходим к соотношению

$$\alpha^*_{ik}(\mathbf{H}) - \alpha_{ki}(\mathbf{H}) = \alpha^*_{ik}(-\mathbf{H}) - \alpha_{ki}(-\mathbf{H})$$

Еще одно соотношение дает формула Крамерса–Кронига (123.14), в силу которой имеет место связь вида $\alpha_{ki} = i\widehat{J}(\alpha_{ki})$, где $\widehat{J}$ — вещественный линейный оператор. Сложив это равенство с эрмитово-сопряженным равенством $\alpha^*_{ik} = -i\widehat{J}(\alpha^*_{ik})$, получим

$$\alpha^*_{ik} + \alpha_{ki} = -i\widehat{J}(\alpha^*_{ik} - \alpha_{ki})$$

(все α_{ik} берутся здесь, разумеется, при одном и том же значении $\mathbf{H}$). Отсюда видно, что если разность $\alpha^*_{ik} - \alpha_{ki}$ обладает каким-либо свойством симметрии, то тем же свойством обладает и сумма $\alpha^*_{ik} + \alpha_{ki}$, потому и сами величины α_{ik}. Таким образом,

$$\alpha_{ik}(\omega; \mathbf{H}) = \alpha_{ki}(\omega; -\mathbf{H}). \tag{125.14}$$

Пусть, наконец, среди величин x есть такие, которые меняют знак при обращении времени. Оператор такой величины чисто мнимый, и потому $x_{nm} = x^*_{mn} = -x_{mn}$. Если обе величины x_i,

---

источник вырождения можно исключить, предполагая тело заключенным в сосуд с неподвижными стенками. После этого уровни энергии тела будут невырожденными, а потому соответствующие им точные волновые функции могут быть выбраны вещественными.

x_k относятся к такому роду, то весь вывод и результат (125.13) остаются неизменными. Если же одна из двух величин меняет знак при обращении времени, то при перестановке индексов i, k правая часть равенства (125.9) меняет знак. Соответственно вместо (125.13) получим

$$\alpha_{ik}(\omega) = -\alpha_{ki}(\omega), \tag{125.15}$$

или для тела в магнитном поле

$$\alpha_{ik}(\omega; \mathbf{H}) = -\alpha_{ki}(\omega; -\mathbf{H}). \tag{125.16}$$

Все эти соотношения можно, разумеется, получить и из формулы (125.10) как следствие временной симметрии флуктуаций. Так, если две величины x_i и x_k ведут себя одинаково по отношению к обращению времени, то в силу указанной симметрии величина $(x_i x_k)_\omega$ вещественна и симметрична по индексам i, k (см. § 122). Тогда и правая часть формулы (125.10) должна быть симметрична по тем же индексам, и мы снова приходим к результату (125.13). Такой вывод свойств симметрии обобщенных восприимчивостей аналогичен выводу принципа симметрии кинетических коэффициентов в § 120; мы увидим ниже, что формулы (125.13)–(125.16) можно рассматривать как обобщение этого принципа.

Связь обощенных восприимчивостей с кинетическими коэффициентами выясняется путем сопоставлений ФДТ с теорией квазистационарных флуктуаций нескольких величин. Выпишем соответствующие формулы, не повторяя заново всех рассуждений, подобных произведенным в конце предыдущего параграфа для случая одной величины.

Статические значения восприимчивостей связаны с коэффициентами разложения энтропии β_{ik} равенствами

$$T\alpha_{ik}(0) = \beta_{ik}^{-1}.$$

Поэтому смещение состояния равновесия при воздействии на систему статических сил f_k определяется значениями

$$\overline{x}_i = \alpha_{ik}(0) f_k = \beta_{ik}^{-1} f_k / T, \quad \overline{X}_i = \beta_{ik} \overline{x}_k = f_i / T.$$

Макроскопические уравнения движения неравновесной системы, находящейся под действием квазистатических сил $f_k(t)$, можно представить в виде

$$\dot{x}_i = -\gamma_{ik}\Big(X_k - \frac{f_k}{T}\Big), \tag{125.17}$$

отличающемся от (120.5) заменой X_k на $X_k - f_k/T$.

Подставив в (125.17) $x_i(t)$ и $f_i(t)$ в виде периодических функций (125.6), (125.7) (причем X_k записываются в виде линейных комбинаций $X_k = \beta_{kl}x_l$), получим

$$-i\omega\alpha_{im}f_{0m} = -\gamma_{ik}\beta_{kl}\alpha_{lm}f_{0m} + \frac{1}{T}\gamma_{im}f_{0m},$$

откуда ввиду произвольности f_{0m} следуют соотношения между коэффициентами

$$-i\omega\alpha_{im} + \gamma_{ik}\beta_{kl}\alpha_{lm} = \frac{1}{T}\gamma_{im},$$

или

$$\alpha_{ik} = \frac{1}{T}(\beta_{ik} - i\omega\gamma_{ik}^{-1})^{-1}. \tag{125.18}$$

Этим и устанавливается искомая связь между α_{ik} и кинетическими коэффициентами γ_{ik}.

Величины β_{ik} по определению симметричны по своим индексам (как производные $-\partial^2 S/\partial x_i \partial x_k$). Поэтому из симметрии α_{ik} следует такая же симметрия γ_{ik}, т. е. обычный принцип симметрии кинетических коэффициентов.

Рассматривая f_k в уравнениях (125.17) как случайные силы, получим для них (путем подстановки (125.18) в (125.12))

$$(f_i f_k)_\omega = \frac{1}{2}\hbar\omega T(\gamma_{ik}^{-1} + \gamma_{ki}^{-1})\operatorname{cth}\frac{\hbar\omega}{2T}.$$

Если же определить случайные силы y_i так, как это сделано в (122.20), то $y_i = \gamma_{ik}f_k/T$; для их спектрального распределения имеем

$$(y_i y_k)_\omega = (\gamma_{ik} + \gamma_{ki})\frac{\hbar\omega}{2T}\operatorname{cth}\frac{\hbar\omega}{2T}. \tag{125.19}$$

Это выражение отличается от (122.21) тем же множителем (124.19), обращающимся в единицу в классическом пределе.

§ 126. Операторное выражение обобщенной восприимчивости

Флуктуационно-диссипационную теорему можно рассматривать также и в обратном аспекте, прочтя равенство (124.9) справа налево и записав $(x^2)_\omega$ в явном виде как фурье-компоненту корреляционной функции:

$$\alpha''(\omega) = \frac{1}{2\hbar}\operatorname{th}\frac{\hbar\omega}{2T}\int\limits_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t}\langle\widehat{x}(0)\widehat{x}(t) + \widehat{x}(t)\widehat{x}(0)\rangle\, dt. \tag{126.1}$$

В таком виде эта формула дает принципиальную возможность вычисления функции $\alpha''(\omega)$ по микроскопическим свойствам системы. Недостаток ее состоит, однако, в том, что ею прямо определяется лишь мнимая часть, а не вся функция $\alpha(\omega)$. Можно получить аналогичную формулу, лишенную этого недостатка. Для этого произведем прямое квантовомеханическое вычисление среднего значения $\overline{x}$ в возмущенной системе (с оператором возмущения (124.5))[1]).

Пусть $\Psi_n^{(0)}$ — волновые функции невозмущенной системы. Следуя общему методу (см. III, § 40), ищем волновые функции возмущенной системы в первом приближении в виде

$$\Psi_n = \Psi_n^{(0)} + \sum_m a_{mn}\Psi_m^{(0)}, \tag{126.2}$$

где коэффициенты a_{mn} удовлетворяют уравнениям

$$i\hbar\frac{da_{mn}}{dt} = V_{mn}e^{i\omega_{mn}t} = -\frac{1}{2}x_{mn}e^{i\omega_{mn}t}(f_0e^{-i\omega t} + f_0^*e^{i\omega t}).$$

При решении этого уравнения следует считать, что возмущение «адиабатически» включается к моменту времени t от времени $t = -\infty$ (ср. III, § 43); это значит, что в множителях $e^{\pm i\omega t}$ надо заменить $\omega \to \omega \mp i0$ (где символ $i0$ означает $i\delta$ при $\delta \to +0$). Тогда

$$a_{mn} = \frac{1}{2\hbar}x_{mn}e^{i\omega_{mn}t}\left[\frac{f_0e^{-i\omega t}}{\omega_{mn}-\omega-i0} + \frac{f_0^*e^{i\omega t}}{\omega_{mn}+\omega-i0}\right]. \tag{126.3}$$

С помощью полученной таким образом функции Ψ_n вычисляем среднее значение величины $\overline{x}$ как соответствующий диагональный матричный элемент оператора $\widehat{x}$. В том же приближении имеем

$$\overline{x} = \int \Psi_n^*\widehat{x}\Psi_n\,dq = \sum_m(a_{mn}x_{nm}e^{i\omega_{nm}t} + a_{mn}^*x_{mn}e^{i\omega_{mn}t}) =$$
$$= \frac{1}{2\hbar}\sum_m x_{mn}x_{nm}\left[\frac{1}{\omega_{mn}-\omega-i0} + \frac{1}{\omega_{mn}+\omega+i0}\right]f_0e^{-i\omega t} + \text{к. с.}$$

Сравнив этот результат с определением (123.9), найдем

$$\alpha(\omega) = \frac{1}{\hbar}\sum_m |x_{mn}|^2\left[\frac{1}{\omega_{mn}-\omega-i0} + \frac{1}{\omega_{mn}+\omega+i0}\right]. \tag{126.4}$$

[1]) Такой путь прямее, чем использование соотношений Крамерса–Кронига для определения $\alpha'(\omega)$ (а затем и всей $\alpha(\omega)$) по $\alpha''(\omega)$.

Вещественная и мнимая части в этом выражении разделяются с помощью формулы

$$\frac{1}{x \pm i0} = P\frac{1}{x} \mp i\pi\delta(x) \tag{126.5}$$

(см. III, (43.10)). Для $\alpha''(\omega)$ мы вернемся, разумеется, к прежнему результату (124.8).

Легко видеть, что выражение (126.4) представляет собой фурье-образ функции

$$\alpha(t) = \begin{cases} \frac{i}{\hbar}\langle\widehat{x}(t)\widehat{x}(0) - \widehat{x}(0)\widehat{x}(t)\rangle, & t > 0, \\ 0, & t < 0 \end{cases} \tag{126.6}$$

(как и в случае корреляционной функции, это среднее значение зависит, конечно, только от разности моментов времени, в которые берутся два оператора $\widehat{x}(t)$). Действительно, вычисляя функцию (126.6) как диагональный матричный элемент по отношению к n-му стационарному состоянию системы (невозмущенной), имеем при $t > 0$

$$\alpha(t) = \frac{i}{\hbar}\sum_m [x_{nm}(t)x_{mn}(0) - x_{nm}(0)x_{mn}(t)] = \\ = \frac{i}{\hbar}\sum_m |x_{nm}|^2 \left(e^{i\omega_{nm}t} - e^{i\omega_{mn}t}\right),$$

где переход к не зависящим от времени матричным элементам произведен по обычному правилу:

$$x_{nm}(t) = x_{nm}e^{i\omega_{nm}t}.$$

Поскольку функция $\alpha(t)$ отлична от нуля только при $t > 0$, ее фурье-образ вычисляется по формуле [1])

$$\int_0^\infty e^{i\omega t}dt = \frac{i}{\omega + i0} \tag{126.7}$$

и совпадает с (126.4).

Таким образом, приходим окончательно к следующему результату:

$$\alpha(\omega) = \frac{i}{\hbar}\int_0^\infty e^{i\omega t}\langle\widehat{x}(t)\widehat{x}(0) - \widehat{x}(0)\widehat{x}(t)x\rangle\, dt \tag{126.8}$$

[1]) Интеграл вычисляется путем наклона пути интегрирования (в плоскости комплексного t) вверх или вниз в зависимости от знака ω, т. е. заменой $t \to t\,(1 + i\delta\,\mathrm{sign}\,\omega)$, после чего полагаем $\delta \to +0$.

(*R. Kubo*, 1956). Будучи справедливой при усреднении по всякому заданному стационарному состоянию системы, эта формула остается тем самым без изменений и после усреднения по распределению Гиббса.

Для обобщенных восприимчивостей $\alpha_{ik}(\omega)$, определяющих отклик системы на возмущение, затрагивающее несколько величин x_i, аналогичная формула гласит:

$$\alpha_{ik}(\omega) = \frac{i}{\hbar}\int_0^\infty e^{i\omega t}\langle x_i(t)x_k(0) - x_k(0)x_i(t)\rangle\, dt. \tag{126.9}$$

З а д а ч а

Определить асимптотическое поведение $\alpha(\omega)$ при $\omega \to \infty$ (полагая что $\alpha(\infty) = 0$).

Р е ш е н и е. При $\omega \to \infty$ в (126.8) существенны малые значения t. Полагая $\widehat{x}(t) \approx \widehat{x}(0) + t\dot{\widehat{x}}(0)$, находим

$$\alpha(\omega) \approx \frac{i}{\hbar}\langle \dot{\widehat{x}}\widehat{x} - \widehat{x}\dot{\widehat{x}}\rangle \int_0^\infty te^{i\omega t}dt$$

(одинаковый аргумент $t = 0$ в операторах опускаем). Интеграл вычисляется дифференцированием (126.7) по ω и дает

$$\alpha(\omega) \approx -\frac{i}{\hbar\omega^2}\langle \dot{\widehat{x}}\widehat{x} - \widehat{x}\dot{\widehat{x}}\rangle; \tag{1}$$

эта формула справедлива, если стоящее в ней среднее значение коммутатора отлично от нуля.

Будучи четной функцией ω, выражение (1) вещественно, так что является асимптотикой функции $\alpha'(\omega)$. С другой стороны, из (123.15) имеем при $\omega \to \infty$

$$\alpha'(\omega) \approx -\frac{2}{\pi\omega^2}\int_0^\infty \xi\alpha''(\xi)\, d\xi$$

(здесь учтена нечетность функции $\alpha''(\xi)$). Сравнив это выражение с (1), найдем следующее «правило сумм» для $\alpha''(\omega)$:

$$\int_0^\infty \omega\alpha''(\omega)\, d\omega = \frac{i\pi}{2\hbar}\langle \dot{\widehat{x}}\widehat{x} - \widehat{x}\dot{\widehat{x}}\rangle. \tag{2}$$

§ 127. Флуктуации изгиба длинных молекул

В обычных молекулах сильное взаимодействие атомов сводит внутримолекулярное тепловое движение лишь к малым колебаниям атомов около их положений равновесия, практически не меняющим форму молекулы. Совсем иной характер имеет

поведение молекул, представляющих собой очень длинные цепи атомов (например, длинные полимерные углеводородные цепи). Большая длина молекулы, а также сравнительная слабость сил, стремящихся удержать равновесную прямолинейную форму молекулы, приводит к тому, что флуктуационные изгибы молекулы могут стать весьма значительными, вплоть до скручивания молекулы. Большая длина молекулы позволяет рассматривать ее как своеобразную макроскопическую линейную систему, и для вычисления средних значений величин, характеризующих ее изгиб, можно применить статистические методы (*С. Е. Бреслер, Я. И. Френкель*, 1939)[1]).

Будем рассматривать молекулы, имеющие вдоль своей длины однородное строение. Интересуясь лишь их формой, мы можем рассматривать такую молекулу как однородную сплошную нить. Форма этой нити определяется заданием в каждой ее точке вектора кривизны $\boldsymbol{\rho}$, направленного вдоль главной нормали к кривой и по величине равного ее обратному радиусу кривизны.

Испытываемые молекулой изгибы являются, вообще говоря, слабыми в том смысле, что ее кривизна в каждой точке мала (ввиду большой длины молекулы это, разумеется, отнюдь не исключает того, что относительные смещения ее удаленных точек могут оказаться весьма значительными). Для малых значений вектора $\boldsymbol{\rho}$ свободная энергия изогнутой молекулы (отнесенная к единице ее длины) может быть разложена по степеням компонент этого вектора. Поскольку свободная энергия минимальна в положении равновесия (прямолинейная форма, $\boldsymbol{\rho} = 0$ во всех точках), то линейные члены в разложении отсутствуют, и мы получим

$$F = F_0 + \frac{1}{2}\sum_{i,k} a_{ik}\rho_i\rho_k, \tag{127.1}$$

где значения коэффициентов a_{ik} представляют собой характеристику свойств прямолинейной молекулы (ее сопротивления изгибу) и ввиду предполагаемой однородности молекулы постоянны вдоль ее длины.

Вектор $\boldsymbol{\rho}$ расположен в нормальной (к линии молекулы в данной ее точке) плоскости и имеет в этой плоскости две независимые компоненты. Соответственно этому совокупность постоянных a_{ik} составляет двумерный симметричный тензор второго

[1]) В излагаемой теории молекула рассматривается как изолированная система, без учета ее взаимодействия с окружающими молекулами. Между тем в конденсированном веществе последнее может, разумеется, существенно влиять на форму молекул. Хотя применимость получающихся результатов к реальным веществам поэтому весьма ограничена, их вывод представляет заметный методический интерес.

ранга в этой плоскости. Приведем его к главным осям и обозначим через a_1 и a_2 главные значения этого тензора (нить, в виде которой мы представляем себе молекулу, отнюдь не должна быть аксиально-симметричной по своим свойствам; поэтому a_1 и a_2 не должны быть равными). Выражение (127.1) примет в результате вид

$$F = F_0 + \frac{1}{2}(a_1\rho_1^2 + a_2\rho_2^2),$$

где ρ_1 и ρ_2 — компоненты $\boldsymbol{\rho}$ в направлении соответствующих главных осей.

Наконец, интегрируя вдоль всей длины молекулы, найдем полное изменение ее свободной энергии в результате слабого изгиба:

$$\Delta F_{\text{п}} = \frac{1}{2}\int (a_1\rho_1^2 + a_2\rho_2^2)\, dl \tag{127.2}$$

(l — координата вдоль длины нити). Величины a_1 и a_2, очевидно, непременно положительны.

Пусть $\mathbf{t}_a$ и $\mathbf{t}_b$ — единичные векторы вдоль направления касательных к нити в двух ее точках (точки a и b), разделенных участком длины l. Обозначим через $\theta = \theta(l)$ угол между этими касательными, т. е.

$$\mathbf{t}_a\mathbf{t}_b = \cos\theta.$$

Рассмотрим сначала случай такого слабого изгиба, при котором угол θ мал даже для удаленных точек. Проведем две плоскости, проходящие через вектор $\mathbf{t}_a$ и две главные оси тензора a_{ik} в нормальной (в точке a) плоскости. При малых значениях θ квадрат угла θ^2 может быть представлен в виде

$$\theta^2 = \theta_1^2 + \theta_2^2, \tag{127.3}$$

где θ_1 и θ_2 — углы поворота вектора $\mathbf{t}_b$ относительно вектора $\mathbf{t}_a$ в указанных двух плоскостях. Компоненты вектора кривизны связаны с функциями $\theta_1(l)$ и $\theta_2(l)$ соотношениями

$$\rho_1 = \frac{d\theta_1(l)}{dl}, \quad \rho_2 = \frac{d\theta_2(l)}{dl},$$

и изменение свободной энергии при изгибе молекулы принимает вид

$$\Delta F_{\text{п}} = \frac{1}{2}\int \left[a_1\left(\frac{d\theta_1}{dl}\right)^2 + a_2\left(\frac{d\theta_2}{dl}\right)^2\right] dl. \tag{127.4}$$

При вычислении вероятности флуктуации с заданными значениями $\theta_1(l) = \theta_1$ и $\theta_2(l) = \theta_2$ при некотором определенном l надо рассмотреть наиболее полное равновесие, возможное при

этих значениях θ_1 и θ_2 (см. примеч. на с. 383). Другими словами, надо определить наименьшее значение свободной энергии, возможное при заданных θ_1 и θ_2. Но интеграл вида

$$\int_0^l \Big(\frac{d\theta_1}{dl}\Big)^2 dl$$

при заданных значениях функции $\theta_1(l)$ на обоих пределах ($\theta_1(0) = 0$, $\theta_1(l) = \theta_1$) имеет минимальное значение, если $\theta_1(l)$ меняется по линейному закону. При этом

$$\Delta F_{\text{п}} = \frac{a_1\theta_1^2}{2l} + \frac{a_2\theta_2^2}{2l},$$

и поскольку вероятность флуктуации

$$w \sim \exp\Big(-\frac{\Delta F_{\text{п}}}{T}\Big)$$

(см. (116.7)), то для средних квадратов обоих углов получаем

$$\langle\theta_1^2\rangle = \frac{lT}{a_1}, \quad \langle\theta_2^2\rangle = \frac{lT}{a_2}.$$

Средний же квадрат интересующего нас угла $\theta(l)$ равен

$$\langle\theta^2\rangle = lT\Big(\frac{1}{a_1} + \frac{1}{a_2}\Big). \tag{127.5}$$

Как и следовало ожидать, в этом приближении он оказывается пропорциональным длине отрезка молекулы между двумя рассматриваемыми точками.

Переход к изгибам с большими значениями углов $\theta(l)$ можно произвести следующим образом. Углы между направлениями касательных $\mathbf{t}_a$, $\mathbf{t}_b$, $\mathbf{t}_c$ в трех точках (a, b,) нити связаны друг с другом тригонометрическим соотношением

$$\cos\theta_{ac} = \cos\theta_{ab}\cos\theta_{bc} - \sin\theta_{ab}\sin\theta_{bc}\cos\varphi,$$

где φ — угол между плоскостями $(\mathbf{t}_a, \mathbf{t}_b)$ и $(\mathbf{t}_b, \mathbf{t}_c)$. Усредняя это выражение и имея в виду, что флуктуации изгиба различных участков ab и bc молекулы (при заданном направлении касательной $\mathbf{t}_b$ в средней точке) в рассматриваемом приближении статистически независимы, получим

$$\langle\cos\theta_{ac}\rangle = \langle\cos\theta_{ab}\cos\theta_{bc}\rangle = \langle\cos\theta_{ab}\rangle\langle\cos\theta_{bc}\rangle$$

(член же с $\cos\varphi$ при усреднении вообще исчезает).

Это соотношение означает, что среднее значение $\langle\cos\theta(l)\rangle$ должно быть мультипликативной функцией от длины l участка молекулы между двумя заданными точками. С другой стороны,

для малых значений $\theta(l)$ должно быть, согласно (127.5),

$$\langle\cos\theta(l)\rangle \approx 1 - \frac{\langle\theta^2\rangle}{2} = 1 - \frac{lT}{a},$$

где введено обозначение

$$\frac{2}{a} = \frac{1}{a_1} + \frac{1}{a_2}.$$

Функция, удовлетворяющая обоим этим требованиям, есть

$$\langle\cos\theta\rangle = \exp\Big(-l\frac{T}{a}\Big). \tag{127.6}$$

Это и есть искомая формула. Отметим, что при больших расстояниях l среднее значение $\langle\cos\theta\rangle \approx 0$, что соответствует статистической независимости направлений достаточно удаленных участков молекулы.

С помощью формулы (127.6) легко определить средний квадрат расстояния R (считаемого по прямой) между обоими концами молекулы. Если $\mathbf{t}(l)$ есть единичный вектор касательной в произвольной точке молекулы, то радиус-вектор между ее концами равен

$$\mathbf{R} = \int_0^L \mathbf{t}(l)\,dl$$

(L — полная длина молекулы). Написав квадрат интеграла в виде двойного интеграла и усредняя его, получим

$$\langle R^2\rangle = \int_0^L\int_0^L \mathbf{t}(l_1)\mathbf{t}(l_2)\,dl_1\,dl_2 = \int_0^L\int_0^L \exp\Big(-\frac{T}{a}|l_1 - l_2|\Big)\,dl_1 dl_2.$$

Вычисление интеграла приводит к окончательной формуле

$$\langle R^2\rangle = 2\Big(\frac{a}{T}\Big)^2\Big(\frac{LT}{a} - 1 + e^{-LT/a}\Big). \tag{127.7}$$

В случае низких температур ($LT \ll a$) эта формула дает

$$\langle R^2\rangle = 2\Big(1 - \frac{LT}{3a}\Big); \tag{127.8}$$

при $T \to 0$ средний квадрат $\langle R^2\rangle$ стремится, как и следовало, к квадрату L^2 полной длины молекулы. Если же $LT \gg a$ (высокие температуры или достаточно большие длины L), то

$$\langle R^2\rangle = \frac{2La}{T}. \tag{127.9}$$

При этом $\langle R^2\rangle$ пропорционален первой степени длины молекулы, так что отношение $\langle R^2\rangle/L^2$ стремится при увеличении L к нулю.

ГЛАВА XIII

СИММЕТРИЯ КРИСТАЛЛОВ

§ 128. Элементы симметрии кристаллической решетки

Наиболее распространенные свойства симметрии макроскопических тел заключаются в симметрии расположения частиц в них.

Движущиеся атомы и молекулы не занимают точно определенных мест в теле, и для строгого статистического описания их расположения нужно ввести *функцию плотности* $\rho(x, y, z)$, определяющую вероятности различных положений частиц: $\rho\, dV$ есть вероятность отдельной частице находиться в элементе объема dV. Свойства симметрии расположения частиц определяются теми преобразованиями координат (переносами, поворотами, отражениями), которые оставляют функцию $\rho(x, y, z)$ неизменной. Совокупность всех таких *преобразований симметрии* данного тела составляет его *группу симметрии*.

Если тело состоит из различных атомов, то функция ρ должна быть определена для каждого сорта атомов в отдельности; это обстоятельство, однако, для нас не имеет значения, так как все эти функции в реальном теле будут фактически иметь одинаковую симметрию. Для этой же цели могла бы служить также функция ρ, определенная как полная электронная плотность, создаваемая всеми атомами в каждой точке тела[1]).

Наиболее высокой симметрией обладают *изотропные тела* — тела, свойства которых по всем направлениям одинаковы; сюда относятся газы и жидкости (и аморфные твердые тела). Очевидно, у такого тела для каждой частицы все ее положения в пространстве во всяком случае должны быть равновероятными, т. е. должно быть $\rho = \text{const}$.

Напротив, в *анизотропных твердых кристаллах* функция плотности отнюдь не сводится к постоянной. Она представляет собой в этом случае трояко-периодическую функцию (с периодами, равными периодам кристаллической решетки) и имеет

[1]) Движущиеся электроны могут создавать не только среднюю плотность зарядов ($e\rho$), но и среднюю плотность тока $\mathbf{j}(x, , z)$. Тела с отличными от нуля токами — это тела, обладающие «магнитной структурой», и симметрия векторной функции $\mathbf{j}(x, y, z)$ определяет симметрию этой структуры. Она рассмотрена в другом томе этого курса (см. том VIII).

резкие максимумы в точках, соответствующих узлам решетки. Наряду с трансляционной симметрией решетка (т. е. функция $\rho(x, y, z)$) обладает, вообще говоря, симметрией также и по отношению к различным поворотам и отражениям. Узлы, которые могут быть совмещены друг с другом путем какого-либо преобразования симметрии, называют *эквивалентными*.

Приступая к изучению симметрии кристаллической решетки, следует начать с выяснения того, из каких элементов эта симметрия может складываться.

Основу симметрии кристаллической решетки составляет ее пространственная периодичность — свойство совмещаться сама с собой при параллельных переносах (или, как говорят, *трансляциях*) на определенные расстояния в определенных направлениях[1]); о трансляционной симметрии подробно будет идти речь в следующем параграфе.

Наряду с трансляционной симметрией решетка может обладать также и симметрией по отношению к различным поворотам и отражениям; соответствующие элементы симметрии (*оси* и *плоскости симметрии, зеркально-поворотные оси*) — те же, которыми могут обладать и симметричные тела конечных размеров (см. III, § 91).

Сверх того, однако, кристаллическая решетка может обладать еще и особого рода элементами симметрии, представляющими собой комбинации параллельных переносов с поворотами и отражениями. Рассмотрим сначала комбинацию трансляций с осями симметрии. Комбинирование оси симметрии с параллельным переносом вдоль направления, перпендикулярного к оси, не приводит к новым типам элементов симметрии. Легко убедиться в том, что поворот на некоторый угол с последующим переносом в перпендикулярном к оси направлении равносилен простому повороту на тот же угол вокруг другой оси, параллельной первой. Комбинирование же поворота вокруг оси с параллельным переносом вдоль этой же оси приводит к элементам симметрии нового типа — *винтовым осям*. Решетка обладает винтовой осью n-го порядка, если она совмещается сама с собой при повороте вокруг оси на угол $2\pi/n$ и одновременном переносе на определенное расстояние d вдоль этой же оси.

Производя n раз поворот с переносом вокруг винтовой оси n-го порядка, мы в результате просто сдвинем решетку вдоль оси на расстояние, равное nd. Таким образом, при наличии винтовой оси решетка во всяком случае должна обладать и простой периодичностью вдоль этой оси с периодом, не большим чем nd.

[1]) Кристаллическую решетку надо при этом представлять как бесконечную, отвлекаясь от наличия у кристалла внешней огранки.

Это значит, что винтовая ось n-го порядка может быть связана только с переносами на расстояния

$$d = \frac{p}{n}a \quad (p = 1, 2, \ldots, n-1),$$

где a — наименьший период решетки в направлении оси. Так, винтовая ось 2-го порядка может быть только одного типа — с переносом на половину периода; винтовые оси 3-го порядка могут быть связаны с переносом на 1/3 и 2/3 периода и т. д.

Аналогично можно скомбинировать трансляции с плоскостью симметрии. Отражение в плоскости вместе с трансляцией вдоль направления, перпендикулярного к плоскости, не приводит к новым элементам симметрии, так как такое преобразование, как легко убедиться, равносильно простому отражению в другой плоскости, параллельной первой. Комбинирование же отражения с переносом вдоль направления, лежащего в самой плоскости отражения, приводит к новому типу элементов симметрии — так называемым *плоскостям зеркального скольжения*. Решетка обладает плоскостью зеркального скольжения, если она совмещается сама с собой при отражении в этой плоскости и одновременном переносе на определенное расстояние d в определенном направлении, лежащем в этой же плоскости. Двукратное отражение в плоскости зеркального скольжения приводит к простому переносу на расстояние $2d$. Поэтому ясно, что решетка может обладать только такими плоскостями зеркального скольжения, в которых величина трансляции равна $d = a/2$, где a — длина наименьшего периода решетки в направлении этой трансляции.

Что касается зеркально-поворотных осей, то их комбинирование с трансляциями не приводит к новым типам элементов симметрии. Действительно, всякий перенос в этом случае можно разложить на две части, из которых одна перпендикулярна к оси, а другая параллельна ей, т. е. перпендикулярна к плоскости отражения. Поэтому зеркально-поворотное преобразование с последующим переносом всегда эквивалентно такому же простому преобразованию вокруг другой зеркально-поворотной оси, параллельной первой.

§ 129. Решетка Бравэ

Трансляционные периоды решетки можно изображать векторами $\mathbf{a}$, направленными вдоль соответствующего параллельного переноса и по величине равными длине переноса. Кристаллическая решетка обладает бесконечным множеством различных трансляционных периодов. Однако не все эти периоды

независимы друг от друга. Всегда можно выбрать в качестве основных три (соответственно числу измерений пространства) периода, не лежащих в одной плоскости. Тогда всякий другой период можно будет представить в виде геометрической суммы трех векторов, из которых каждый является целым кратным одного из основных периодов. Если основные периоды обозначать через $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_3$, то произвольный период $\mathbf{a}$ будет иметь вид

$$\mathbf{a} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3, \tag{129.1}$$

где n_1, n_2, n_3 — любые целые положительные или отрицательные числа, включая нуль.

Выбор основных периодов отнюдь не однозначен. Напротив, их можно выбрать бесчисленным множеством способов. Пусть $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$ $\mathbf{a}_3$ — основные периоды; введем вместо них другие периоды $\mathbf{a}'_1$, $\mathbf{a}'_2$, $\mathbf{a}'_3$ согласно формулам

$$\mathbf{a}'_i = \sum_k \alpha_{ik}\mathbf{a}_k \quad (i,k = 1,2,3), \tag{129.2}$$

где α_{ik} — некоторые целые числа. Если новые периоды $\mathbf{a}'_i$ также являются основными, то, в частности, прежние периоды $\mathbf{a}_i$ должны выражаться через $\mathbf{a}'_i$ в виде линейных функций с целыми коэффициентами; тогда и всякий другой период решетки сможет быть выражен через $\mathbf{a}'_i$. Другими словами, если выразить из (129.2) $\mathbf{a}_i$ через $\mathbf{a}'_i$, то мы должны получить формулы типа $\mathbf{a}_i = \sum \beta_{ik}\mathbf{a}'_k$ опять с целыми β_{ik}. Но, как известно, определитель $|\beta_{ik}|$ равен обратной величине определителя $|\alpha_{ik}|$. Поскольку оба должны быть целыми, отсюда следует, что необходимым и достаточным условием того, чтобы $\mathbf{a}'_i$ были основными периодами, является равенство

$$|\alpha_{ik}| = \pm 1. \tag{129.3}$$

Выберем какой-нибудь из узлов решетки и отложим от него три основных периода. Построенный на этих трех векторах параллелепипед называется *элементарной ячейкой* решетки. Вся решетка может быть тогда представлена в виде совокупности таких правильно уложенных параллелепипедов. Все элементарные ячейки в точности одинаковы по своим свойствам; они имеют одинаковую форму и объем, и в каждой из них находится одинаковое число одинаково расположенных атомов каждого рода.

Во всех вершинах элементарных ячеек находятся, очевидно, одинаковые атомы. Все эти вершины представляют собой, другими словами, эквивалентные узлы, причем каждый из них может быть совмещен с любым другим посредством параллельного переноса на один из периодов решетки. Совокупность всех

таких эквивалентных узлов, которые могут быть совмещены друг с другом путем параллельного переноса, образует так называемую *решетку Бравэ* кристалла. Очевидно, что решетка Бравэ не включает в себя всех вообще узлов кристаллической решетки. Больше того, она даже не включает в себя, вообще говоря, всех эквивалентных узлов, так как в решетке могут существовать такие эквивалентные узлы, которые совмещаются друг с другом только при преобразованиях, содержащих повороты или отражения.

Решетку Бравэ можно построить, выделив какой-нибудь из узлов кристаллической решетки и производя все возможные параллельные переносы. Выбрав в качестве исходного другой узел (не входящий в первую решетку Бравэ), мы получили бы решетку Бравэ, смещенную относительно первой. Поэтому ясно, что кристаллическая решетка представляет собой, вообще говоря, несколько решеток Бравэ, вдвинутых одна в другую; каждая из них соответствует определенному сорту и расположению атомов, причем все эти решетки, рассматриваемые как системы точек, т. е. чисто геометрически, совершенно тождественны.

Вернемся снова к элементарным ячейкам. Соответственно произвольности в выборе основных периодов неоднозначным является также и выбор элементарной ячейки. Элементарная ячейка может быть построена на любых основных периодах. Получающиеся таким образом ячейки обладают, конечно, различной формой; объем же всех их оказывается одинаковым. В этом проще всего убедиться следующим образом. Из предыдущего ясно, что каждая элементарная ячейка содержит по одному из узлов, принадлежащих к каждой из решеток Бравэ, которые можно построить в данном кристалле. Следовательно, число элементарных ячеек в данном объеме всегда равно числу атомов какого-либо определенного сорта и расположения, т. е. не зависит от выбора ячейки. Поэтому не зависит от выбора ячейки и объем каждой из них, равный общему объему, деленному на число ячеек.

§ 130. Кристаллические системы

Займемся теперь рассмотрением всех возможных типов симметрии решеток Бравэ.

Предварительно докажем общую теорему, касающуюся симметрии кристаллических решеток по отношению к поворотам. Выясним, какими осями симметрии может обладать решетка. Пусть A (рис. 55) есть один из узлов решетки Бравэ, через который проходит (перпендикулярно к плоскости рисунка) ось

симметрии. Если B — другой узел, отстоящий от A на один из трансляционных периодов, то через B должна проходить другая такая же ось симметрии.

Произведем теперь поворот вокруг оси, проходящей через A на угол $\varphi = 2\pi/n$ (n — порядок оси). Тогда точка B вместе с проходящей через нее осью займет положение B'. Аналогично поворот вокруг B переводит точку A в A'. По условиям построения точки A' и B' относятся к той же решетке Бравэ и потому могут быть совмещены друг с другом посредством параллельного переноса. Поэтому расстояние $A'B'$ тоже должно быть трансляционным периодом решетки. Если a есть кратчайший период в данном направлении, то расстояние $A'B'$ должно быть, следовательно, равно ap с целым p. Из рисунка мы видим, что это приводит к уравнению

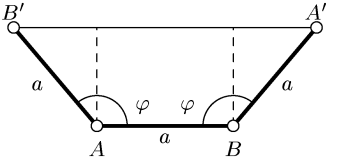


Рис. 55

$$a + 2a\sin\left(\varphi - \frac{\pi}{2}\right) = a - 2a\cos\varphi = ap$$

или

$$\cos\varphi = \frac{1-p}{2}.$$

Поскольку $|\cos\varphi| \leqslant 1$, то p может быть здесь равным 3, 2, 1, 0. Эти значения приводят соответственно к $\varphi = 2\pi/n$ с $n = 2, 3, 4, 6$. Таким образом, кристаллическая решетка может обладать осями симметрии только 2-го, 3-го, 4-го и 6-го порядков.

Перейдем теперь к изучению возможных типов симметрии решетки Бравэ по отношению к поворотам и отражениям. Эти типы симметрии носят название *кристаллических систем* или *сингоний*. Каждая из них представляет собой определенную совокупность осей и плоскостей симметрии, т. е. является одной из точечных групп.

Легко видеть, что каждый узел решетки Бравэ представляет собой ее центр симметрии. Действительно, каждому атому в решетке Бравэ соответствует другой атом, расположенный на одной прямой с данным узлом и первым атомом таким образом, что оба атома находятся на равных расстояниях от узла. Если центр симметрии является единственным (кроме трансляций) элементом симметрии решетки Бравэ, то имеет место так называемая:

1. Триклинная система. Эта система, наименее симметричная из всех, соответствует точечной группе $\boldsymbol{C}_i$. Узлы триклинной решетки Бравэ расположены в вершинах одинаковых параллелепипедов с произвольными длинами ребер и углами

между ними; такой параллелепипед изображен на рис. 56. Решетки Бравэ принято обозначать особыми символами; решетка триклинной системы обозначается как Γ_t.

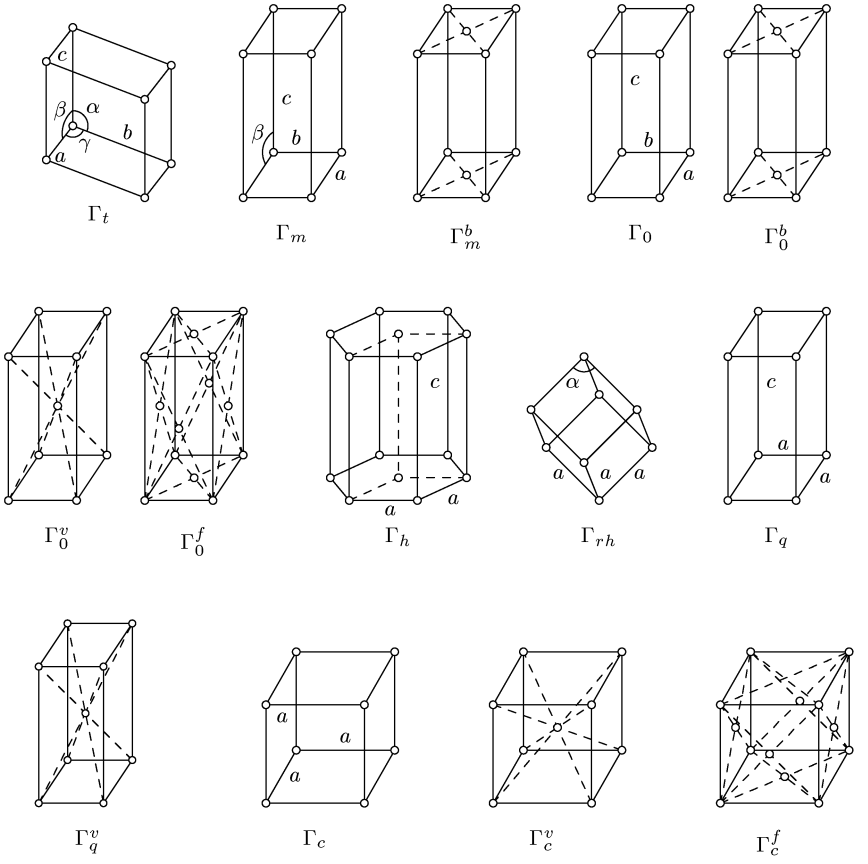


Рис. 56

2. Моноклинная система является следующей по степени симметричности. Ее элементы симметрии — ось второго порядка и перпендикулярная к ней плоскость симметрии, т. е. эта система представляет собой точечную группу $\boldsymbol{C}_{2h}$. Это есть симметрия, которой обладает прямой параллелепипед с произвольным основанием. Решетка Бравэ этой системы может осуществляться двумя способами. В первом случае — так называемая простая моноклинная решетка Бравэ (Γ_m) — узлы расположены в вершинах прямых (в направлении b) параллелепипедов с произвольным параллелограммом в качестве грани ac

(рис. 56). Во втором случае — решетка с центрированными основаниями (Γ^b_m) — узлы расположены не только в вершинах, но и в центрах противоположных прямоугольных граней параллелепипедов.

3. Ромбическая (или ортогональная) система соответствует точечной группе $\boldsymbol{D}_{2h}$. Это есть симметрия прямоугольного параллелепипеда с произвольными длинами ребер. К ромбической системе относятся четыре вида решеток Бравэ. В простой ромбической решетке (Γ_0) узлы расположены в вершинах прямоугольных параллелепипедов. В решетке с центрированными основаниями (Γ^b_0) узлы находятся также в центрах двух противоположных граней каждого параллелепипеда. Далее, в объемноцентрированной решетке (Γ^v_0) узлы находятся в вершинах и центрах параллелепипедов и, наконец, в гранецентрированной решетке (Γ^f_0) узлы находятся, кроме вершин, также и в центрах всех граней.

4. Тетрагональная (или квадратная) система представляет собой точечную группу $\boldsymbol{D}_{4h}$; это есть симметрия, которой обладает прямая призма с квадратным основанием. Решетки Бравэ этой системы могут осуществляться двумя способами. Именно, существуют простая и объемноцентрированная тетрагональные решетки Бравэ (обозначаемые соответственно как Γ_q и Γ^v_q) с узлами, расположенными соответственно по вершинам и по вершинам и центрам прямых призм с квадратными основаниями.

5. Ромбоэдрическая (или тригональная) система соответствует точечной группе $\boldsymbol{D}_{3d}$; такой симметрией обладает ромбоэдр (фигура, получающаяся при растяжении или сжатии куба вдоль его пространственной диагонали). В единственной возможной в этой системе решетке Бравэ (Γ_{rh}) узлы расположены в вершинах ромбоэдров.

6. Гексагональная система соответствует точечной группе $\boldsymbol{D}_{6h}$; такой симметрией обладает правильная шестигранная призма. Решетка Бравэ этой системы (Γ_h) может быть осуществлена только одним способом — ее узлы расположены в вершинах правильных шестигранных призм и в центрах их шестиугольных оснований. Полезно указать на следующее различие между ромбоэдрической и гексагональной решетками Бравэ. И в той и в другой узлы расположены в плоскостях, перпендикулярных к оси 6-го (или 3-го) порядка, таким образом, что образуют сетку из равносторонних треугольников. Но в гексагональной решетке в последовательных (вдоль оси C_6) таких плоскостях узлы расположены непосредственно друг над другом (на рис. 57 эти плоскости изображены в плане). В ромбоэдри-

ческой же решетке в каждой следующей плоскости узлы расположены над центрами треугольников, образованных узлами предыдущей плоскости (кружки и крестики на рис. 57).

7. Кубическая система соответствует точечной группе $\boldsymbol{O}_h$, это есть симметрия куба. К этой системе относятся три типа решеток Бравэ: простая кубическая (Γ_c), объемноцентрированная (Γ_c^v) и гранецентрированная (Γ_c^f).

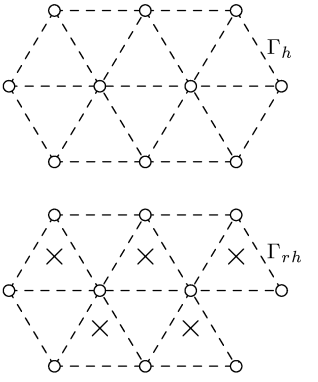


Рис. 57

В последовательности систем триклинной, моноклинной, ромбической, тетрагональной и кубической каждая обладает большей симметрией, чем все предыдущие. Другими словами, каждая следующая из них содержит в себе все элементы симметрии, содержащиеся в предыдущих. Ромбоэдрическая система обладает в том же смысле симметрией более высокой, чем моноклинная, и в то же время более низкой, чем симметрия кубической и гексагональной систем: ее элементы симметрии содержатся и в той и в другой. Наиболее симметричными являются именно эти две последние системы.

Укажем еще на следующее обстоятельство. На первый взгляд могло бы показаться, что возможны еще некоторые типы решеток Бравэ, кроме перечисленных четырнадцати. Так, если к простой тетрагональной решетке присоединить еще по узлу в центрах противоположных квадратных оснований призм, то решетка имела бы при этом попрежнему тетрагональную симметрию. Легко, однако, видеть, что мы при этом не получили бы новой решетки Бравэ. Действительно, соединив узлы такой решетки указанным на рис. 58 (штриховыми линиями) способом, мы увидим, что новая решетка является, по-прежнему простой тетрагональной. Легко убедиться, что то же самое имеет место и во всех других подобных случаях.

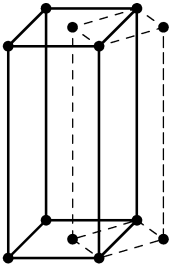


Рис. 58

Параллелепипеды решетки Бравэ, изображенные на рис. 56, сами по себе обладают всеми элементами симметрии той системы, к которой они относятся. Необходимо, однако, иметь в виду, что во всех случаях, за исключением только простых решеток Бравэ, эти параллелепипеды не являются элементарными ячейками: периоды, на которых они построены, не являются

основными. В качестве основных периодов в гранецентрированных решетках Бравэ можно выбрать векторы из какой-нибудь вершины параллелепипеда к центрам граней; в объемноцентрированной — из вершины в центры параллелепипедов и т. п. На рис. 59 изображены элементарные ячейки для кубических решеток Γ_c^f и Γ_c^v; эти ячейки представляют собой ромбоэдры и отнюдь не обладают сами по себе всеми элементами симметрии кубической системы. Очевидно, что объем v_f гранецентрированного параллелепипеда Бравэ в четыре раза больше объема элементарной ячейки: $v_f = 4v$; объемы же объемноцентрированного параллелепипеда и параллелепипеда с центрированными основаниями равны удвоенным объемам элементарной ячейки: $v_v = 2v$, $v_b = 2v$.

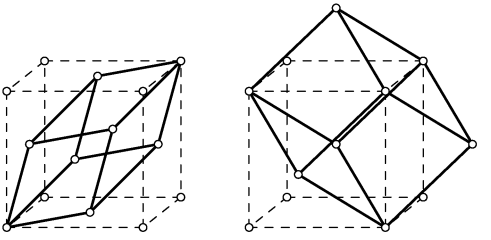


Рис. 59

Для того чтобы полностью определить триклинную решетку Бравэ, необходимо указать шесть величин: длины ребер ее параллелепипедов и углы между ними; в моноклинной достаточно уже четырех величин, так как два из углов между ребрами всегда прямые, и т. д. Аналогичным образом легко найти, что решетки Бравэ различных систем определяются следующим числом величин (длин ребер параллелепипедов или углов между ними):

Триклинная	6	Ромбоэдрическая	2
Моноклинная	4	Гексагональная	2
Ромбическая	3	Кубическая	1
Тетрагональная	2		

§ 131. Кристаллические классы

В целом ряде явлений, которые можно назвать макроскопическими, кристалл ведет себя как однородное сплошное тело. Макроскопические свойства кристалла зависят только от направления в нем. Так, особенности прохождения света через кристалл зависят только от направления луча света; тепловое расширение кристалла происходит, вообще говоря, различно по разным направлениям; наконец, упругие деформации кристалла под влиянием тех или иных внешних сил также зависят от направлений.

С другой стороны, симметрия кристаллов приводит к эквивалентности различных направлений в нем. Вдоль этих эквива-

лентных направлений все макроскопические свойства кристалла будут в точности одинаковыми. Мы можем, следовательно, сказать, что макроскопические свойства кристалла определяются симметрией направлений в нем. Если, например, кристалл обладает центром симметрии, то всякому направлению в нем будет эквивалентно прямо противоположное.

Трансляционная симметрия решетки не приводит к эквивалентности каких-либо направлений — параллельные переносы вообще не меняют направлений. По этой же причине для симметрии направлений несущественно различие между винтовыми и простыми осями симметрии или между простыми плоскостями симметрии и плоскостями зеркального скольжения.

Таким образом, симметрия направлений, а потому и макроскопических свойств кристалла определяется совокупностью его осей и плоскостей симметрии, причем винтовые оси и плоскости скольжения надо рассматривать как простые оси и плоскости. Такие совокупности элементов симметрии называются *кристаллическими классами*.

Как мы уже знаем, реальный кристалл можно рассматривать как совокупность нескольких решеток Бравэ одинакового типа, вдвинутых друг в друга. Благодаря такому наложению решеток Бравэ симметрия реального кристалла, вообще говоря, отличается от симметрии соответствующей решетки Бравэ.

В частности, совокупность элементов симметрии класса данного кристалла отличается, вообще говоря, от его системы. Очевидно, что присоединение к решетке Бравэ новых узлов может привести только к исчезновению некоторых из осей или плоскостей симметрии, но не к появлению новых. Поэтому кристаллический класс содержит меньше — или в крайнем случае столько же — элементов симметрии, чем соответствующая ему система, т. е. совокупность осей и плоскостей симметрии решетки Бравэ данного кристалла.

Из сказанного вытекает способ нахождения всех классов, относящихся к данной системе. Для этого надо найти все точечные группы, содержащие все или только некоторые из элементов симметрии системы. При этом, однако, может оказаться, что какая-либо из получающихся таким образом точечных групп состоит из элементов симметрии, содержащихся не только в одной, но в нескольких системах. Так, мы видели в предыдущем параграфе, что центром симметрии обладают все решетки Бравэ. Поэтому точечная группа $\boldsymbol{C}_i$ содержится во всех системах. Тем не менее распределение кристаллических классов по системам оказывается обычно с физической точки зрения однозначным. Именно, каждый класс должен быть отнесен к наименее симметричной из всех тех систем, в которых он содержится.

Так, класс $\boldsymbol{C}_i$ должен быть отнесен к триклинной системе, не обладающей никакими другими элементами симметрии, кроме центра инверсии. При таком способе распределения классов кристалл, обладающий некоторой решеткой Бравэ, никогда не будет относиться к классу, для осуществления которого достаточной была бы решетка Бравэ более низкой системы (за одним только исключением — см. ниже).

Необходимость выполнения этого условия очевидна с физической точки зрения. Действительно, физически крайне невероятно, чтобы атомы кристалла, относящиеся к его решетке Бравэ, расположились более симметричным образом, чем этого требует симметрия кристалла. Более того, если бы даже такое расположение случайно осуществилось, то достаточно было бы любого, даже слабого, внешнего воздействия (скажем, нагревания), чтобы это расположение, как не связанное необходимым образом с симметрией кристалла, нарушилось бы. Например, если бы кристалл, относящийся к классу, для осуществления которого была бы достаточна тетрагональная система, обладал кубической решеткой Бравэ, то уже незначительное воздействие оказалось бы способным удлинить или укоротить одно из ребер кубической ячейки, превратив ее в прямую призму с квадратным основанием.

Из этого примера видно, что существенную роль играет то обстоятельство, что решетка Бравэ высшей системы может быть переведена в решетку низшей системы уже посредством сколь угодно малой ее деформации. Есть, однако, одно исключение, когда такое превращение невозможно. Именно, гексагональная решетка Бравэ никакой бесконечно малой деформацией не может быть переведена в решетку более низкой по симметрии ромбоэдрической системы; действительно, из рис. 57 видно, что для превращения гексагональной решетки в ромбоэдрическую необходимо переместить узлы в чередующихся слоях на конечную величину — из вершин в центры треугольников. Это приводит к тому, что все классы ромбоэдрической системы осуществляются как с гексагональной, так и с ромбоэдрической решетками Бравэ[1]).

Таким образом, для нахождения всех кристаллических классов надо начать с отыскания точечных групп наименее симметричной системы — триклинной, переходя затем поочередно к системам более высокой симметрии и пропуская при этом те из содержащихся в них точечных групп, т. е. классов, которые уже были отнесены к низшим системам. Оказывается, что существует всего 32 класса; приводим список этих классов,

[1]) Кристаллы ромбоэдрических классов с гексагональной решеткой Бравэ принято относить к ромбоэдрической системе.

распределенных по системам:

Система	Классы
Триклинная	$\boldsymbol{C}_1$, $\boldsymbol{C}_i$
Моноклинная	$\boldsymbol{C}_s$, $\boldsymbol{C}_2$, $\boldsymbol{C}_{2h}$
Ромбическая	$\boldsymbol{C}_{2v}$, $\boldsymbol{D}_2$, $\boldsymbol{D}_{2h}$
Тетрагональная	$\boldsymbol{S}_4$, $\boldsymbol{D}_{2d}$, $\boldsymbol{C}_4$, $\boldsymbol{C}_{4h}$, $\boldsymbol{C}_{4v}$, $\boldsymbol{D}_4$, $\boldsymbol{D}_{4h}$
Ромбоэдрическая	$\boldsymbol{C}_3$, $\boldsymbol{S}_6$, $\boldsymbol{C}_{3v}$, $\boldsymbol{D}_3$, $\boldsymbol{D}_{3d}$
Гексагональная	$\boldsymbol{C}_{3h}$, $\boldsymbol{D}_{3h}$, $\boldsymbol{C}_6$, $\boldsymbol{C}_{6h}$, $\boldsymbol{C}_{6v}$, $\boldsymbol{D}_6$, $\boldsymbol{D}_{6h}$
Кубическая	$\boldsymbol{T}$, $\boldsymbol{T}_h$, $\boldsymbol{T}_d$, $\boldsymbol{O}$, $\boldsymbol{O}_h$

В каждом из написанных здесь рядов классов последний является наиболее симметричным и содержит все элементы симметрии соответствующей системы. Классы, симметрия которых совпадает с симметрией системы, называются *голоэдрическими*. Классы, обладающие числом различных преобразований симметрии (поворотов и отражений, включая в их число тождественное преобразование), вдвое и вчетверо меньшим, чем у голоэдрического класса, называются соответственно *геми-* и *тетартоэдрическими*. Так, в кубической системе класс $\boldsymbol{O}_h$ является голоэдрическим, классы $\boldsymbol{O}$, $\boldsymbol{T}_h$, $\boldsymbol{T}_d$ — гемиэдрическими, а класс $\boldsymbol{T}$ — тетартоэдрическим.

§ 132. Пространственные группы

Изучив симметрию решеток Бравэ и симметрию направлений в кристалле, мы можем, наконец, перейти к рассмотрению полной истинной симметрии кристаллических решеток. Эту симметрию можно назвать микроскопической в отличие от макроскопической симметрии кристаллов, рассмотренной в предыдущем параграфе. Микроскопическая симметрия определяет те свойства кристалла, которые зависят от расположения атомов в его решетке (таким свойством является, например, рассеяние рентгеновских лучей кристаллом).

Совокупность всех элементов симметрии (истинной) кристаллической решетки называется ее *пространственной группой*. Решетка всегда обладает определенной трансляционной симметрией и, кроме того, может обладать простыми и винтовыми осями симметрии, зеркально-поворотными осями и плоскостями симметрии — простыми и зеркального скольжения. Что касается трансляционной симметрии решетки, то она вполне определяется ее решеткой Бравэ, так как по самому определению последней кристаллическая решетка не может иметь никаких трансляционных периодов, кроме периодов ее решетки Бравэ. Поэтому для определения пространственной группы кристалла достаточно, кроме указания решетки Бравэ, перечислить элементы симметрии связанные с поворотами и отражениями. При этом, конечно, должно быть указано также и

расположение этих плоскостей и осей симметрии друг относительно друга. Далее надо иметь в виду, что трансляционная симметрия кристаллической решетки приводит к тому, что если решетка имеет какую-нибудь ось или плоскость симметрии, то имеется бесконечное множество таких параллельных друг другу осей или плоскостей, совмещающихся друг с другом при параллельных переносах на трансляционные периоды решетки. Наконец, кроме этих осей (или плоскостей) симметрии, отделенных друг от друга периодами решетки, одновременное наличие трансляционной симметрии и осей (плоскостей) симметрии приводит к появлению других осей (плоскостей), которые не могут быть совмещены с первоначальными параллельным переносом на какой-нибудь период. Например, наличие плоскости симметрии приводит к появлению не только параллельных ей плоскостей, находящихся на расстоянии периода друг от друга, но еще плоскостей симметрии, делящих эти периоды пополам. Действительно, легко убедиться в том, что отражение в некоторой плоскости с последующим переносом на какое-нибудь расстояние d в направлении, перпендикулярном к плоскости, эквивалентно простому отражению в плоскости, параллельной первоначальной и находящейся на расстоянии $d/2$ от нее.

Все возможные пространственные группы распределяются по кристаллическим классам. Именно, каждая пространственная группа относится к тому классу, в котором совокупность осей и плоскостей симметрии та же, что и в пространственной группе, если в последней не делать различия между простыми и винтовыми осями и простыми и скользящими плоскостями. Всего оказываются возможными 230 различных пространственных групп[1]). Они были впервые найдены Е. С. Федоровым (1895 г.). Пространственные группы распределяются по классам следующим образом (табл. 1).

Мы не станем приводить здесь перечисления элементов симметрии всех пространственных групп, которое было бы весьма громоздким. Его можно найти в специальных кристаллографических справочниках[2]).

Пространственные группы, не содержащие винтовых осей или плоскостей скольжения, называют *симморфными*, всего су-

[1]) В том числе одиннадцать пар пространственных групп, отличающихся друг от друга только направлением вращения вокруг своих винтовых осей.

[2]) Полное описание пространственных групп можно найти, например, в книгах: *Любарский Г. Я.* Теория групп и ее применения в физике (Приложение IV).— М.: Физматгиз, 1958; International Tables for Crystallography, v. A. Space Group Symmetry.—Dordrecht—Boston: D. Reidel Publishing Company, 1983. В последних перечислены также для каждой пространственной группы все эквивалентные точки.

ществует 73 такие группы. Остальные 157 пространственных групп содержат указанные элементы симметрии. Отметим, что

Таблица 1

Класс	Число групп	Класс	Число групп	Класс	Число групп	Класс	Число групп
$\boldsymbol{C}_1$	1	$\boldsymbol{S}_4$	2	$\boldsymbol{S}_6$	2	$\boldsymbol{C}_{6v}$	4
$\boldsymbol{C}_i$	1	$\boldsymbol{C}_4$	6	$\boldsymbol{C}_{3v}$	6	$\boldsymbol{D}_6$	6
$\boldsymbol{C}_s$	4	$\boldsymbol{C}_{4h}$	6	$\boldsymbol{D}_3$	7	$\boldsymbol{D}_{6h}$	4
$\boldsymbol{C}_2$	3	$\boldsymbol{D}_{2d}$	12	$\boldsymbol{D}_{3d}$	6	$\boldsymbol{T}$	5
$\boldsymbol{C}_{2h}$	6	$\boldsymbol{C}_{4v}$	12	$\boldsymbol{C}_{3h}$	1	$\boldsymbol{T}_h$	7
$\boldsymbol{C}_{2v}$	22	$\boldsymbol{D}_4$	10	$\boldsymbol{C}_6$	6	$\boldsymbol{T}_d$	6
$\boldsymbol{D}_2$	9	$\boldsymbol{D}_{4h}$	20	$\boldsymbol{C}_{6h}$	2	$\boldsymbol{O}$	8
$\boldsymbol{D}_{2h}$	28	$\boldsymbol{C}_3$	4	$\boldsymbol{D}_{3h}$	4	$\boldsymbol{O}_h$	10

кристаллические решетки, относящиеся к несимморфным пространственным группам, заведомо должны содержать по крайней мере два одинаковых атома в элементарной ячейке. Действительно, поскольку поворот вокруг винтовой оси, или отражение в плоскости скольжения связаны с переносом на долю основного периода, то такое преобразование не совмещает друг с другом узлы решетки Бравэ; кристаллическая решетка должна поэтому быть построена по крайней мере из двух вдвинутых друг в друга решеток Бравэ, заполненных одинаковыми атомами.

§ 133. Обратная решетка

Все физические величины, характеризующие свойства кристаллической решетки, обладают такой же периодичностью, как и сама решетка. Таковы, например, плотность заряда, создаваемая электронами атомов в решетке, вероятность нахождения атомов в том или ином месте решетки и т. п. Пусть функция $U(\mathbf{r})$ представляет собой какую-либо из таких величин. Ее периодичность означает, что

$$U(\mathbf{r}+n_1\mathbf{a}_1+n_2\mathbf{a}_2+n_3\mathbf{a}_3)=U(\mathbf{r}) \tag{133.1}$$

при любых целых n_1, n_2, n_3 ($\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_3$ — основные периоды решетки).

Разложим периодическую функцию $U(\mathbf{r})$ в тройной ряд Фурье. Это разложение можно написать в виде

$$U=\sum_{\mathbf{b}} U_{\mathbf{b}} e^{i\mathbf{br}}, \tag{133.2}$$

где суммирование происходит по всем возможным значениям вектора $\mathbf{b}$. Эти возможные значения $\mathbf{b}$ определяются из

требования, чтобы функция U, представленная в виде ряда (133.2), удовлетворяла условию периодичности (133.1). Это значит, что все экспоненциальные множители не должны меняться при замене $\mathbf{r}$ на $\mathbf{r}+\mathbf{a}$, где $\mathbf{a}$ — любой из периодов решетки. Для этого необходимо, чтобы скалярное произведение $\mathbf{ab}$ было всегда целым кратным от 2π. Выбирая в качестве $\mathbf{a}$ последовательно основные периоды $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_3$, мы должны, следовательно, иметь

$$\mathbf{a}_1\mathbf{b}=2\pi p_1, \quad \mathbf{a}_2\mathbf{b}=2\pi p_2, \quad \mathbf{a}_3\mathbf{b}=2\pi p_3,$$

где p_1, p_2, p_3 — целые положительные или отрицательные числа (включая нуль). Решение этих трех уравнений имеет вид

$$\mathbf{b}=p_1\mathbf{b}_1+p_2\mathbf{b}_2+p_3\mathbf{b}_3, \tag{133.3}$$

где векторы $\mathbf{b}_i$ определяются через $\mathbf{a}_i$ следующими соотношениями:

$$\mathbf{b}_1=\frac{2\pi}{v}[\mathbf{a}_2\mathbf{a}_3], \quad \mathbf{b}_2=\frac{2\pi}{v}[\mathbf{a}_3\mathbf{a}_1], \quad \mathbf{b}_3=\frac{2\pi}{v}[\mathbf{a}_1\mathbf{a}_2], \quad v=\mathbf{a}_1[\mathbf{a}_2\mathbf{a}_3]. \tag{133.4}$$

Таким образом, мы определили возможные значения вектора $\mathbf{b}$. Суммирование в (133.2) распространяется по всем целым значениям p_1, p_2, p_3.

Геометрически произведение $v=\mathbf{a}_1[\mathbf{a}_2\mathbf{a}_3]$ представляет собой объем параллелепипеда, построенного на векторах $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_3$, т. е. объем элементарной ячейки; произведения же $[\mathbf{a}_1\mathbf{a}_2]$ и т. д. изображают площади трех граней этой ячейки. Векторы $\mathbf{b}_i$ имеют, следовательно, размерность обратной длины, а по величине равны умноженным на 2π обратным высотам параллелепипеда, построенного на векторах $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_3$.

Из (133.4) видно, что между $\mathbf{b}_i$ и $\mathbf{a}_i$, имеют место соотношения

$$\mathbf{a}_i\mathbf{b}_k=\begin{cases}0, & \text{если} \quad i\neq k,\\ 2\pi, & \text{если} \quad i=k.\end{cases} \tag{133.5}$$

Это значит, что вектор $\mathbf{b}_1$ перпендикулярен к векторам $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_3$ и аналогично для $\mathbf{b}_2$, $\mathbf{b}_3$.

Определив векторы $\mathbf{b}_i$, мы можем формально построить решетку с основными периодами $\mathbf{b}_1$, $\mathbf{b}_2$, $\mathbf{b}_3$. Построенная таким образом решетка носит название *обратной*, а векторы $\mathbf{b}_1$, $\mathbf{b}_2$, $\mathbf{b}_3$ называются периодами (основными) обратной решетки[1]).

Вычислим объем элементарной ячейки обратной решетки. Он равен

$$v'=\mathbf{b}_1[\mathbf{b}_2\mathbf{b}_3].$$

[1]) Определение (133.4), принятое в современной физической литературе, отличается множителями 2π от определения, принятого в чистой кристаллографии.

Подставляя сюда выражения (133.4), находим

$$v' = \frac{(2\pi)^3}{v^3}[\mathbf{a}_2\mathbf{a}_3][[\mathbf{a}_3\mathbf{a}_1][\mathbf{a}_1\mathbf{a}_2]] = \frac{(2\pi)^3}{v^3}([\mathbf{a}_2\mathbf{a}_3]\mathbf{a}_1)([\mathbf{a}_3\mathbf{a}_1]\mathbf{a}_2),$$

или окончательно:

$$v' = \frac{(2\pi)^3}{v}. \tag{133.6}$$

Очевидно, что ячейка обратной решетки триклинной решетки Бравэ тоже является произвольным параллелепипедом. Аналогично, обратные решетки простых решеток Бравэ других систем тоже являются простыми решетками той же системы; например, обратная решетка простой кубической решетки Бравэ тоже имеет простую кубическую ячейку. Легко, далее, убедиться при помощи простого построения в том, что обратная решетка гранецентрированных решеток Бравэ (ромбической, тетрагональной и кубической) представляет собой объемноцентрированную решетку той же системы; при этом объем параллелепипеда Бравэ обратной решетки $v'_v = 8(2\pi)^3/v_f$, где v_f — объем параллелепипеда Бравэ прямой решетки. Обратно, прямой объемноцентрированной решетке отвечает гранецентрированная обратная решетка, причем снова $v'_f = (2\pi)^3 8/v_v$. Наконец, для прямой решетки с центрированными основаниями обратная решетка тоже имеет ячейки с центрированными основаниями, причем $v'_b = (2\pi)^3 \cdot 4/v_b$.

Как известно, уравнение вида $\mathbf{br} = \text{const}$, где $\mathbf{b}$ — постоянный вектор, описывает плоскость, перпендикулярную к вектору $\mathbf{b}$ и находящуюся на расстоянии const/b от начала координат. Выберем начало координат в каком-нибудь из узлов решетки Бравэ, и пусть $\mathbf{b} = p_1\mathbf{b}_1 + p_2\mathbf{b}_2 + p_3\mathbf{b}_3$ есть какой-нибудь вектор обратной решетки (p_1, p_2, p_3 — целые числа). Написав также $\mathbf{r}$ в виде $\mathbf{a} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$, получаем уравнение плоскости вида

$$\mathbf{ba}/2\pi = n_1p_1 + n_2p_2 + n_3p_3 = m, \tag{133.7}$$

где m — заданная постоянная. Для того чтобы это уравнение представляло собой плоскость, заполненную бесконечным множеством узлов решетки Бравэ (о таких плоскостях говорят, как о *кристаллических*), надо, чтобы оно удовлетворялось набором целых чисел n_1, n_2, n_3. Для этого, очевидно, постоянная m тоже должна быть целой. При заданных p_1, p_2, p_3 и пробегающей различные целые значения постоянной m уравнение (133.7) определяет, следовательно, бесчисленное множество кристаллических плоскостей, которые все параллельны друг другу. Каждому вектору обратной решетки соответствует определенное

указанным способом семейство параллельных кристаллических плоскостей.

Числа p_1, p_2, p_3 в (133.7) можно представлять себе всегда взаимно простыми, т. е. не имеющими общего делителя, за исключением единицы. Если такой делитель имелся бы, то можно было бы разделить на него обе стороны уравнения, причем получилось бы уравнение того же вида. Числа p_1, p_2, p_3 называются *индексами Миллера* данного семейства кристаллических плоскостей и обозначаются как $(p_1p_2p_3)$.

Плоскость (133.7) пересекает оси координат (выбранные вдоль основных периодов $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_3$) в точках ma_1/p_1, ma_2/p_2, ma_3/p_3. Отношение длин отрезков (измеренных соответственно в единицах a_1, a_2, a_3), отсекаемых плоскостью от осей координат, есть $\frac{1}{p_1} : \frac{1}{p_2} : \frac{1}{p_3}$, т. е. эти длины относятся обратно пропорционально индексам Миллера. Так, индексы Миллера плоскостей, параллельных координатным плоскостям (т. е. отсекающих от осей отрезки, относящиеся как $\infty : \infty : 1$), равны (100), (010), (001) — соответственно для трех координатных плоскостей. Плоскости, параллельные диагональной плоскости основного параллелепипеда решетки, имеют индексы (111) и т. д.

Легко определить расстояние между двумя последовательными плоскостями одного и того же семейства. Расстояние плоскости (133.7) до начала координат есть $2\pi m/b$, где b есть длина данного вектора обратной решетки. Для следующей плоскости это расстояние есть $2\pi(m+1)/b$. Расстояние же d между двумя плоскостями есть

$$d = \frac{2\pi}{b}. \tag{133.8}$$

Заканчивая обсуждение вопроса о симметрии кристаллической решетки, отметим, что строго периодические кристаллы не исчерпывают собой все возможные типы твердых тел. Существуют еще так называемые *несоизмеримые* кристаллические фазы, функции плотности которых $\rho(x, y, z)$ являются не периодическими, а условно-периодическими функциями координат. Ряд Фурье вида (133.2) некоторой функции $U(\mathbf{r})$, характеризующей свойства такой фазы, содержит векторы $\mathbf{b}$, являющиеся линейными комбинациями (с целыми коэффициентами) более чем трех «основных периодов».

Установленные выше свойства симметрии периодических кристаллов, вообще говоря, не имеют места для несоизмеримых фаз. В частности, они могут обладать осями симметрии не только указанных в § 130 порядков.

§ 134. Неприводимые представления пространственных групп

Физические применения теории симметрии обычно связаны с использованием математического аппарата так называемых представлений групп. В этом параграфе мы остановимся на вопросе о классификации и методе построения неприводимых представлений пространственных групп [1]).

Предварительно снова подытожим, в более математических терминах, изложенные в предыдущих параграфах сведения о структуре пространственных групп.

Каждая пространственная группа содержит подгруппу трансляций, заключающую в себе бесконечное множество всех возможных параллельных переносов, совмещающих решетку саму с собой; эта подгруппа и представляет собой с математической точки зрения то, что называется решеткой Бравэ кристалла. Полная пространственная группа получается из этой подгруппы добавлением n элементов симметрии, содержащих вращения и отражения, где n — число преобразований симметрии соответствующего кристаллического класса; эти элементы будем называть *поворотными*. Всякий элемент пространственной группы можно представить как произведение одной из трансляций на один из поворотных элементов [2]).

Если пространственная группа не содержит винтовых осей и плоскостей скольжения (симморфная группа), то в качестве поворотных элементов можно выбрать просто n преобразований симметрии — вращений и отражений — кристаллического класса. В несимморфных же группах поворотные элементы представляют собой вращения и отражения с одновременным переносом на определенную долю одного из основных периодов решетки.

Для ясной характеристики элементов пространственной группы удобно обозначать их символами $(P|\mathbf{t})$, где P — какое-либо вращение или отражение, а $\mathbf{t}$ — вектор одновременной трансляции; при воздействии на радиус-вектор $\mathbf{r}$ какой-либо точки: $(P|\mathbf{t})\mathbf{r} = P\mathbf{r} + \mathbf{t}$. Перемножение элементов происходит по очевидному правилу

$$(P'|\mathbf{t}')(P|\mathbf{t}) = (P'P|P'\mathbf{t} + \mathbf{t}'). \tag{134.1}$$

[1]) Предполагается знание читателем теории групп в объеме, содержащемся, например, в III, гл. XII.

[2]) Отметим, что подгруппа трансляций — абелева (все ее элементы коммутативны между собой), и что она представляет собой нормальный делитель всей пространственной группы: все элементы группы, сопряженные с трансляциями, тоже являются трансляциями (напомним, что два элемента A и B называются сопряженными, если $A = C^{-1}BC$, где C — тоже элемент группы).

Элемент, обратный элементу $(P|\mathbf{t})$, есть

$$(P|\mathbf{t})^{-1} = (P^{-1}| - P^{-1}\mathbf{t}); \tag{134.2}$$

при умножении на $(P|\mathbf{t})$ он дает единичный элемент группы $(E|0)$ (где E — символ тождественного поворотного преобразования).

В частности, чистые трансляции изображаются символом $(E|\mathbf{a})$, где $\mathbf{a}$ — какой-либо из периодов решетки. Поворотные элементы в симморфных группах, выбранные указанным выше образом, являются элементами вида $(P|0)$. В несимморфных же группах поворотные элементы имеют вид $(P|\boldsymbol{\tau})$, где $\boldsymbol{\tau}$ — та доля периода решетки, на которую происходит перенос в винтовой оси или плоскости скольжения. В первом случае совокупность поворотных преобразований $(P|0)$ сама образует подгруппу пространственной группы. Во втором же случае элементы $(P|\boldsymbol{\tau})$ сами по себе не образуют подгруппы, поскольку повторное их применение приводит не к тождественному преобразованию, а к трансляции на один из основных периодов решетки. Вращения же и отражения P как таковые (т. е. если не различать простые и винтовые оси, простые плоскости симметрии и плоскости скольжения) всегда составляют группу — точечную группу симметрии, определяющую кристаллический класс; эту точечную группу удобно называть в данном аспекте *группой направлений* решетки [1]).

Обратимся к построению неприводимых представлений пространственных групп [2]).

Всякое такое представление может быть осуществлено набором функций вида

$$\varphi_{\mathbf{k}\alpha} = u_{\mathbf{k}\alpha} e^{i\mathbf{kr}}, \tag{134.3}$$

где $\mathbf{k}$ — постоянные волновые векторы, $u_{\mathbf{k}\alpha}$ — функции, инвариантные относительно трансляций; индекс $\alpha = 1, 2, \ldots$ нумерует функции с одинаковыми $\mathbf{k}$. В результате параллельного переноса $\mathbf{r} \to \mathbf{r} + \mathbf{a}$ (где $\mathbf{a}$ — какой-либо период решетки), функции (134.3) умножаются на постоянные $e^{i\mathbf{ka}}$. Другими

[1]) Во всех случаях связь между пространственной группой и группой направлений можно сформулировать с групповой точки зрения следующим образом. Распределим все элементы пространственной группы по n смежным классам, каждый из которых содержит бесконечное множество произведений одного из поворотных элементов на все возможные трансляции, т. е. все элементы вида $(P|\tau + \mathbf{a})$ с заданными P и τ. Если теперь рассматривать каждый из смежных классов целиком как элемент новой группы, то мы получим так называемую *фактор-группу* исходной пространственной группы. Эта фактор-группа изоморфна группе направлений.

[2]) Излагаемые ниже соображения принадлежат Зейтцу (*F. Seitz*, 1936).

словами, в осуществляемом функциями (134.3) представлении матрицы трансляций диагональны. Очевидно, что два вектора $\mathbf{k}$, отличающиеся на какой-либо период обратной решетки $\mathbf{b}$, приводят к одинаковому закону преобразования функций $\varphi_{k\alpha}$ при трансляциях: поскольку $\mathbf{ab}$ — целое кратное от 2π, то $\exp(i\mathbf{ab}) = 1$. Такие векторы $\mathbf{k}$ мы будем называть *эквивалентными*. Если представлять себе векторы $\mathbf{k}$ проведенными из вершины ячейки обратной решетки в различные ее точки, то все неэквивалентные векторы исчерпываются одной элементарной ячейкой.

При воздействии же поворотного элемента симметрии $(P|\tau)$ функция $\varphi_{\mathbf{k}\alpha}$ преобразуется в линейную комбинацию функций $\varphi_{\mathbf{k}'\alpha}$ с различными α и вектором $\mathbf{k}'$, получающимся из $\mathbf{k}$ посредством данного вращения или отражения, произведенного в обратной решетке: $\mathbf{k}' = P\mathbf{k}$[1]). Совокупность всех (неэквивалентных) векторов $\mathbf{k}$, получающихся друг из друга при воздействии всех n поворотных элементов группы, называют *звездой* волнового вектора $\mathbf{k}$. В общем случае произвольного $\mathbf{k}$ его звезда содержит n векторов (*лучей*). В число функций $\varphi_{\mathbf{k}\alpha}$ базиса неприводимого представления должны во всяком случае войти функции со всеми лучами звезды: поскольку функции с неэквивалентными $\mathbf{k}$ умножаются при трансляциях на различные множители, то никаким выбором их линейных комбинаций нельзя добиться уменьшения числа преобразующихся друг через друга функций.

При определенных значениях $\mathbf{k}$ число лучей в его звезде может оказаться меньшим чем n, так как может оказаться, что некоторые из поворотных элементов симметрии не меняют $\mathbf{k}$ или превращают его в эквивалентный. Так, если вектор $\mathbf{k}$ направлен вдоль оси симметрии, то он не меняется при поворотах вокруг этой оси; вектор $\mathbf{k}$, проведенный из вершины в центр элементарной ячейки ($\mathbf{k} = \mathbf{b}_i/2$, где $\mathbf{b}_i$ — один из основных периодов обратной решетки), при инверсии превращается в эквивалентный ему вектор — $\mathbf{k} = -\mathbf{b}_i/2 = \mathbf{k} - \mathbf{b}_i$.

Совокупность поворотных элементов симметрии (рассматриваемых все как простые вращения или отражения P), входящих в данную пространственную группу и не меняющих вектора $\mathbf{k}$ (или превращающих его в эквивалентный), называют *группой собственной симметрии* вектора $\mathbf{k}$ или просто группой волнового вектора; она представляет собой одну из обычных точечных групп симметрии.

[1]) Для преобразования вектора $\mathbf{k}$ в обратной решетке, разумеется, все оси и плоскости симметрии следует рассматривать как простые, т. е. надо рассматривать лишь группу направлений.

Рассмотрим сначала простейший случай симморфных пространственных групп. Функции базиса неприводимого представления такой группы могут быть представлены в виде произведений

$$\varphi_{\mathbf{k}\alpha} = u_\alpha \psi_{\mathbf{k}}, \tag{134.4}$$

где функции u_α инвариантны относительно трансляций, а $\psi_{\mathbf{k}}$ — линейные комбинации выражений $e^{i\mathbf{kr}}$ (с эквивалентными $\mathbf{k}$), инвариантные относительно преобразований группы собственной симметрии вектора $\mathbf{k}$; вектор $\mathbf{k}$ в (134.4) пробегает все значения своей звезды. При трансляциях функции u_α не меняются, а функции $\psi_{\mathbf{k}}$ (а с ними и $\varphi_{\mathbf{k}\alpha}$) умножаются на $\exp(i\mathbf{ka})$. При вращениях и отражениях, входящих в группу $\mathbf{k}$, не меняются функции $\psi_{\mathbf{k}}$, а функции u_α преобразуются друг через друга. Другими словами, функции u_α осуществляют какое-либо из неприводимых представлений точечной группы (о которых говорят в этой связи как о *малых представлениях*). Наконец, поворотные элементы, не входящие в группу $\mathbf{k}$, преобразуют друг через друга наборы функций (134.4) с неэквивалентными $\mathbf{k}$. Размерность построенного таким образом представления пространственной группы равна произведению числа лучей в звезде $\mathbf{k}$ на размерность малого представления.

Таким образом, задача о нахождении всех неприводимых представлений симморфных пространственных групп полностью сводится к классификации векторов $\mathbf{k}$ по их собственной симметрии и к известной задаче об отыскании неприводимых представлений конечных точечных групп.

Обратимся теперь к пространственным группам с винтовыми осями или плоскостями скольжения. Наличие таких элементов симметрии все еще остается несущественным, если волновой вектор $\mathbf{k}$ при всех преобразованиях из его группы вообще не меняется (т. е. не переходит в эквивалентный)[1]. В таких случаях соответствующие неприводимые представления по-прежнему осуществляются функциями вида (134.4), в которых u_α образуют базис представления точечной группы вектора $\mathbf{k}$. Единственное отличие от случая симморфных групп будет состоять в том, что при поворотных преобразованиях функции $\psi_{\mathbf{k}} = \exp(i\mathbf{kr})$ в (134.4) не остаются неизменными, а умножаются на $\exp(i\mathbf{k}\boldsymbol{\tau})$.

Функции вида (134.4) становятся, однако, непригодными, если существует несколько эквивалентных векторов $\mathbf{k}$, переходящих друг в друга при преобразованиях группы их собственной

[1]) К этой категории всегда относятся, в частности, вектор $\mathbf{k} = 0$ и вектор, занимающий общее положение, в котором единственым элементом его группы является тождественное преобразование.

симметрии. При поворотном преобразовании, связанном с одновременным переносом $\boldsymbol{\tau}$, функции $\exp(i\mathbf{kr})$ с эквивалентными, но все же различными значениями $\mathbf{k}$ умножаются на различные множители (поскольку $\mathbf{b}\boldsymbol{\tau}/2\pi$ — не целое число); поэтому их линейные комбинации $\psi_{\mathbf{k}}$ не будут преобразовываться через самих себя.

В таких случаях раздельное рассмотрение поворотных элементов и трансляций уже невозможно. Однако из бесконечного множества трансляций достаточно рассмотреть лишь конечное их число, причем лишь для векторов $\mathbf{k}$, проведенных из вершины элементарной ячейки обратной решетки в некоторые выделенные точки внутри ячейки; координаты (все три, или некоторые из них) этих точек выражаются простыми рациональными частями[1]) основных периодов $\mathbf{b}_1$, $\mathbf{b}_2$, $\mathbf{b}_3$. Назовем *расширенной группой волнового вектора* группу, составленную из поворотных элементов (вместе со связанными с ними трансляциями на доли периодов $\boldsymbol{\tau}$) и из всех тех трансляций, для которых $\mathbf{ka}/2\pi$ — рациональная дробь (меньшая 1); остальные же трансляции рассматриваются по-прежнему как тождественные преобразования. Функции $\varphi_{\mathbf{k}\alpha}$, осуществляющие неприводимые представления составленной таким образом конечной группы (малые представления), вместе с такими же функциями $\varphi_{\mathbf{k}'\alpha}$ других лучей из данной звезды $\mathbf{k}$, осуществляют неприводимое представление пространственной группы. Отметим, что размерность малых представлений в этих группах достигает шести (в группах кристаллического класса $\boldsymbol{O}_h$)[2]).

[1]) Фактически эти части бывают равными лишь 1/2, 1/3, 2/3 (последние два значения — в группах ромбоэдрической и гексагональной систем).

[2]) Если рассматривать представления расширенной группы волнового вектора как представления нерасширенной группы (одна из точечных групп), то соотношения между матрицами $\widehat{G}$, представляющими элементы G группы, будут отличаться от соотношений между самими этими элементами: если $G_1G_2 = G_3$, то соответствующие матрицы представления будут, вообще говоря, связаны между собой не таким же равенством $\widehat{G}_1\widehat{G}_2 = \widehat{G}_3$ (как в обычных представлениях), а равенством вида $\widehat{G}_1\widehat{G}_2 = \omega_{12}\widehat{G}_3$, где ω_{12} — некоторый фазовый множитель, равный единице лишь по модулю: $|\omega_{12}| = 1$. Такие представления называют *проективными*. Все существенно различные проективные представления могут быть раз и навсегда перечислены для каждой из точечных групп, и затем использованы в качестве малых представлений при построении неприводимых представлений пространственных групп.

Изложение теории проективных представлений и таблицы проективных представлений кристаллографических точечных групп можно найти в книге: *Бир Г. Л., Пикус Г. Е.* Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках.— М.: Наука, 1972.

Продемонстрируем этот способ на конкретном примере.

Рассмотрим пространственную группу $\boldsymbol{D}_{2h}^2$, относящуюся к простой ромбической решетке Бравэ и содержащую следующие поворотные элементы [1]):

$$(E|0),\ (C_2^x|0),\ (C_2^y|0),\ (C_2^z|0),\ (I|\boldsymbol{\tau}),\ (\sigma_x|\boldsymbol{\tau}),\ (\sigma_y|\boldsymbol{\tau}),\ (\sigma_z|\boldsymbol{\tau}),$$

где оси x, y, z направлены вдоль трех основных периодов решетки, а $\boldsymbol{\tau} = (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3)/2$ (оси симметрии C_2 простые, а перпендикулярные им плоскости σ — плоскости скольжения).

Выберем, например, вектор

$$\mathbf{k} = (1/2, 0, 0), \tag{134.5}$$

где числа в скобках дают значения составляющих вектора по осям обратной решетки, измеренные в единицах длин ребер ($b_i = 2\pi/a_i$) ее ячейки. Собственная симметрия этого волнового вектора содержит все оси и плоскости точечной группы $\boldsymbol{D}_{2h}$, так что этот вектор сам по себе составляет звезду. Расширенная группа получается добавлением трансляции $(E|\mathbf{a}_1)$, для которой $\mathbf{ka}/2\pi = 1/2$. В результате получим группу из 16 элементов, распределенных по 10 классам, как показано в верхнем ряду табл. 2. В сопряженности (т. е. принадлежности к одному

Таблица 2

	$(E\|0)$	$(E\|\mathbf{a}_1)$	$(C_2^x\|0)$	$(C_2^x\|\mathbf{a}_1)$	$(C_2^y\|0)$ $(C_2^y\|\mathbf{a}_1)$	$(C_2^z\|0)$ $(C_2^z\|\mathbf{a}_1)$	$(I\|\boldsymbol{\tau})$ $(I\|\boldsymbol{\tau}+\mathbf{a}_1)$	$(\sigma_x\|\boldsymbol{\tau})$ $(\sigma_x\|\boldsymbol{\tau}+\mathbf{a}_1)$	$(\sigma_y\|\boldsymbol{\tau})$ $(\sigma_y\|\boldsymbol{\tau}+\mathbf{a}_1)$	$(\sigma_z\|\boldsymbol{\tau})$ $(\sigma_z\|\boldsymbol{\tau}+\mathbf{a}_1)$
Γ_1	2	−2	2	−2	0	0	0	0	0	0
Γ_2	2	−2	−2	2	0	0	0	0	0	0

классу), например, элементов $(C_2^y|0)$ и $(C_2^y|\mathbf{a}_1)$ можно убедиться следующим образом. Имеем

$$(I|\boldsymbol{\tau})^{-1}(C_2^y|0)(I|\boldsymbol{\tau}) = (I|-\boldsymbol{\tau})(C_2^y|0)(I|\boldsymbol{\tau}) = \\ = (I|-\boldsymbol{\tau})(C_2^y I|C_2^y\boldsymbol{\tau}) = (C_2^y|-\boldsymbol{\tau}+C_2^y\boldsymbol{\tau}).$$

Существуют также полные таблицы неприводимых представлений пространственных групп, которые можно найти в книгах: *Ковалев О. В.* Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп.— М.: Наука, 1986; *Bradley C. J., Cracknell A. P.* The mathematical theory of symmetry in solids.— Oxford: Clarendon Press, 1972.

[1]) Пространственные группы принято обозначать символом кристаллического класса, дополненным верхним индексом — условным номером группы в данном классе.

Но

$$C_2^y\boldsymbol{\tau} = \frac{1}{2}(-\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 - \mathbf{a}_3), \quad C_2^y\boldsymbol{\tau} - \boldsymbol{\tau} = -\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_3 = \mathbf{a}_1 - (2\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_3),$$

а поскольку трансляции на $\mathbf{a}_3$ и на $2\mathbf{a}_1$ должны рассматриваться как тождественное преобразование, то

$$(I|\boldsymbol{\tau})^{-1}(C_2^y|0)(I|\boldsymbol{\tau}) = (C_2^y|\mathbf{a}_1).$$

По числу элементов и числу классов в группе находим, что она имеет 8 одномерных и 2 двумерных неприводимых представлений ($8\cdot1^2+2\cdot2^2 = 16$). Все одномерные представления получаются из представлений точечной группы $\boldsymbol{D}_{2h}$, причем трансляции $(E|\mathbf{a}_1)$ приписывается характер 1. Эти представления, однако, возникают здесь как «паразитные» и должны быть отброшены. Они не соответствуют поставленному вопросу: функции их базиса инвариантны по отношению ко всем трансляциям, между тем как функция $\exp(i\mathbf{kr})$ с данным $\mathbf{k}$ заведомо не инвариантна по отношению к трансляции $(E|\mathbf{a}_1)$. Таким образом, остаются всего два неприводимых представления, характеры которых указаны в табл. 2. Функции базиса этих представлений могут быть выбраны в виде

$$\Gamma_1 : \cos\pi x,\ \sin\pi x; \quad \Gamma_2 : \cos\pi x \sin 2\pi y,\ \sin\pi x \sin 2\pi y$$

(координаты x, y, z измеряются в единицах длин соответствующих периодов $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_3$).

Рассмотрим еще представления, отвечающие звезде двух векторов

$$\mathbf{k} = (1/2, 0, \varkappa), \quad (1/2, 0, -\varkappa) \tag{134.6}$$

с собственной симметрией $\boldsymbol{C}_{2v}$ (ось C_2 — вдоль оси z); здесь $\varkappa$ — произвольное число между 0 и 1 (кроме 1/2). Расширенная группа $\mathbf{k}$ содержит восемь элементов, распределенных по пяти

Таблица 3

$(E\|0)$	$(E\|\mathbf{a}_1)$	$(C_2^z\|0)$ $(C_2^z\|\mathbf{a}_1)$	$(\sigma_x\|\boldsymbol{\tau})$ $(\sigma_x\|\boldsymbol{\tau}+\mathbf{a}_1)$	$(\sigma_y\|\boldsymbol{\tau})$ $(\sigma_y\|\boldsymbol{\tau}+\mathbf{a}_1)$
2	-2	0	0	0

классам (табл. 3). (Зависимость от z функций базиса представлений этой группы сводится к общему множителю $\exp(2\pi i\varkappa z)$ или $\exp(-2\pi i\varkappa z)$, инвариантному относительно всех преобразований группы; поэтому расширять группу трансляциями вдоль оси z не надо). Имеется четыре одномерных и одно двумерное

неприводимые представления этой группы. Одномерные представления должны быть отброшены по той же причине, что и в предыдущем случае, так что остается всего одно представление, характеры которого даны в табл. 3. Функции его базиса могут быть выбраны в виде

$$e^{\pm 2\pi i \varkappa z}\cos\pi x, \quad e^{\pm 2\pi i \varkappa z}\sin\pi x$$

со знаком плюс или минус в показателе, соответственно для первого и второго из векторов (134.6); полное неприводимое представление всей пространственной группы четырехмерно и осуществляется набором всех этих четырех функций.

§ 135. Симметрия относительно обращения времени

В физических применениях теории групп симметрии на их представления обычно накладывается дополнительное требование: функции базиса представления должны быть вещественными (точнее — допускать приведение к вещественному виду). Это требование возникает как следствие симметрии по отношению к обращению времени. В квантовой механике в силу этой симметрии комплексно-сопряженные волновые функции должны отвечать одному и тому же уровню энергии квантовой системы и потому должны входить в число функций базиса одного и того же *физически неприводимого* представления (ср. III, § 96). В классической же теории эта симметрия выражается инвариантностью уравнений движения по отношению к замене $t \to -t$ (уравнения содержат производные по времени четного — второго — порядка). Именно в результате этого уравнения для смещений $\mathbf{u}_s$ атомов в решетке остаются вещественными, когда их решение ищется в комплексном ($\sim e^{-i\omega t}$) виде (69.6); амплитуды этих выражений могут, следовательно, быть выбраны вещественными[1]).

Вещественные функции базиса остаются, конечно, вещественными и в результате воздействия всех элементов симметрии; другими словами, вещественны и все матрицы представления группы. Если же некоторое неприводимое представление не удовлетворяет этому требованию, то оно должно быть объединено с комплексно-сопряженным ему представлением в одно физически неприводимое представление вдвое большей размерности. Рассмотрим с этой точки зрения случаи, которые могут иметь место для представлений пространственных групп (*C. Herring,* 1937).

[1]) Это, однако, уже не так при наличии магнитного поля или в кристаллах с магнитной структурой.

Наиболее прост в этом смысле случай, когда звезды волновых векторов $\mathbf{k}$ и $-\mathbf{k}$ не совпадают друг с другом. В таком случае неприводимые представления, построенные на каждой из этих звезд, заведомо комплексны. Так, для звезды $\mathbf{k}$ функции базиса представлений умножаются при трансляциях $(E|\mathbf{a})$ на множители $e^{i\mathbf{ka}}$, среди которых нет взаимно комплексно-сопряженных; ясно поэтому, что никаким выбором линейных комбинаций этих функций нельзя привести матрицы преобразований к вещественному виду. С другой стороны, произведя комплексное сопряжение этих функций, мы получим комплексно-сопряженное представление, относящееся к звезде вектора $-\mathbf{k}$. Объединением этих двух представлений мы и получим вещественное представление. Таким образом, для получения физически неприводимого представления в звезду волнового вектора надо включить наряду с каждым $\mathbf{k}$ также и вектор $-\mathbf{k}$. Другими словами, для получения всей нужной звезды надо применить к некоторому исходному $\mathbf{k}$ все элементы группы направлений, дополненной центром симметрии.

Если же звезда волнового вектора уже с самого начала содержит все нужные значения $\mathbf{k}$, то этим еще отнюдь не гарантируется вещественность построенных на них неприводимых представлений. Продемонстрируем это на простом примере.

Рассмотрим симморфную пространственную группу $\boldsymbol{S}_4^1$, относящуюся к кристаллическому классу $\boldsymbol{S}_4$ и имеющую простую тетрагональную решетку Бравэ. Рассмотрим в этой группе представления, отвечающие звезде двух векторов

$$\mathbf{k} = (0, 0, \varkappa),\ (0, 0, -\varkappa), \tag{135.1}$$

где ось z направлена вдоль оси симметрии S_4, а $\varkappa$ — произвольное (отличное от $1/2$) число между 0 и 1. Собственная симметрия этих векторов: C_2; эта точечная группа имеет два одномерных представления с характерами:

	E	C_2
A	1	1
B	1	-1

Взяв первое из них в качестве малого представления, получим двумерное представление всей пространственной группы, базис которого может быть выбран в виде комплексно-сопряженных функций $\exp(\pm 2\pi i\varkappa z)$; это представление, следовательно, вещественно. Малому же представлению B отвечает двумерное представление всей группы, осуществляемое базисными функциями

$$\exp(2\pi i\varkappa z)\cos 2\pi x, \quad \exp(-2\pi i\varkappa z)\sin 2\pi x.$$

Характеры поворотных элементов группы в этом представлении:

$$\begin{matrix}(E|0) & (S_4|0) & (C_2|0) & (S_4^3|0)\\ 2 & 0 & -2 & 0\end{matrix},$$

а характеры трансляций:

$$\begin{matrix}(E|\mathbf{a}_1) & (E|\mathbf{a}_2) & (E|\mathbf{a}_3)\\ 2 & 2 & 2\cos 2\pi\varkappa\end{matrix}.$$

Все эти характеры вещественны, но представление тем не менее комплексно: функции его базиса не могут быть преобразованы к вещественному виду. Физически неприводимое представление получается присоединением к этим функциям также и их комплексно-сопряженных. Таким образом, физически неприводимое представление получается в данном случае объединением двух комплексно-сопряженных, но эквивалентных (с одинаковыми характерами) представлений [1]).

В рассмотренном примере симметрия относительно обращения времени приводит к удвоению размерности физически неприводимого представления для значений волнового вектора, заполняющих прямую линию (ось симметрии) в $\mathbf{k}$-пространстве. Существуют также и случаи, когда такое удвоение происходит для значений $\mathbf{k}$, заполняющих целую плоскость в $\mathbf{k}$-пространстве. Именно, речь идет о плоскости, перпендикулярной к винтовой оси второго порядка.

Рассмотрим, например, несимморфную пространственную группу $\boldsymbol{C}_2^2$, относящуюся к кристаллическому классу $\boldsymbol{C}_2$ и имеющую простую моноклинную решетку Бравэ. Ось второго порядка (примем ее за ось z) в ней яляется винтовой, с переносом на половину периода: $(C_2|\mathbf{a}_3/2)$. Рассмотрим в этой группе звезду двух волновых векторов:

$$\mathbf{k} = (\varkappa, \lambda, 1/2), \quad (-\varkappa, -\lambda, 1/2), \tag{135.2}$$

где $\varkappa$ и λ — произвольные числа между 0 и $1/2$ (оси x, y — косоугольные, в плоскости, перпендикулярной к оси симметрии); звезда включает в себя $\mathbf{k}$ и $-\mathbf{k}$, поскольку векторы $(-\varkappa, -\lambda, -1/2)$ и $(-\varkappa, -\lambda, 1/2)$ эквивалентны. Этой звезде отвечают два эквивалентных (с одинаковыми вещественными характерами) двумерных неприводимых представления группы, осуществляющихся соответственно базисными функциями

$$e^{\pm 2\pi i(\varkappa x + \lambda y)} e^{i\pi z}$$

и их комплексно-сопряженными. Физически неприводимое пред-

[1]) Напомним, что в точечных группах такой ситуации не возникало: для этих групп все неприводимые представления с вещественными характерами вещественны.

ставление получается объединением этих двух комплексно-сопряженных представлений. Четыре функции его базиса разбиваются на две пары, каждая из которых отвечает одному из двух волновых векторов звезды:

$$e^{2\pi i(\varkappa x+\lambda y)}e^{\pm i\pi z}, \quad e^{-2\pi i(\varkappa x+\lambda y)}e^{\pm i\pi z}.$$

Если неприводимое представление найдено вместе с функциями его базиса, ответ на вопрос о его вещественности или комплексности становится очевидным. Тем не менее в более сложных случаях (и для исследования некоторых общих вопросов) полезно иметь критерий, позволяющий дать ответ на этот вопрос уже непосредственно по характерам малого представления. Такой критерий можно получить, исходя из следующей общей теоремы теории представлений групп[1]).

Для каждого из неприводимых представлений группы следующая сумма может иметь одно из трех значений:

$$\frac{1}{g}\sum_G \chi(G^2) = \begin{cases} +1 & \text{(а)}, \\ 0 & \text{(б)}, \\ -1 & \text{(в)} \end{cases} \tag{135.3}$$

(суммирование производится по всем элементам группы, g — ее порядок). В зависимости от этих значений: а) представление вещественно; б) представление комплексно, причем комплексно-сопряженные представления не эквивалентны (имеют комплексно-сопряженные характеры); в) представление комплексно, причем комплексно-сопряженные представления эквивалентны (имеют одинаковые вещественные характеры).

Наметим путь, по которому этот критерий преобразуется в применении к пространственным группам, не вникая в его детали. Согласно описанному в предыдущем параграфе способу построения неприводимых представлений пространственных групп, их характеры могут быть представлены в виде

$$\chi[(P|\boldsymbol{\tau}+\mathbf{a})] = \sum_i \chi_{\mathbf{k}_i}[(P|\boldsymbol{\tau})]\exp(i\mathbf{k}_i\mathbf{a}), \tag{135.4}$$

где $\chi_{\mathbf{k}}[(P|\mathbf{k})]$ — характеры поворотных элементов группы в малом представлении, а суммирование производится по тем из лучей $\mathbf{k}_1$, $\mathbf{k}_2, \ldots$ звезды волнового вектора, для которых P является одним из элементов его группы симметрии. Применив эту формулу к элементу

$$(P|\boldsymbol{\tau}+\mathbf{a})^2 = (P^2|\boldsymbol{\tau}+P\boldsymbol{\tau}+\mathbf{a}+P\mathbf{a}) = (P|\boldsymbol{\tau})^2(E|\mathbf{a}+P\mathbf{a}),$$

[1]) Ее доказательство можно найти, например, в книгах, указанных в примечаниях на стр. 469 и 478.

имеем

$$\chi[(P|\boldsymbol{\tau}+\mathbf{a})^2] = \sum_i \chi_{\mathbf{k}_i}[(P|\boldsymbol{\tau})^2] \exp[i\mathbf{a}(\mathbf{k}_i + P^{-1}k_i)]$$

(в показателе заменено $\mathbf{k}_i P\mathbf{a} = \mathbf{a}P^{-1}\mathbf{k}_i$). Эти характеры надо просуммировать по всем трансляциям и всем поворотным элементам $(P|\boldsymbol{\tau})$. Сумма

$$\sum_{\mathbf{a}} \exp[i\mathbf{a}(\mathbf{k}_i + P^{-1}\mathbf{k}_i)]$$

отлична от нуля только при $\mathbf{k}_i + P^{-1}\mathbf{k}_i = 0$, $\mathbf{b}$. Наконец, замечаем, что ввиду равноценности всех лучей в звезде в сумме по i (которая должна вычисляться в последнюю очередь) все члены одинаковы.

В результате получаем следующий окончательный *критерий Херринга*:

$$\frac{1}{n_{\mathbf{k}}} \sum \chi_{\mathbf{k}}[(P|\boldsymbol{\tau})^2] = \begin{cases} +1 & \text{(а)}, \\ 0 & \text{(б)}, \\ -1 & \text{(в)}, \end{cases} \qquad (135.5)$$

где $\chi_{\mathbf{k}}$ — характеры малого представления, а суммирование производится по тем из поворотных элементов $(P|\boldsymbol{\tau})$ пространственной группы, которые переводят $\mathbf{k}$ в вектор, эквивалентный $-\mathbf{k}$: $P\mathbf{k} = -\mathbf{k} + \mathbf{b}$[1]); $n_{\mathbf{k}}$ — число поворотных элементов собственной симметрии волнового вектора.

В частности, если пространственная группа вообще не содержит поворотных элементов, обладающих указанным свойством, то в сумме (135.5) не остается ни одного члена, так что имеет место случай (б) — в согласии со сказанным выше о случае, когда звезды $\mathbf{k}$ и $-\mathbf{k}$ не совпадают.

В рассмотренном выше примере из группы $\boldsymbol{S}_4^1$, требуемым свойством обладают элементы $(S_4|0)$ и $(S_4^3|0)$; их квадраты представляют собой элемент $(C_2|0)$. Поэтому сумма (135.5):

$$\frac{1}{2}\{\chi_{\mathbf{k}}[(S_4|0)^2] + \chi_{\mathbf{k}}[(S_4^3|0)^2]\} = \chi_{\mathbf{k}}[(C_2|0)]$$

и равна $+1$ для малого представления A и -1 для малого представления B, для которых, следовательно, имеют место случаи (а) и (в) — снова в соответствии с уже найденными результатами.

[1]) При этом $(P|\boldsymbol{\tau})^2$ не меняет вектора $\mathbf{k}$ (или превращает его в эквивалентный), т. е. заведомо входит в группу собственной симметрии вектора $\mathbf{k}$.

§ 136. Свойства симметрии нормальных колебаний кристаллической решетки

Одно из физических применений математического аппарата представлений пространственных групп состоит в классификации нормальных колебаний решетки по их свойствам симметрии [1]).

Напомним, что в решетке с ν атомами в элементарной ячейке для каждого заданного волнового вектора $\mathbf{k}$ существует 3ν нормальных колебаний, каждое со своим значением частоты $\omega(\mathbf{k})$. Во всей области изменения $\mathbf{k}$ закон дисперсии колебаний $\omega = \omega(\mathbf{k})$ имеет, другими словами, 3ν ветвей $\omega_\alpha(\mathbf{k})$; каждая из $\omega_\alpha(\mathbf{k})$ пробегает значения в некотором конечном интервале — *энергетической зоне* фононов. Все существенно различные значения волнового вектора заключены в одной элементарной ячейке обратной решетки; если же рассматривать всю бесконечную обратную решетку, то в ней функции $\omega_\alpha(\mathbf{k})$ периодичны:

$$\omega_\alpha(\mathbf{k}+\mathbf{b}) = \omega_\alpha(\mathbf{k}). \tag{136.1}$$

Физические основания для классификации колебаний решетки по неприводимым представлениям ее группы симметрии те же, что и для аналогичной классификации в случае конечных симметричных систем — многоатомных молекул (см. III, § 100). Нормальные координаты колебаний, осуществляющие собой (в качестве базиса) некоторое неприводимое представление группы симметрии решетки, относятся к одной и той же частоте.

Каждое неприводимое представление пространственной группы задается, прежде всего, своей звездой волновых векторов. Отсюда сразу следует, что частота одинакова для всех нормальных колебаний, отличающихся лишь значениями $\mathbf{k}$ из одной и той же звезды. Другими словами, каждая из функций $\omega_\alpha(\mathbf{k})$ обладает полной симметрией направлений данного кристаллического класса. При этом, как было указано в предыдущем параграфе, в силу симметрии по отношению к обращению времени звезда $\mathbf{k}$ должна быть дополнена всеми векторами $-\mathbf{k}$ (если звезды $\mathbf{k}$ и $-\mathbf{k}$ не совпадают сами по себе); другими словами, всегда [2])

$$\omega_\alpha(-\mathbf{k}) = \omega_\alpha(\mathbf{k}). \tag{136.2}$$

[1]) Представления пространственных групп впервые были применены к изучению физических свойств кристаллических решеток Хундом (*F. Hund,* 1936) и Баукартом, Вигнером и Смолуховским (*L. P. Bouckaert, R. Smoluchowski, E. P. Wigner*, 1936).

[2]) С физической точки зрения связь преобразований $\mathbf{k} \to -\mathbf{k}$ для колебаний решетки с обращением времени очевидна: изменение знака времени меняет на обратное направление распространения волн (или в терминах фононной картины, меняет знак импульса фонона $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$).

При заданном значении $\mathbf{k}$ (т. е. для одного из лучей звезды) нормальные координаты распределяются по базисам малых представлений, отвечающих различным частотам. Если размерность f малого представления больше единицы, то это значит, что при данном значении $\mathbf{k}$ имеет место вырождение: частоты в f ветвях совпадают.

Когда вектор $\mathbf{k}$ занимает (в обратной решетке) общее положение, он не имеет никакой собственной симметрии (его группа содержит лишь единичный элемент — тождественное преобразование); все 3ν значений $\omega_\alpha(\mathbf{k})$ при этом, вообще говоря, различны. Вырождение может появиться, когда собственная симметрия волнового вектора настолько высока, что его группа имеет неприводимые представления с размерностью $f > 1$. С учетом одной лишь пространственной симметрии это может произойти либо в изолированных точках обратной решетки, либо на целых прямых линиях (осях симметрии) в ней. Симметрия же относительно обращения времени может привести также и к вырождению (двукратному) на целых плоскостях в $\mathbf{k}$-пространстве (*F. Hund*, 1936; *C. Herring*, 1937); согласно сказанному в предыдущем параграфе такое вырождение может иметь место на плоскостях, перпендикулярных к винтовой оси второго порядка (см. пример представлений, связанных со звездой (135.2))[1]).

Для того чтобы произвести классификацию нормальных колебаний конкретной кристаллической решетки, надо прежде всего найти полное колебательное представление пространственной группы, осуществляемое сразу всеми колебательными координатами (векторами смещения атомов). Это представление приводимо и, разложив его на неприводимые части, мы тем самым определим кратности вырождения частот и свойства симметрии соответствующих колебаний. При этом может оказаться, что одно и то же представление входит в колебательное представление несколько раз: это будет означать, что имеется несколько различных частот одинаковой кратности с колебаниями одинаковой симметрии.

Эта процедура аналогична способу классификации колебаний молекулы (III, § 100). Существенное отличие состоит,

[1]) Помимо вырождений, связанных с симметрией решетки, может иметь место также и вырождение при «случайных» значениях $\mathbf{k}$; существование таких вырождений могло бы быть предсказано теоретически лишь путем фактического решения уравнений движения атомов в конкретной решетке. Исследование возможных здесь случаев см. в статье: *Herring C.*//Phys. Rev. 1937. V. 52. P. 365 (Эта статья воспроизведена в сборнике: *Нокс Р., Голд А.* Симметрия в твердом теле./Пер. с англ. под ред. В. Л. Бонч-Бруевича. —М.: Наука, 1970.)

однако, в том, что колебания решетки характеризуются еще и параметром $\mathbf{k}$, пробегающим непрерывный ряд значений, и классификация должна производиться для каждого значения (или каждой категории значений) волнового вектора в отдельности. Заданием значения $\mathbf{k}$ определяется звезда неприводимого представления пространственной группы. Поэтому фактически необходимо определить лишь колебательное малое представление и разложить его на неприводимые малые же представления — неприводимые представления группы симметрии вектора $\mathbf{k}$.

В особенности просто проведение классификации предельных (при $\mathbf{k} \to 0$) колебаний решетки. При $\mathbf{k} = 0$ неприводимые малые представления для всех (как симморфных, так и несимморфных) пространственных групп совпадают с неприводимыми представлениями точечной группы симметрии решетки — ее кристаллического класса. Для нахождения же колебательного представления ($D_{\text{кол}}$) надо рассматривать только атомы в одной элементарной ячейке (другими словами, все трансляционно эквивалентные атомы [1]) надо рассматривать как один и тот же атом). Не повторяя заново всех рассуждений, которые проводятся в этой связи для колебаний атомов в молекуле, сформулируем следующее правило нахождения характеров колебательного представления решетки для $\mathbf{k} = 0$. Характеры поворота $C(\varphi)$ на угол φ вокруг оси симметрии или поворота $S(\varphi)$ вокруг зеркально-поворотной оси, равны

$$\chi_{\text{кол}}(C) = \nu_C \chi_v(C), \quad \chi_{\text{кол}}(S) = v_S \chi_v(S), \tag{136.3}$$

где

$$\chi_v(C) = 1 + 2\cos\varphi, \quad \chi_v(S) = -1 + 2\cos\varphi$$

— характеры представления, осуществляемого тремя компонентами вектора (полярного), а ν_C или ν_S — число атомов, которые при преобразовании остаются на месте или переходят в трансляционно эквивалентные места [2]). Эти же формулы определяют характеры для отражения в плоскости (преобразование $S(0)$) и для инверсии в центре симметрии (преобразование $S(\pi)$). Поворот вокруг винтовой оси или отражение в плоскости скольжения заведомо переводят все атомы в трансляционно не эквивалентные положения; поэтому для них всегда $\chi_{\text{кол}} = 0$.

[1]) То есть заполняющие узлы одной и той же решетки Бравэ.

[2]) В случае молекулы в характерах колебательного представления должно было производиться вычитание с целью исключения координат, отвечающих смещению или повороту молекулы как целого. В случае решетки число (6) этих степеней свободы исчезающе мало по сравнению с полным числом степеней свободы, и соответствующее вычитание не требуется.

Проиллюстрируем эти правила примером[1]). Решетка алмаза относится к несимморфной пространственной группе $\boldsymbol{O}_h^7$. Она имеет гранецентрированную кубическую решетку Бравэ с двумя одинаковыми атомами в элементарной ячейке, занимающими положения в вершинах (000) и в точках (1/4 1/4 1/4) на пространственных диагоналях кубических ячеек[2]). Половина поворотных элементов группы $\boldsymbol{O}_h^7$ совпадает с вращениями и отражениями точечной группы $\boldsymbol{T}_d$. Эти преобразования оставляют оба атома на местах или переводят их в трансляционно эквивалентные положения; поэтому характеры колебательного представления для этих элементов: $\chi_{\text{кол}} = 2\chi_v$. Остальные же поворотные элементы группы $\boldsymbol{O}_h^7$ представляют собой винтовые вращения и отражения в плоскостях скольжения, получающиеся комбинированием элементов группы $\boldsymbol{T}_d$ с инверсией $(I|\boldsymbol{\tau})$, где $\boldsymbol{\tau} = (1/2\ 1/2\ 1/2)$; эти элементы совмещают атом в точке (000) с атомом в трансляционно неэквивалентной точке (1/4 1/4 1/4), так что их характеры $\chi_{\text{кол}} = 0$. Разложение полученного таким образом колебательного представления по неприводимым представлениям точечной группы $\boldsymbol{O}_h$: $D_{\text{кол}} = F_{2g} + F_{2u}$[3]). Координаты акустических колебаний, описывающие при $\mathbf{k} = 0$ смещение ячейки как целого, преобразуются как компоненты вектора; им отвечает, следовательно, представление F_{2u}, по которому преобразуются в группе $\boldsymbol{O}_h$ компоненты вектора. Представление же F_{2g} отвечает трехкратно вырожденной предельной частоте оптических колебаний[4]).

[1]) Во избежание недоразумений, отметим, что классификация предельных частот оптических ветвей колебаний по одной лишь кристаллографической симметрии решетки недопустима для ионных кристаллов. Длинноволновые оптические колебания ионной решетки сопровождаются появлением макроскопической поляризации кристалла и связанного с нею макроскопического электрического поля; это поле, вообще говоря, меняет (понижает) симметрию колебаний.

[2]) Координаты атомов даются по отношению к ребрам кубической ячейки (в единицах длины этих ребер). Напомним, что объем кубической гранецентрированной ячейки в четыре раза больше объема элементарной ячейки. Основными периодами решетки являются векторы, проведенные из вершины в точки (1/2 1/2 0), (1/2 0 1/2), (0 1/2 1/2) — центры граней кубической ячейки.

[3]) Точечную группу $\boldsymbol{O}_h$ можно рассматривать как прямое произведение $\boldsymbol{O} \times \boldsymbol{C}_i$ или $\boldsymbol{T}_d \times \boldsymbol{C}_i$; мы пользуемся здесь вторым из них. В соответствии с этим неприводимые представления группы $\boldsymbol{O}_h$ строим из представлений группы $\boldsymbol{T}_d$. В частности, представления F_{2g} и F_{2u} точечной группы $\boldsymbol{O}_h$ получаются из представления F_2 группы $\boldsymbol{T}_d$, отличаясь друг от друга соответственно четностью или нечетностью по отношению к инверсии (см. III, § 95).

[4]) Предельная частота акустических колебаний всегда вырождена: макроскопический характер этих колебаний приводит к одинаковому значению

При выходе из точки $\mathbf{k} = 0$ вырождение оптических колебаний, вообще говоря, снимается. В зависимости от симметрии величина расщепления может меняться (вблизи точки $\mathbf{k} = 0$) как однородная функция первого или второго порядка от компонент вектора $\mathbf{k}$. Соответствующий критерий легко получить в терминах квантовомеханической теории возмущений. Гамильтониан колебаний решетки с малым волновым вектором $\mathbf{k} \equiv \delta\mathbf{k}$ имеет вид $\widehat{H}_0 + \widehat{\gamma}\delta\mathbf{k}$, где $\widehat{H}_0$ — гамильтониан колебаний с $\mathbf{k} = 0$, а $\widehat{\gamma}$ — некоторый векторный оператор; член $\widehat{\gamma}\delta\mathbf{k}$ играет роль возмущения, вызывающего расщепление. Величина расщепления будет первого порядка по $\delta\mathbf{k}$, если оператор $\widehat{\gamma}$ имеет отличные от нуля матричные элементы для переходов между состояниями, относящимися к одной и той же вырожденной частоте колебаний; в противном случае расщепление будет второго порядка по $\delta\mathbf{k}$. При этом надо учесть, что оператор $\widehat{\gamma}$ нечетен по отношению к обращению времени; это следует из того, что нечетен волновой вектор $\delta\mathbf{k}$, а произведение $\widehat{\gamma}\delta\mathbf{k}$ (как и всякий гамильтониан) должно быть инвариантно относительно обращения времени. Таким образом, решение поставленного вопроса сводится к выяснению правил отбора для диагональных (по частоте) матричных элементов векторного оператора, нечетного относительно обращения времени (см. III, § 97). Если вырожденная частота отвечает некоторому неприводимому представлению D, то эти правила определяются разложением антисимметричной части его прямого произведения самого на себя: $\{D^2\}$; отличные от нуля матричные элементы существуют, если это разложение содержит в себе части, по которым преобразуются компоненты вектора.

Расщепление заведомо будет второго порядка по $\delta\mathbf{k}$, если точечная группа симметрии решетки (кристаллический класс) содержит центр инверсии; это очевидно уже из того, что квадратичный базис представления $\{D^2\}$ заведомо четен относительно инверсии, между тем как компоненты вектора меняют знак при этом преобразовании. Если же кристаллический класс не содержит инверсии, то возможны оба случая. Так, для кристаллического класса $\boldsymbol{O}$ антисимметричные произведения самих на себя для двумерного неприводимого представления E и трехмерных представлений F_1 и F_2 [1])

$$\{E^2\} = A_2, \quad \{F_1^2\} = \{F_2^2\} = F_1 + F_2.$$

$\omega = 0$ для всех трех ветвей, даже если это не вызывается требованиями симметрии. В этом смысле это вырождение является «случайным».

[1]) Обозначения неприводимых представлений точечных групп — см. III, § 95.

Компоненты же вектора преобразуются по F_1; поэтому расщепление двукратно вырожденной частоты будет второго, а трехкратно вырожденных — первого порядка по $\delta\mathbf{k}$.

Обратимся к колебаниям с отличным от нуля волновым вектором. Их классификация в случае симморфных пространственных групп производится так же, как и в описанном выше случае $\mathbf{k} = 0$. Неприводимые малые представления совпадают здесь с неприводимыми представлениями точечной группы симметрии вектора $\mathbf{k}$, а для нахождения колебательного малого представления надо по-прежнему рассматривать атомы только в одной элементарной ячейке.

Продемонстрируем эту процедуру на примере оптических колебаний решетки алмаза. Гранецентрированной решетке Бравэ этой структуры отвечает объемноцентрированная кубическая обратная решетка. В точке $\mathbf{k} = 0$ (вершина кубической ячейки) собственная симметрия волнового вектора — $\boldsymbol{O}_h$, и имеется (как было выяснено выше) одна трехкратно вырожденная частота оптических колебаний, отвечающая представлению F_{2g}; характеры этого представления [1]):

	E	$8C_3$	$3C_2$	$6\sigma'$	$6S_4$	I	$8S_6$	3σ	$6C_2'$	$6C_4$
F_{2g} :	3	0	−1	1	−1	3	0	−1	1	−1

.

Проследим за расщеплением этой частоты при выходе из точки $\mathbf{k} = 0$.

При смещении вдоль пространственной диагонали кубической ячейки вектор $\mathbf{k}$ приобретает собственную симметрию $\boldsymbol{C}_{3v}$. По отношению к этой группе представление, осуществляемое теми же тремя колебательными координатами, приводимо:

E	$2C_3$	$3\sigma'$	
3	0	$1 = E + A_1$,	

т. е. трехкратно вырожденная частота расщепляется на одну двукратно вырожденную и одну невырожденную. Такого же типа расщепление произойдет при смещении вдоль ребра кубической ячейки, где собственная симметрия волнового вектора $-\boldsymbol{C}_{4v}$:

E	C_2	$2C_4$	2σ	$2\sigma'$
3	−1	−1	−1	$1 = E + B_2$.

При смещении вдоль диагонали грани кубической ячейки собственная симметрия вектора $\mathbf{k}$ понижается до $\boldsymbol{C}_{2v}$, и расщепле-

[1]) Перечислены сначала элементы симметрии, входящие в точечную группу $\boldsymbol{T}_d$, а затем — элементы, получающиеся умножением предыдущих на инверсию I. Элементы $3C_2$ — повороты на угол π вокруг осей, проходящих через ребра кубической ячейки; $6C_2'$ — повороты на π вокруг диагоналей граней кубической ячейки; $6\sigma'$ — отражения в плоскостях, проходящих через противоположные ребра кубической ячейки; 3σ — отражения в плоскостях, совпадающих с гранями ячейки.

ние частот полное:

$$\begin{array}{cccc} E & C_2' & \sigma & \sigma' \\ 3 & 1 & -1 & 1 = A_1 + A_2 + B_2. \end{array}$$

Для кристаллических решеток несимморфных пространственных групп процедура классификации нормальных колебаний более громоздка, и мы на этом останавливаться не будем [1]).

§ 137. Структуры с одно- и двумерной периодичностью

Характерной особенностью твердых кристаллов является трехмерная периодичность функции плотности $\rho(x, y, z)$, простирающаяся на неограниченные расстояния. Рассмотрим вопрос о возможности существования в природе тел, у которых функция плотности была бы периодична лишь в одном или двух измерениях (*R. Peierls*, 1934; *Л. Д. Ландау*, 1937).

Так, тело с $\rho = \rho(x)$ можно было бы представлять себе как состоящее из правильным образом расположенных друг относительно друга параллельных плоскостей (перпендикулярных к оси x), в каждой из которых, однако, атомы расположены беспорядочным образом. При $\rho = \rho(x, y)$ атомы были бы расположены беспорядочным образом вдоль линий (параллельных оси z), в то время как сами эти линии располагались бы правильным образом друг относительно друга.

Для исследования поставленного вопроса рассмотрим смещения, испытываемые малыми участками тела в результате тепловых флуктуаций. Ясно, что если такие смещения будут неограниченно возрастать с увеличением размеров тела, то это автоматически приведет к «размыванию» функции ρ, т. е. возникнет противоречие со сделанным предположением. Другими словами, могут осуществляться лишь такие структуры, для которых среднее смещение остается конечным при сколь угодно больших размерах тела.

Проверим прежде всего, что это условие выполняется для обычного кристалла. Обозначим через $\mathbf{u}(x, y, z)$ вектор флуктуационного смещения малого участка с координатами x, y, z и представим его в виде ряда Фурье

$$\mathbf{u} = \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{u}_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{kr}}, \tag{137.1}$$

причем компоненты вектора $\mathbf{k}$ пробегают как положительные, так и отрицательные значения, а коэффициенты $\mathbf{u}_{\mathbf{k}}$ связаны соотношениями $\mathbf{u}_{-\mathbf{k}} = \mathbf{u}_{\mathbf{k}}^*$, следующими из вещественности $\mathbf{u}$. В

[1]) Примеры, относящиеся к таким группам, можно найти в указанной на с. 478 книге Г. Л. Бира и Г. Е. Пикуса.

ряде (137.1) будут присутствовать лишь члены с не слишком большими волновыми векторами ($k \lesssim 1/d$, где d — линейные размеры смещающегося участка). Будем рассматривать флуктуации при постоянной температуре; их вероятность определяется тогда формулой

$$w \propto \exp(-\Delta F_{\text{п}}/T), \tag{137.2}$$

где

$$\Delta F_{\text{п}} = \int (F - \overline{F}) dV \tag{137.3}$$

есть изменение полной свободной энергии тела при флуктуации, а F обозначает теперь свободную энергию, отнесенную к единице объема тела (ср. (116.7)).

Для вычисления $\Delta F_{\text{п}}$ надо разложить $F - \overline{F}$ по степеням смещения. При этом в разложение войдут не сама функция $\mathbf{u}(x, y, z)$, а лишь ее производные, поскольку разность $F - \overline{F}$ должна обращаться в нуль при $\mathbf{u} = \text{const}$, что соответствует простому смещению тела как целого. Далее очевидно, что линейных по производным членов в разложении не может быть: в противном случае F не могло бы иметь минимума при $\mathbf{u} = 0$. Далее, вследствие малости волновых векторов $\mathbf{k}$ в разложении свободной энергии можно ограничиться членами, квадратичными по первым производным от $\mathbf{u}$, пренебрегая членами, содержащими производные высших порядков. В результате найдем, что $\Delta F_{\text{п}}$ имеет вид

$$\Delta F_{\text{п}} = \frac{1}{2} V \sum_{\mathbf{k}} u_{i\mathbf{k}} u^*_{l\mathbf{k}} \varphi_{il}(k_x, k_y, k_z), \tag{137.4}$$

где элементы вещественного тензора φ_{il} (i, l — тензорные индексы, по которым подразумевается суммирование) — квадратичные функции компонент вектора $\mathbf{k}$ [1]).

Согласно (111.9) находим отсюда для средних квадратичных флуктуаций фурье-компонент вектора смещения

$$\langle u_{i\mathbf{k}} u^*_{l\mathbf{k}} \rangle = \frac{T}{V} \varphi^{-1}_{il}(k_x, k_y, k_z), \quad \langle u_{i\mathbf{k}} u_{l\mathbf{k}'} \rangle = 0 \text{ при } \mathbf{k}' \neq -\mathbf{k}, \tag{137.5}$$

где φ^{-1}_{il} — компоненты тензора, обратного тензору φ_{il} [2]). Для большей наглядности представим это выражение в виде

$$\langle u_{i\mathbf{k}} u^*_{l\mathbf{k}} \rangle = \frac{T}{V} \frac{A_{il}(\mathbf{n})}{k^2}, \tag{137.6}$$

[1]) Члены с произведениями $u_{i\mathbf{k}} u_{l\mathbf{k}'} \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{k}')\mathbf{r}]$ с $\mathbf{k}' \neq -\mathbf{k}$ исчезают при интегрировании по объему.

[2]) Для установления общего численного коэффициента в (137.5) надо учесть, что каждое произведение $u_{i\mathbf{k}} u^*_{l\mathbf{k}}$ входит в (137.4) дважды ($\mp\mathbf{k}$), давая $2\,\text{Re}(u_{i\mathbf{k}} u^*_{l\mathbf{k}})$, а вещественная часть произведения $u_{i\mathbf{k}} u^*_{l\mathbf{k}}$ сама есть сумма двух независимых произведений.

где величины A_{il} зависят только от направления вектора $\mathbf{k}$ ($\mathbf{n} = \mathbf{k}/k$). Средние значения $\langle u_i u_l \rangle$ получаются из (137.6) суммированием по $\mathbf{k}$; перейдя обычным образом от суммирования по $\mathbf{k}$ к интегрированию, получим, например, для среднего квадрата вектора смещения

$$\langle \mathbf{u}^2 \rangle = T \int \frac{A_{ll}(\mathbf{n})}{k^2} \frac{d^3k}{(2\pi)^3} = T \int A_{ll}(\mathbf{n}) \frac{dk\, do}{(2\pi)^3}. \tag{137.7}$$

Этот интеграл [1]) сходится на нижнем пределе ($\mathbf{k} \to 0$) как первая степень k. Таким образом, средний квадрат флуктуационного смещения оказывается, как и следовало, конечной величиной, не зависящей от объема тела.

Рассмотрим далее тело с функцией плотности $\rho = \rho(x)$. Поскольку в направлениях осей y и z в таком теле $\rho = \text{const}$, то никакое смещение вдоль этих осей не может «размазать» функцию плотности, а потому не представляет для нас интереса. Надо, следовательно, рассмотреть только смещение u_x. Далее легко видеть, что первые производные $\partial u_x/\partial y$, $\partial u_x/\partial z$ вообще не могут входить в разложение свободной энергии: если повернуть тело как целое вокруг оси y или z, то эти производные изменятся, между тем как свободная энергия должна, очевидно, остаться неизменной. Таким образом, в разложении $F - \overline{F}$ надо рассмотреть следующие квадратичные по смещению члены:

$$\left(\frac{\partial u_x}{\partial x}\right)^2, \quad \frac{\partial u_x}{\partial x}\left(\frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u_x}{\partial z^2}\right), \quad \left(\frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u_x}{\partial z^2}\right)^2.$$

Для некоторого упрощения формул мы сделали не влияющее на результат предположение об изотропии в плоскости $y\,z$. Тогда производные по y и z должны входить в симметричной комбинации. При подстановке в (137.3) написанные выражения дадут соответственно члены вида

$$|u_{x\mathbf{k}}|^2 k_x^2, \quad |u_{x\mathbf{k}}|^2 k_x \varkappa^2, \quad |u_{x\mathbf{k}}|^2 \varkappa^4,$$

где $\varkappa^2 = k_y^2 + k_z^2$. Хотя последние два выражения содержат более высокие степени компонент волнового вектора, чем первое, однако они могут быть одинакового порядка величины с ним, поскольку об относительной величине k_x и $\varkappa$ заранее ничего не известно.

Таким образом, изменение свободной энергии будет иметь вид

$$\Delta F_{\text{п}} = \frac{1}{2} V \sum_{\mathbf{k}} |u_{x\mathbf{k}}|^2 \varphi(k_x, \varkappa^2), \tag{137.8}$$

[1]) Напомним, что написанный вид подынтегрального выражения относится лишь к не слишком большим значениям k.

где φ — квадратичная функция переменных k_x и $\varkappa^2$. Вместо (137.7) будем теперь иметь

$$\langle u_x^2\rangle = T\int \frac{1}{\varphi(k_x,\varkappa^2)}\frac{d^3k}{(2\pi)^3} = \frac{T}{8\pi^2}\int \frac{dk_x(\varkappa^2)}{\varphi(k_x,\varkappa^2)}. \tag{137.9}$$

Но этот интеграл логарифмически расходится при $k\to 0$. Расходимость среднего квадрата смещения означает, что точка, к которой относится определенное значение $\rho(x)$, может смещаться на очень большие расстояния; другими словами, плотность $\rho(x)$ «размажется» по всему телу, так что никакая функция $\rho(x)$ (кроме тривиальной $\rho=\text{const}$) не оказывается возможной.

Аналогичные рассуждения в случае тела с $\rho=\rho(x,y)$ приводят к следующему выражению для средних квадратов смещения:

$$\langle u_x^2\rangle,\ \langle u_y^2\rangle = \frac{T}{(2\pi)^3}\int \frac{dk_x dk_y dk_z}{\varphi(k_x,k_y,k_z^2)}, \tag{137.10}$$

где снова φ — квадратичная функция своих аргументов. Этот интеграл, как легко видеть, сходится на нижнем пределе, так что среднее флуктуационное смещение остается конечным. Таким образом, тела с такой структурой могут существовать; по-видимому, такую структуру имеют некоторые из так называемых *дискотических* жидких кристаллов.

До сих пор в этом параграфе речь шла о трехмерных телах, и лишь упорядоченность расположения атомов в них предполагалась двух- (или одно-) мерной. Рассмотрим теперь вопрос о возможности упорядоченного расположения атомов в двумерных системах с атомами, заполняющими лишь некоторую поверхность[1]). Двумерным аналогом обычных твердых кристаллов являлась бы пленка, в которой атомы расположены правильным образом в узлах плоской решетки. Это расположение могло бы быть описано функцией плотности $\rho(x,y)$ (имеющей теперь другой — по сравнению с рассмотренным выше случаем — смысл, так как рассматриваются только атомы на одной поверхности $z=\text{const}$). Легко, однако, видеть, что тепловые флуктуации «размывают» такой кристалл, так что единственной возможностью оказывается $\rho=\text{const}$. Действительно, средние значения произведений компонент флуктуационного смещения $\mathbf{u}$ (в плоскости $x\,y$) определяются снова формулами вида (137.6), (137.7) с той разницей, что интегрирование будет теперь производиться

[1]) Таковыми являются мономолекулярные адсорбционные пленки, расположенные на границе между двумя изотропными фазами — см. § 159.

по двумерному $\mathbf{k}$-пространству:

$$\langle u_i u_l \rangle = T \int \frac{A_{il}(\mathbf{n})}{k^2} \frac{dk_x dk_y}{(2\pi)^2}, \tag{137.11}$$

и интеграл логарифмически расходится при $k \to 0$.

Здесь необходимо, однако, сделать следующую оговорку. Полученный результат означает лишь, строго говоря, что флуктуационное смещение обращается в бесконечность при неограниченном возрастании размеров (площади) двумерной системы (что допускает рассмотрение сколь угодно малых значений волнового вектора). Но ввиду медленного (логарифмического) характера расходимости интеграла размеры пленки, при которых флуктуации остаются еще малыми, могут оказаться довольно большими [1]). В таких случаях пленка конечных размеров могла бы практически проявлять «твердо-кристаллические» свойства, и для нее можно было бы приближенно говорить о двумерной решетке. Мы увидим в следующем параграфе, что эти свойства двумерных систем еще усиливаются при понижении температуры.

§ 138. Корреляционная функция в двумерных системах

Выражение (137.11) определяет средний квадрат флуктуационного смещения в каждой заданной точке двумерной кристаллической системы. Более глубокое понимание свойств таких систем может быть достигнуто путем рассмотрения функции корреляции между флуктуациями в различных точках системы.

Прежде всего заметим, что при $T = 0$ двумерная решетка вполне могла бы существовать при любых размерах: расходимость интеграла (137.11) связана именно с тепловыми ($T \neq 0$) флуктуациями; пусть $\rho_0(\mathbf{r})$ — функция плотности этой системы при $T = 0$ [2]). Определим теперь корреляционную функцию флуктуаций плотности при конечных, но достаточно низких температурах (малых по сравнению с дебаевской). В этих условиях в решетке возбуждены лишь длинноволновые колебания; другими словами, изменение функции плотности определяется в основном длинноволновыми флуктуациями.

Пусть атомы в точках $\mathbf{r}$ решетки испытывают флуктуационные смещения $\mathbf{u}(\mathbf{r})$. Если функция $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ мало меняется на расстояниях порядка постоянной решетки (что соответствует интересующим нас флуктуациям с малыми волновыми векторами), то

[1]) То же самое относится к трехмерным телам с одномерной периодичностью, для которых интеграл (137.9) расходится логарифмически.

[2]) Здесь и ниже в этом параграфе $\mathbf{r} = (x, y)$ — двумерный радиус-вектор в плоскости системы.

изменение плотности в каждой точке пространства можно рассматривать как результат просто сдвига решетки на величину, равную местному значению вектора смещения. Другими словами, флуктуирующая плотность запишется как $\rho(\mathbf{r}) = \rho_0[\mathbf{r}-\mathbf{u}(\mathbf{r})]$, а корреляция между ее флуктуациями в различных точках $\mathbf{r}_1$ и $\mathbf{r}_2$ определяется средним значением

$$\langle\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)\rangle = \langle\rho_0[\mathbf{r}_1-\mathbf{u}(\mathbf{r}_1)]\rho_0[\mathbf{r}_2-\mathbf{u}(\mathbf{r}_2)]\rangle. \tag{138.1}$$

Разложим периодическую функцию $\rho(\mathbf{r})$ в ряд Фурье (ср. (133.2)):

$$\rho_0(\mathbf{r}) = \overline{\rho} + \sum_{\mathbf{b}\neq 0} \rho_{\mathbf{b}} e^{i\mathbf{br}}, \tag{138.2}$$

где $\mathbf{b}$ — векторы обратной решетки (плоской); из суммы выделен постоянный член $\overline{\rho}$. При подстановке этих рядов в (138.1) и усреднении члены с произведениями $\rho_{\mathbf{b}}\rho_{\mathbf{b}'}$ с $\mathbf{b}' \neq -\mathbf{b}$, как мы увидим ниже, выпадают. Произведение же с $\mathbf{b}' = -\mathbf{b}$ дает в (138.1) вклад

$$|\rho_{\mathbf{b}}|^2 \exp[i\mathbf{b}(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2)]\langle\exp[-i\mathbf{b}(\mathbf{u}_1-\mathbf{u}_2)]\rangle \tag{138.3}$$

(для краткости пишем $\mathbf{u}(r_1) = \mathbf{u}_1$, $\mathbf{u}(\mathbf{r}_2) = \mathbf{u}_2$).

Распределение вероятностей для флуктуаций вектора смещения дается формулой (137.2), в которой $\Delta F_{\text{п}}$ — квадратичный функционал от $\mathbf{u}(\mathbf{r})$. Если рассматривать значения $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ в различных (дискретных) точках пространства как различные флуктуирующие величины x_a $(a = 1, 2, \dots)$, то это значит, что распределение вероятностей для них — гауссово. Тогда можно воспользоваться для усреднения в (138.3) формулой

$$\langle\exp(\alpha_a x_a)\rangle = \exp\Big(\frac{1}{2}\alpha_a\alpha_b\langle x_a x_b\rangle\Big),$$

(см. задачу к § 111), что дает

$$\langle\exp[-i\mathbf{b}(\mathbf{u}_1-\mathbf{u}_2)]\rangle = \exp\Big(-\frac{1}{2}b_i b_l \chi_{il}\Big), \tag{138.4}$$

где

$$\chi_{il}(\mathbf{r}) = \langle(u_{i1}-u_{i2})(u_{l1}-u_{l2})\rangle = 2\langle u_i u_l\rangle - \langle u_{i1}u_{l2}\rangle - \langle u_{i2}u_{l1}\rangle$$

($\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$). Остается подставить сюда $\mathbf{u}_1$ и $\mathbf{u}_2$ в виде разложений (137.1). Заметив при этом, что средние значения $\langle u_{i\mathbf{k}'}u_{l\mathbf{k}'}\rangle$ равны нулю при $\mathbf{k}' \neq -\mathbf{k}$, а при $\mathbf{k}' = -\mathbf{k}$ они даются выражениями (137.11), получим

$$\chi_{il}(\mathbf{r}) = T\int \frac{A_{il}(\mathbf{n})}{k^2}\cdot 2(1-\cos\mathbf{kr})\frac{dk_x dk_y}{(2\pi)^2}. \tag{138.5}$$

Этот интеграл сходится при малых k, поскольку множитель $(1-\cos\mathbf{kr}) \propto k^2$ при $k \to 0$[1]). Со стороны же больших значений k интеграл логарифмически расходится. Эта расходимость связана в действительности лишь с неприменимостью использованных приближений при больших k: при $k \gtrsim k_{\max}$, $\hbar c k_{\max} \sim T$ (c — скорость звука; см. § 110) флуктуации перестают быть классическими (при низких температурах это условие нарушается раньше, чем условие $k \gg 1/a$, где a — постоянная решетки). Замечая также, что при больших k член с быстро осциллирующим множителем $\cos\mathbf{kr}$ в подынтегральном выражении может быть опущен, находим

$$\chi_{il}(\mathbf{r}) = \frac{T}{\pi}\overline{A}_{il}\ln(k_{\max}r) \tag{138.6}$$

(черта над A_{il} означает усреднение по направлениям вектора $\mathbf{k}$ в плоскости).

Искомую корреляционную функцию мы получим теперь, подставив (138.6) в (138.3), (138.4) и просуммировав по $\mathbf{b}$; асимптотический закон убывания этой функции с расстоянием r определяется наименее быстро убывающими членами суммы:

$$\langle\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)\rangle - \overline{\rho}^2 \propto \frac{|\rho_{\mathbf{b}}|^2}{r^{T\alpha_{\mathbf{b}}}}\cos\mathbf{br}, \quad \alpha_{\mathbf{b}} = \frac{1}{2\pi}b_i b_l \overline{A}_{il}, \tag{138.7}$$

где нужно выбрать члены с такими векторами $\mathbf{b}$, для которых величина $\alpha_{\mathbf{b}}$ имеет наименьшее значение.

Таким образом, в двумерной решетке корреляционная функция хотя и стремится к нулю при $r \to \infty$ (в противоположность трехмерной решетке, где она стремится к конечному пределу), но лишь по степенному закону, причем тем более медленному, чем ниже температура[2]).

Напомним для сравнения, что в обычной жидкости корреляционная функция убывает по гораздо более быстрому, экспоненциальному закону (см. § 116).

Подчеркнем, что по своим механическим свойствам рассматриваемые двумерные тела являются твердокристаллическими.

[1]) Проследив за происхождением этого множителя, заметим, что он возник в результате равенства $\mathbf{b}' = -\mathbf{b}$ в (138.3). Легко убедиться, что при $\mathbf{b}' \neq -\mathbf{b}$ сокращений в подынтегральном выражении не происходит и интеграл расходится. Поскольку эти интегралы входят в показатель экспоненты (ср. (138.4)), то их расходимость приводит к обращению в нуль соответствующих вкладов в корреляционную функцию.

[2]) Корреляционная функция такого вида была найдена Райсом (*T. M. Rice*, 1965) для другого двумерного объекта (двумерного сверхпроводника), а для двумерной решетки— Янковичи (*B. Jancovici*, 1967) и В. Л. Березинским (1971).

Это видно уже из того, что они характеризуются несколькими упругими модулями, а не только модулем всестороннего сжатия как жидкость. Заметим также, что корреляционная функция (138.7) анизотропна.

Аналогичные, хотя и несколько более громоздкие вычисления приводят к закону такого же типа и для корреляционной функции в трехмерной системе с функцией плотности $\rho(x)$.

§ 139. Симметрия по ориентации молекул

Условие $\rho = \text{const}$ есть необходимое, но отнюдь не достаточное условие изотропности тела. Это ясно видно из следующего примера. Представим себе тело, состоящее из молекул удлиненной формы, причем все положения в пространстве молекулы как целого (ее центра инерции) равновероятны, но оси молекул ориентированы преимущественно в одну сторону. Ясно, что такое тело будет анизотропным, несмотря на то, что для каждого из входящих в состав молекулы атомов будет $\rho = \text{const}$.

Свойство, о симметрии которого при этом идет речь, можно сформулировать как взаимную корреляцию между положениями различных атомов. Пусть $\rho_{12}dV_2$ есть вероятность нахождения атома 2 в элементе объема dV_2 при заданном положении атома 1 (при этом обычно речь идет об атомах различного сорта); ρ_{12} есть функция от координат $\mathbf{r}_1$ и $\mathbf{r}_2$ двух атомов, и свойства симметрии этой функции определяют симметрию тела (у которого $\rho = \text{const}$).

Постоянство функции плотности ρ означает, что перемещение частей тела друг относительно друга (без изменения их объема) не приводит к какому-либо изменению равновесного состояния тела, т. е. изменению его термодинамических величин. Это есть как раз то свойство, которое характеризует жидкости (как и газы). Поэтому тела с $\rho = \text{const}$ и анизотропной функцией корреляции ρ_{12} представляют собой определенную категорию *жидких кристаллов* — анизотропных текучих тел. Сюда относятся тела с анизотропным распределением молекул по их ориентации в пространстве.

В смысле симметрии этого распределения возможны две категории случаев. В одной из них (так называемые *нематические* жидкие кристаллы) корреляционная функция зависит только от разности $\mathbf{r}_{12} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$; при изменении длины вектора $\mathbf{r}_{12}$ и сохранении его направления она не обнаруживает никакой периодичности (хотя и может испытывать колебания, затухающие по мере увеличения $\mathbf{r}_{12}$). Другими словами, такая функция не имеет трансляционной симметрии, и ее группа симметрии

может складываться лишь из различных поворотов и отражений, т. е. представляет собой какую-либо из точечных групп. С чисто геометрической точки зрения это может быть любая из точечных групп с осями симметрии произвольного порядка. По-видимому, однако, подавляющее большинство известных нематических жидких кристаллов имеют ось полной аксиальной симметрии, причем оба направления вдоль этой оси эквивалентны. Такими свойствами обладают точечные группы $\boldsymbol{C}_{\infty h}$, $\boldsymbol{D}_{\infty}$, $\boldsymbol{D}_{\infty h}$ [1]). Мы увидим, однако, в следующем параграфе, что симметрия $\boldsymbol{D}_{\infty}$, (не содержащая никаких плоскостей симметрии) приводит к неустойчивости состояния жидкого кристалла, в результате чего автоматически появляется определенная «вторичная» периодическая структура, характерная для жидких кристаллов другой категории — так называемых *холестерических*.

Помимо двух перечисленных категорий, существуют еще и другие анизотропные жидкие вещества разнообразной слоистой структуры, которые принято объединять в группу *смектических* жидких кристаллов. По-видимому, по крайней мере некоторые из них представляют собой тела с функцией плотности $\rho(x)$, периодической лишь в одном направлении. Такие тела можно представлять себе как состоящие из свободно смещающихся друг относительно друга плоских слоев, расположенных на одинаковых расстояниях друг от друга. В каждом из слоев молекулы ориентированы упорядоченным образом, но расположение их центров инерции беспорядочно.

В § 137 было показано, что структуры с одномерной периодичностью функции плотности размываются тепловыми флуктуациями. Расходимость этих флуктуаций, однако, лишь логарифмическая. Хотя этим исключается возможность одномерной периодичности, простирающейся на сколь угодно большие расстояния, однако не исключается (как уже было отмечено в конце § 137) возможность ее существования в сравнительно небольших, но все же макроскопических участках пространства.

Наконец, упомянем, что у обычных изотропных жидкостей тоже существует два различных типа симметрии. Если жидкость состоит из вещества, не имеющего стереоизомеров, то она полностью симметрична не только по отношению к повороту на любой угол вокруг любой оси, но и по отношению к отражению в любой плоскости; другими словами, ее группа

[1]) В остальных группах аксиальной симметрии ($\boldsymbol{C}_{\infty}$, $\boldsymbol{C}_{\infty v}$) оба направления вдоль оси не эквивалентны. Такие жидкие кристаллы были бы, вообще говоря, пироэлектрическими.

симметрии есть полная группа вращений вокруг точки, дополненная центром симметрии (группа $\boldsymbol{K}_h$). Если же вещество имеет две стереоизомерные формы, причем жидкость содержит молекулы обоих изомеров в различных количествах, то жидкость не будет обладать центром симметрии (а потому не будет допускать и отражений в плоскостях); ее группа симметрии будет просто полной группой вращений вокруг точки (группа $\mathbf{K}$).

§ 140. Нематические и холестерические жидкие кристаллы

Ориентационная симметрия нематических жидких кристаллов является одноосной: в каждой точке жидкости существует всего одно выделенное направление ориентации молекул, — направление оси аксиальной симметрии. Поэтому макроскопическое состояние такого тела можно описать заданием в каждой его точке одного единичного вектора $\mathbf{n}(\mathbf{r})$, определяющего указанное направление; этот вектор называют *директором*. В полностью равновесном состоянии тело однородно, т. е. $\mathbf{n} = \text{const}$. Неоднородные же распределения $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ описывают различные деформированные состояния жидкого кристалла.

При макроскопической деформации $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ медленно меняется вдоль тела (характерные размеры деформации велики по сравнению с молекулярными размерами). Поэтому производные функции $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ по координатам являются малыми величинами, тем более высокого порядка малости, чем выше порядок производной. Представив полную свободную энергию деформированного жидкого кристалла (при заданной температуре) в виде интеграла $F_{\text{п}} = \int F\, dV$, разложим плотность свободной энергии F по степеням производных функции $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ (*C. W. Oseen*, 1933; *F. C. Frank*, 1958).

Разложение скалярной величины F может содержать лишь скалярные комбинации компонент вектора $\mathbf{n}$ и его производных. Существует всего две скалярные комбинации, линейные по первым производным: истинный скаляр $\operatorname{div}\mathbf{n}$ и псевдоскаляр $\mathbf{n}\operatorname{rot}\mathbf{n}$. Из них первый при интегрировании по объему преобразуется в интеграл по поверхности тела и, таким образом, несуществен при рассмотрении объемных свойств вещества.

Истинные скаляры, квадратичные по первым производным, можно получить, написав тензор четвертого ранга

$$\frac{\partial n_k}{\partial x_i}\frac{\partial n_l}{\partial x_m}$$

и образуя из него инварианты путем сворачивания по парам индексов или умножением на компоненты вектора $\mathbf{n}$. При этом надо учесть, что вектор $\mathbf{n}$ единичный, и поэтому

$$\frac{\partial}{\partial x_i}\mathbf{n}^2 = 2n_k\frac{\partial n_k}{\partial x_i} = 0.$$

Таким путем найдем инварианты

$$[(\mathbf{n}\nabla)\mathbf{n}]^2, \quad \frac{\partial n_k}{\partial x_i}\frac{\partial n_k}{\partial x_i}, \quad (\operatorname{div}\mathbf{n})^2, \quad \frac{\partial n_k}{\partial x_i}\frac{\partial n_i}{\partial x_k}.$$

Но два последних отличаются друг от друга лишь дивергенцией:

$$\frac{\partial n_i}{\partial x_i}\frac{\partial n_k}{\partial x_k} - \frac{\partial n_k}{\partial x_i}\frac{\partial n_i}{\partial x_k} = \frac{\partial}{\partial x_i}\left(n_i\frac{\partial n_k}{\partial x_k} - n_k\frac{\partial n_i}{\partial x_k}\right),$$

так что их вклады в полную свободную энергию отличаются лишь не интересующим нас интегралом по поверхности тела (*J. L. Ericksen*, 1962). Инвариант же[1])

$$\frac{\partial n_k}{\partial x_i}\frac{\partial n_k}{\partial x_i} = (\mathbf{n}\operatorname{rot}\mathbf{n})^2 + (\operatorname{div}\mathbf{n})^2,$$

так что в качестве независимого можно выбрать $(\mathbf{n}\operatorname{rot}\mathbf{n})^2$. Наконец, можно построить квадратичный по первым производным псевдоскаляр: $(\mathbf{n}\operatorname{rot}\mathbf{n})\operatorname{div}\mathbf{n}$[2]).

К величинам того же порядка малости относятся скаляры, линейные по вторым производным; все такие величины, однако, путем интегрирования по частям сводятся к членам, квадратичным по первым производным.

Таким образом, мы приходим к следующему выражению для плотности свободной энергии жидкого кристалла:

$$F = F_0 + b\mathbf{n}\operatorname{rot}\mathbf{n} + \frac{a_1}{2}(\operatorname{div}\mathbf{n})^2 + \frac{a_2}{2}(\mathbf{n}\operatorname{rot}\mathbf{n})^2 + \frac{a_3}{2}((\mathbf{n}\nabla)\mathbf{n})^2 + \\ + a_{12}(\mathbf{n}\operatorname{rot}\mathbf{n})\operatorname{div}\mathbf{n}, \quad (140.1)$$

где b, a_1, a_2, a_3, a_{12} — постоянные (функции температуры).

Как уже было указано в предыдущем параграфе, во всех известных жидких кристаллах рассматриваемых категорий направления $\mathbf{n}$ и $-\mathbf{n}$ эквивалентны; для соблюдения этого требования надо положить $a_{12} = 0$. Далее, если среди элементов

[1]) В этом легко убедиться, раскрывая выражения в компонентах, выбрав при этом одну из координатных осей (ось z) вдоль направления $\mathbf{n}$ в данной точке пространства (при этом $\partial n_z/\partial x_i = 0$).

[2]) Произведение же $((\mathbf{n}\nabla)\mathbf{n})\operatorname{rot}\mathbf{n} = 0$, поскольку из $\nabla\mathbf{n}^2 = 0$ следует, что $(\mathbf{n}\nabla)\mathbf{n} = -[\mathbf{n}\operatorname{rot}\mathbf{n}]$.

симметрии кристалла есть плоскости, то должно быть $b = 0$. Действительно, поскольку $\mathbf{n}\operatorname{rot}\mathbf{n}$ — псевдоскаляр, а свободная энергия — истинный скаляр, то псевдоскаляром должен быть и коэффициент b. Но среда, имеющая плоскости симметрии, не может характеризоваться псевдоскалярными величинами, так как отражение в плоскости привело бы к равенству $b = -b$. Таким образом, свободная энергия нематического жидкого кристалла:

$$F = F_0 + \frac{a_1}{2}(\operatorname{div}\mathbf{n})^2 + \frac{a_2}{2}(\mathbf{n}\operatorname{rot}\mathbf{n})^2 + \frac{a_3}{2}((\mathbf{n}\nabla)\mathbf{n})^2. \qquad (140.2)$$

Все три коэффициента a_1, a_2, a_3 должны быть положительными. Тогда равновесному состоянию отвечает $\mathbf{n} = \text{const}$.

Если же жидкий кристалл не имеет плоскостей симметрии, то $b \neq 0$ [1]). Перепишем тогда (140.1) (с $a_{12} = 0$) в виде

$$F = F_0 + \frac{a_1}{2}(\operatorname{div}\mathbf{n})^2 + \frac{a_2}{2}(\mathbf{n}\operatorname{rot}\mathbf{n} + q_0)^2 + \frac{a_3}{2}((\mathbf{n}\nabla)\mathbf{n})^2, \qquad (140.3)$$

где $q_0 = b/a_2$ (а постоянная — $b^2/2a_2$ включена в F_0). Равновесному состоянию такого вещества отвечает распределение направлений директора, для которого

$$\operatorname{div}\mathbf{n} = 0, \quad (\mathbf{n}\nabla)\mathbf{n} = 0, \quad \mathbf{n}\operatorname{rot}\mathbf{n} = -q_0.$$

Эти уравнения имеют решение

$$n_x = 0, \quad n_y = \cos q_0 x, \quad n_z = \sin q_0 x. \qquad (140.4)$$

Эту структуру (отвечающую холестерическим жидким кристаллам) можно представить себе как результат равномерного закручивания вокруг оси x нематической среды, первоначально ориентированной своими $\mathbf{n} = \text{const}$ в одном направлении в плоскости yz. Ориентационная симметрия холестерического кристалла оказывается периодической вдоль одного направления (ось x) в пространстве (так что корреляционная функция $\rho_{12} = \rho_{12}(x, \mathbf{r}_{12})$). Вектор $\mathbf{n}$ возвращается к прежнему значению через каждый интервал длины $2\pi/q_0$ вдоль оси x; но поскольку направления $\mathbf{n}$ и $-\mathbf{n}$ физически эквивалентны, истинный период повторяемости структуры равен π/q_0. Об описанной таким образом структуре обычно говорят как о *геликоидальной*.

Разумеется, изложенная теория справедлива, лишь если период геликоидальной структуры велик по сравнению с молекулярными размерами. Это условие фактически выполняется в холестерических жидких кристаллах (период $\pi/q_0 \sim 10^{-5}$см).

[1]) Такой симметрией во всяком случае будет обладать жидкий кристалл, состоящий из одного стереоизомера вещества с зеркально асимметричными молекулами (именно таковы все известные холестерические жидкие кристаллы). Кристаллы, состоящие из двух различных стереоизомеров одного и того же вещества, отличаются знаком постоянной b.

§ 141. Флуктуации в жидких кристаллах

Рассмотрим флуктуации, испытываемые направлением директора $\mathbf{n}$ в нематическом жидком кристалле (*P. G. de Gennes,* 1968).

Представим $\mathbf{n}$ в виде $\mathbf{n} = \mathbf{n}_0 + \boldsymbol{\nu}$, где $\mathbf{n}_0 \equiv \overline{\mathbf{n}}$ — постоянное вдоль всего объема равновесное направление, а $\boldsymbol{\nu} \equiv \Delta\mathbf{n}$ — флуктуационное отклонение от этого значения. Поскольку $\mathbf{n}^2 = \mathbf{n}_0^2 = 1$, то $\mathbf{n}_0\boldsymbol{\nu} \approx 0$, т. е. вектор $\boldsymbol{\nu}$ перпендикулярен к $\mathbf{n}_0$. Соответственно этому корреляционная функция флуктуаций

$$\langle \nu_\alpha(\mathbf{r}_1)\nu_\beta(\mathbf{r}_2)\rangle \tag{141.1}$$

представляет собой двумерный тензор в плоскости, перпендикулярной к $\mathbf{n}_0$ (α, β — векторные индексы в этой плоскости). В однородной, но анизотропной жидкости эта функция зависит не только от величины, но и от направления вектора $\mathbf{r} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$.

Сильное влияние на флуктуации директора оказывает магнитное поле. Этот эффект связан с появлением в плотности свободной энергии жидкого кристалла дополнительного члена вида

$$F_{\text{магн}} = -\frac{\chi_a}{2}(\mathbf{nH})^2, \tag{141.2}$$

зависящего от самого вектора $\mathbf{n}$, а не от его производных, как в (140.2) [1]. Если $\chi_a > 0$, то равновесное направление $\mathbf{n}$ совпадает с направлением поля, а если $\chi_a < 0$, то оно лежит в плоскости, перпендикулярной к полю. Будем считать для определенности, что $\chi_a > 0$, так что $\mathbf{n}_0 \| \mathbf{H}$. Тогда $(\mathbf{nH})^2 \approx \mathbf{H}^2(1 - \boldsymbol{\nu}^2)$; опустив не зависящий от $\boldsymbol{\nu}$ член, имеем

$$F_{\text{магн}} = \frac{\chi_a}{2}H^2\boldsymbol{\nu}^2. \tag{141.3}$$

Взяв F из (140.2) и (141.3) и сохранив лишь величины второго порядка по $\boldsymbol{\nu}$, получим следующее выражение для изменения полной свободной энергии при флуктуации:

$$\Delta F_{\text{п}} = \frac{1}{2}\int\left[a_1(\operatorname{div}\boldsymbol{\nu})^2 + a_2(\operatorname{rot}_x\boldsymbol{\nu})^2 + a_3\left(\frac{\partial\boldsymbol{\nu}}{\partial x}\right)^2 + \chi_a H^2\boldsymbol{\nu}^2\right]dV \tag{141.4}$$

(ось x выбрана в направлении $\mathbf{n}_0$). Подчеркнем, что, используя выражение (140.2) для энергии деформированного кристалла,

[1] В одноосной анизотропной среде магнитная восприимчивость представляет собой тензор вида $\chi_{ik} = \chi_0\delta_{ik} + \chi_a n_i n_k$, а намагниченность вещества привносит в его свободную энергию вклад $-\chi_{ik}H_iH_k/2$. Величина (141.2) есть зависящая от $\mathbf{n}$ часть этого вклада.

мы тем самым ограничиваемся рассмотрением флуктуаций с большими (по сравнению с молекулярными размерами) длинами волн.

Далее поступаем подобно тому, как это уже делалось в § 116. Представляем флуктуирующую величину $\boldsymbol{\nu}(\mathbf{r})$ в виде ряда Фурье в объеме V:

$$\boldsymbol{\nu} = \sum_{\mathbf{k}} \boldsymbol{\nu}_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{kr}}, \quad \boldsymbol{\nu}_{-\mathbf{k}} = \boldsymbol{\nu}_{\mathbf{k}}^{*}. \tag{141.5}$$

После подстановки этого ряда выражение (141.4) разобьется на сумму членов $(\Delta F_{\text{п}})_{\mathbf{k}}$, каждый из которых зависит только от компоненты $\boldsymbol{\nu}_{\mathbf{k}}$ с определенным значением $\mathbf{k}$. Выбрав плоскость xy так, чтобы она проходила через направление $\mathbf{k}$ (и $\mathbf{H}$), получим

$$(\Delta F_{\text{п}})_{\mathbf{k}} = \frac{V}{2}[(a_1 k_y^2 + a_3 k_x^2 + \chi_a H^2)|\nu_{y\mathbf{k}}|^2 + (a_2 k_y^2 + a_3 k_x^2 + \chi_a H^2)|\nu_{z\mathbf{k}}|^2].$$

Отсюда (ср. § 116) находим для средних квадратов флуктуаций

$$\begin{aligned} \langle |\nu_{y\mathbf{k}}|^2 \rangle &= \frac{T}{V(a_1 k_y^2 + a_3 k_x^2 + \chi_a H^2)}, \\ \langle |\nu_{z\mathbf{k}}|^2 \rangle &= \frac{T}{V(a_2 k_y^2 + a_3 k_x^2 + \chi_a H^2)}, \\ \langle \nu_{y\mathbf{k}} \nu_{z\mathbf{k}} \rangle &= 0. \end{aligned} \tag{141.6}$$

Мы видим, что в отсутствие поля флуктуации фурье-компонент $\boldsymbol{\nu}_{\mathbf{k}}$ неограниченно возрастают при $\mathbf{k} \to 0$ (интегралы же по d^3k, определяющие средний квадрат самого вектора $\boldsymbol{\nu}$, остаются конечными). Наложение магнитного поля подавляет флуктуации с волновыми векторами $k \lesssim H(\chi_a/a)^{1/2}$ (где a — порядок величины коэффициентов a_1, a_2, a_3)[1]).

[1]) Такой характер флуктуаций аналогичен поведению флуктуаций плотности обычной жидкости вблизи ее критической точки, или флуктуаций параметра порядка вблизи точки фазового перехода второго рода (см. ниже § 146, 152). В то время, как в последних случаях роль подавляющего флуктуации фактора играет «расстояние» до указанных точек, здесь эту роль играет не зависящий от температуры фактор — внешнее магнитное поле. Отметим, что именно возрастание флуктуаций $\mathbf{n}$ при малых $\mathbf{k}$ позволяет рассматривать эти флуктуации независимо от флуктуаций других величин. В этой связи существенно, что мы не рассматриваем окрестность точек фазового перехода второго рода. Вблизи этих точек возрастают также флуктуации других величин, характеризующих переход, и флуктуации $\mathbf{n}$, вообще говоря, уже нельзя рассматривать независимо от других. Подчеркнем также, что возрастание флуктуаций не приводит к каким-либо ограничениям области применимости формулы (141.6), в то время как применимость, например, формулы (146.8) ограничена неравенством (146.15).

Корреляционная функция (141.1) может быть вычислена из (141.6) по формуле

$$\langle \nu_\alpha(\mathbf{r}_1)\nu_\beta(\mathbf{r}_2)\rangle = \int e^{i\mathbf{kr}}\langle \nu_{\alpha\mathbf{k}}\nu^*_{\beta\mathbf{k}}\rangle \frac{V d^3k}{(2\pi)^3} \tag{141.7}$$

(ср. (116.13)). Мы не станем приводить довольно громоздкий результат интегрирования[1]). Укажем лишь, что в отсутствие поля корреляционная функция убывает с расстоянием $r = |\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|$ как $1/r$. При наличии же поля убывание становится экспоненциальным, с корреляционным радиусом $r_c \sim (a/\chi_a)^{1/2}H^{-1}$.

Аналогичным образом могут быть рассмотрены флуктуации направления директора в холестерическом жидком кристалле, мы ограничимся лишь краткими замечаниями по этому поводу.

В холестерической среде можно различать флуктуации местного направления оси геликоидальной структуры и флуктуации фазы — угла поворота вектора $\mathbf{n}$ вокруг этой оси. Флуктуации первого из этих типов конечны. Средний же квадрат флуктуации фазы оказывается (в отсутствие магнитного поля) логарифмически расходящимся при $\mathbf{k} \to 0$. В этом отношении флуктуации в среде с одномерной периодичностью ориентационной структуры оказываются аналогичными флуктуациям в среде с одномерной периодичностью расположения частиц (§ 137). Строго говоря, такая периодичность оказывается тем самым невозможной в среде сколь угодно большого протяжения. Однако ввиду большой величины периода геликоидальной структуры в холестерических жидких кристаллах расходимость флуктуаций наступила бы лишь при столь огромных размерах, что весь вопрос становится чисто абстрактным.

Скажем несколько слов о флуктуациях в смектических жидких кристаллах, состоящих из правильно расположенных плоских слоев. Как уже было отмечено в § 139, такая структура размывается тепловыми флуктуациями и потому может осуществляться лишь в ограниченных объемах. Интересно, однако, что эти флуктуации подавляются магнитным полем. Поясним происхождение этого эффекта.

В каждом слое молекулы ориентированы упорядоченным образом с преимущественным направлением, задаваемым директором $\mathbf{n}$; пусть это направление нормально к поверхности слоя. При флуктуации происходит деформирование поверхности слоев и поворот директора; пусть $\mathbf{u}$ — вектор смещения точек слоя, а $\boldsymbol{\nu}$ — снова изменение директора ($\mathbf{n} = \mathbf{n}_0 + \boldsymbol{\nu}$). При длинноволновых деформациях слой можно рассматривать как

[1]) Для его проведения выражения (141.6) должны быть, конечно, переписаны в виде, не связанном с конкретным выбором координатных осей.

геометрическую поверхность, и тогда малые величины $\boldsymbol{\nu}$ и $\mathbf{u}$ связаны друг с другом соотношением $\boldsymbol{\nu} = -\operatorname{grad}(\mathbf{u}\mathbf{n}_0)$ (изменение направления нормали к поверхности); для их фурье-компонент имеем: $\boldsymbol{\nu}_k = -i\varkappa(\mathbf{u}_\mathbf{k}\mathbf{n}_0)$, где $\varkappa$ — составляющая $\mathbf{k}$ в плоскости слоя. При наличии магнитного поля изменение направления директора вносит в $\Delta F_\text{п}$ дополнительный вклад (141.3), пропорциональный $\boldsymbol{\nu}^2$. В свою очередь это приведет к тому, что в интеграле (137.9), определяющем средний квадрат флуктуационного смещения, в знаменателе подынтегрального выражения появится (наряду с членом $\sim \varkappa^4$) еще и член $\sim \varkappa^2$; в результате расходимость интеграла исчезнет.

Наконец, остановимся на вопросе о принципиальной возможности существования нематических двумерных систем (пленок). В такой системе ориентация молекул задается директором $\mathbf{n}$, лежащим в плоскости пленки. Если рассмотреть его флуктуации (с волновыми векторами $\mathbf{k}$, лежащими в плоскости пленки), то для них получится выражение, аналогичное (141.6): при отсутствии поля $\langle\boldsymbol{\nu}_\mathbf{k}^2\rangle \propto 1/\varphi(k_x, k_y)$, где $\varphi(k_x, k_y)$ — квадратичная функция компонент вектора $\mathbf{k}$. Но для нахождения полной флуктуации $\langle\boldsymbol{\nu}^2\rangle$ это выражение должно быть теперь проинтегрировано по $d^2k \propto k\,dk$, и интеграл логарифмически расходится. Таким образом, тепловые флуктуации размывают двумерную нематическую структуру. Как и в случае твердокристаллической двумерной структуры (§ 137), однако, логарифмический характер расходимости не исключает возможности существования такой структуры в участках конечного размера.

ГЛАВА XIV

ФАЗОВЫЕ ПРЕРЕХОДЫ ВТОРОГО РОДА И КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

§ 142. Фазовые переходы второго рода

В § 83 было уже указано, что переход между фазами различной симметрии (кристалл и жидкость, различные кристаллические модификации) не может совершаться непрерывным образом, подобно тому, как это возможно для жидкости и газа. В каждом состоянии тело обладает либо одной, либо другой симметрией, и потому всегда можно указать, к которой из обеих фаз оно относится.

Переход между различными кристаллическими модификациями совершается обычно путем фазового перехода, при котором происходит скачкообразная перестройка кристаллической решетки и состояние тела испытывает скачок. Однако наряду с такими скачкообразными переходами возможен и другой тип переходов, связанных с изменением симметрии. Для выяснения природы этих переходов обратимся к конкретному примеру. При высоких температурах $BaTiO_3$ имеет кубическую решетку с ячейкой, изображенной на рис. 60 (атомы Ba в вершинах, атомы O в центрах граней и атомы Ti в центрах ячеек). При понижении температуры, при некотором определенном ее значении, атомы Ti и O начинают смещаться относительно атомов Ba в направлении одного из ребер куба. Ясно, что как только начинается это смещение, симметрия решетки сразу меняется, превращаясь из кубической в тетрагональную.

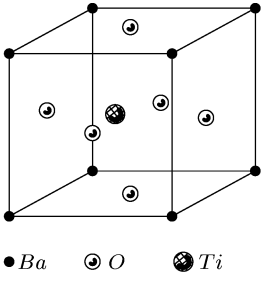


Рис. 60

Этот пример характерен тем, что никакого скачка в изменении состояния тела не происходит. Расположение атомов в кристалле[1]) меняется непрерывным образом. Однако уже

[1]) Для упрощения рассуждений мы говорим условно о расположении атомов и о симметрии этого расположения, как если бы атомы были неподвижны. В действительности следовало бы говорить о распределении вероятностей различных положений атомов в пространстве и о симметрии этого распределения.

сколь угодно малое смещение атомов от их первоначального симметричного расположения достаточно для того, чтобы симметрия решетки сразу изменилась. Осуществляемый таким способом переход одной кристаллической модификации в другую называется *фазовым переходом второго рода* в противоположность обычным фазовым переходам, называемым в этой связи переходами первого рода[1]).

Таким образом, фазовый переход второго рода является непрерывным в том смысле, что состояние тела меняется непрерывным образом. Подчеркнем, однако, что симметрия в точке перехода меняется, разумеется, скачком, и в каждый момент можно указать, к которой из двух фаз относится тело. Но в то время, как в точке фазового перехода первого рода находятся в равновесии тела в двух различных состояниях, в точке перехода второго рода состояния обеих фаз совпадают.

Наряду со случаями, в которых изменение симметрии тела осуществляется посредством смещения атомов (как в приведенном выше примере), изменение симметрии при фазовом переходе второго рода может быть связано и с изменением *упорядоченности* кристалла. Как уже было указано в § 64, понятие об упорядоченности появляется, если число узлов решетки, в которых могут находиться атомы данного рода, превышает число этих атомов. Будем называть места, на которых находятся атомы данного рода во вполне упорядоченном кристалле, «своими» в противоположность «чужим», на которые атомы частично переходят при «разупорядочивании» кристалла. Во многих случаях, которые и будут интересовать нас в связи с вопросом о переходах второго рода, оказывается, что свои и чужие узлы геометрически совершенно подобны и отличаются только тем, что для них различны вероятности нахождения атомов данного рода[2]). Если теперь эти вероятности в своих и чужих местах сравняются (при этом, конечно, они не будут равны единице), то все эти узлы станут эквивалентными, а следовательно, появятся новые элементы симметрии, т. е. повысится симметрия решетки. Такой кристалл мы будем называть *неупорядоченным*.

Поясним сказанное примером. Вполне упорядоченный сплав CuZn имеет кубическую решетку с атомами Zn, расположенными, скажем, в вершинах, и атомами Cu — в центрах кубических ячеек (рис. 61 ; решетка Бравэ — простая кубическая). При ра-

[1]) Фазовые переходы второго рода называют также *точками Кюри* (в особенности в тех случаях, когда они связаны с изменением магнитной структуры тела).

[2]) Заметим, что в этом случае мы всегда может считать, что вероятность нахождения атома в своем узле больше, чем в чужом, просто потому, что в противном случае мы могли бы назвать чужие узлы своими и наоборот.

зупорядочении (при повышении температуры) атомы Cu и Zn меняются местами, т. е. для всех узлов появляются отличные от нуля вероятности нахождения атомов обоего рода. До тех пор, пока вероятности нахождения атома Cu (или Zn) в вершинах и центрах ячеек неодинаковы (не вполне упорядоченный кристалл), эти узлы остаются неэквивалентными и симметрия решетки остается прежней. Но как только эти вероятности сравниваются, все узлы становятся эквивалентными и симметрия кристалла повышается, — появляется новый трансляционный период (из вершины в центр ячейки), и кристалл приобретает объемноцентрированную кубическую решетку Бравэ (рис. 61 *б*)[1]).

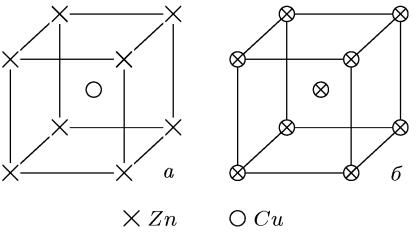


Рис. 61

Мы говорили выше лишь о переходах между различными кристаллическими модификациями. Но фазовые переходы второго рода не обязательно должны быть связаны с изменением симметрии именно расположения атомов в решетке. Путем перехода второго рода может осуществляться также и взаимное превращение двух фаз, отличающихся каким-либо иным свойством симметрии. Таковы точки Кюри ферромагнитных или антиферромагнитных веществ; в этом случае мы имеем дело с изменением симметрии расположения элементарных магнитных моментов в теле (точнее, с исчезновением токов $\mathbf{j}$ в нем — см. примеч. на с. 456). Фазовыми переходами второго рода являются также переход металла в сверхпроводящее состояние (в отсутствие магнитного поля) и переход жидкого гелия в сверхтекучее состояние. В обоих этих случаях состояние тела меняется непрерывным образом, но в точке перехода тело приобретает качественно новое свойство.

Поскольку состояния обеих фаз в точке перехода второго рода совпадают, то ясно, что симметрия тела в самой точке перехода во всяком случае должна содержать все элементы симметрии обеих фаз. В дальнейшем будет показано, что симметрия в самой точке перехода совпадает с симметрией везде по одну сторону от этой точки, т. е. с симметрией одной из фаз. Таким

[1]) В принципе возможны случаи, когда появление упорядоченности не приводит к изменению симметрии кристалла. В таком случае фазовый переход второго рода невозможен: если бы даже переход упорядоченного кристалла в неупорядоченный произошел непрерывным образом, никакого скачка теплоемкости (см. ниже) все равно не было бы (фазовый же переход первого рода возможен, конечно, и в этом случае).

образом, изменение симметрии тела при фазовом переходе второго рода обладает следующим весьма существенным общим свойством: симметрия одной из фаз является более высокой, а симметрия другой фазы — более низкой по отношению друг к другу [1]). Подчеркнем, что при фазовом переходе первого рода изменение симметрии тела не подчинено никаким ограничениям, и симметрии обеих фаз могут не иметь ничего общего друг с другом.

В огромном большинстве всех известных случаев фазовых переходов второго рода более симметричная фаза соответствует более высоким температурам, а менее симметричная — более низким. В частности, переход второго рода из упорядоченного в неупорядоченное состояние происходит всегда при повышении температуры. Это правило, однако, не является термодинамическим законом и потому допускает исключения [2]).

Для краткости мы будем ниже условно называть более симметричную фазу просто симметричной, а менее симметричную — несимметричной.

Для количественной характеристики изменения структуры тела при прохождении через точку фазового перехода можно ввести величину η (которую будем называть *параметром порядка*), определенную таким образом, чтобы она пробегала отличные от нуля (положительные или отрицательные) значения в несимметричной фазе и была равна нулю в симметричной фазе. Так, для переходов, связанных со смещением атомов от их положений в симметричной фазе, под η можно понимать величину этого смещения. Для переходов, связанных с изменением упорядоченности кристалла (например, в приведенном примере сплава CuZn), параметр η может быть определен как

$$\eta = \frac{w_{\mathrm{Cu}} - w_{\mathrm{Zn}}}{w_{\mathrm{Cu}} + w_{\mathrm{Zn}}},$$

где w_{Cu} и w_{Zn} — вероятности нахождения в каком-либо узле атома Cu или Zn. Для магнитных переходов под η можно понимать макроскопический магнитный момент (отнесенный к единице

[1]) Напомним, что мы называем более высокой симметрию, включающую в себя все элементы (повороты, отражения и трансляционные периоды) другой, более низкой, симметрии и, сверх того, еще дополнительные элементы.

Указанное требование является необходимым, но еще отнюдь не достаточным условием возможности фазового перехода второго рода; мы увидим ниже, что возможные изменения симметрии при таком переходе подчинены еще более далеко идущим ограничениям.

[2]) Такова, например, так называемая нижняя точка Кюри сегнетовой соли, ниже которой кристалл относится к ромбической, а выше — к моноклинной системе.

объема) ферромагнетика или магнитный момент подрешетки — в случае антиферромагнетика.

Подчеркнем лишний раз, что симметрия тела меняется (повышается) лишь в тот момент, когда η обращается в точности в нуль; любое сколь угодно малое, но отличное от нуля значение параметра порядка приводит уже к понижению симметрии. При прохождении через точку фазового перехода второго рода обращение η в нуль происходит непрерывным образом, без скачка.

Отсутствие скачка состояния в точке фазового перехода второго рода приводит к тому, что термодинамические функции состояния тела (его энтропия, энергия, объем и т. п.) остаются непрерывными при прохождении через точку перехода. Поэтому фазовый переход второго рода, в отличие от переходов первого рода, не сопровождается выделением или поглощением тепла. Мы увидим, однако, что производные от указанных термодинамических величин (т. е. теплоемкость тела, коэффициент теплового расширения, сжимаемость и т. п.) испытывают скачок в точке перехода второго рода.

Следует иметь в виду, что с математической точки зрения точка фазового перехода второго рода представляет собой некоторую особую точку его термодинамических величин, в частности термодинамического потенциала Φ (характер этой особенности будет обсужден в §§ 148, 149). Для того чтобы уяснить это обстоятельство, напомним предварительно, что точка фазового перехода первого рода не представляет особенности: это есть точка, в которой термодинамические потенциалы обеих фаз $\Phi_1(P,T)$ и $\Phi_2(P,T)$ равны друг другу, причем каждая из функций Φ_1 и Φ_2 по обе стороны точки перехода соответствует некоторому равновесному (хотя, возможно, и метастабильному) состоянию тела. При фазовом же переходе второго рода термодинамический потенциал каждой из фаз, если его формально рассматривать по другую сторону точки перехода, вообще не соответствует какому бы то ни было равновесному состоянию, т. е. какому бы то ни было минимуму Φ (мы увидим в следующем параграфе, что термодинамический потенциал симметричной фазы по другую сторону точки перехода соответствовал бы даже максимуму Φ).

С последним обстоятельством связана невозможность явлений перегрева или переохлаждения при фазовых переходах второго рода (которые возможны при обычных фазовых переходах). Каждая из фаз в этом случае вообще не может существовать по другую сторону от точки перехода (мы отвлекаемся, конечно, от времени установления равновесного распределения атомов, которое в твердых кристаллах может оказаться значительным).

З а д а ч а

Пусть c — концентрация атомов одной из компонент бинарного твердого раствора, а c_0 — концентрация «своих» мест для этих атомов. Если $c \neq c_0$ кристалл не может быть вполне упорядоченным. Предполагая разность $c-c_0$ малой и кристалл почти вполне упорядоченным, определить концентрацию λ атомов на «чужих» местах, выразив ее через значение λ_0, которое она имела бы (для заданных P и T) при $c = c_0$ (*C. Wagner, W. Schottky,* 1930).

Р е ш е н и е. Рассматривая все время атомы только одной компоненты, вводим концентрацию λ атомов на чужих местах и концентрацию λ' своих мест, на которых не находится свой атом (концентрации определяются по отношению к полному числу всех атомов в кристалле). Очевидно, что

$$c - c_0 = \lambda - \lambda'. \tag{1}$$

Будем рассматривать весь кристалл как «раствор» атомов, находящихся на чужих местах, и узлов, на которых не находится свой атом, причем роль «растворителя» играют частицы, находящиеся на своих местах. Переход атомов с чужих мест на свои можно тогда рассматривать как «химическую реакцию» между «растворенными веществами» (с малыми концентрациями λ и λ') с образованием «растворителя» (с концентрацией ≈ 1). Применив к этой «реакции» закон действующих масс, получим $\lambda\lambda' = K$, где K зависит лишь от P и T. При $c = c_0$ должно быть $\lambda = \lambda' \equiv \lambda_0$, поэтому $K = \lambda_0^2$, так что

$$\lambda\lambda' = \lambda_0^2. \tag{2}$$

Из (1) и (2) находим искомые концентрации:

$$\lambda = \frac{1}{2}[(c-c_0) + \sqrt{(c-c_0)^2 + 4\lambda_0^2}],$$

$$\lambda' = \frac{1}{2}[-(c-c_0) + \sqrt{(c-c_0)^2 + 4\lambda_0^2}].$$

§ 143. Скачок теплоемкости

Количественная теория фазовых переходов второго рода исходит из рассмотрения термодинамических величин тела при заданных отклонениях от симметричного состояния (т. е. при заданных значениях параметра порядка η); так, термодинамический потенциал тела представляется как функция от P, T и η. При этом надо, конечно, иметь в виду, что в функции $\Phi(P, T, \eta)$ переменная η в известном смысле не равноправна с переменными P и T; в то время как давление и температура могут быть заданы произвольно, реально осуществляющееся значение η само должно быть определено из условия теплового равновесия, т. е. из условия минимальности Φ (при заданных P и T).

Непрерывность изменения состояния при фазовом переходе второго рода математически выражается в том, что вблизи от точки перехода величина η принимает сколь угодно малые значения. Рассматривая окрестность точки перехода, разложим

$\Phi(\Phi, T, \eta)$ в ряд по степеням η:

$$\Phi(P, T, \eta) = \Phi_0 + \alpha\eta + A\eta^2 + C\eta^3 + B\eta^4 + \dots, \qquad (143.1)$$

где коэффициенты α, A, B, $C, \dots$ являются функциями от P и T.

Необходимо, однако, подчеркнуть, что запись Φ в виде регулярного разложения (143.1) не учитывает упомянутого уже обстоятельства, что точка перехода является особой для термодинамического потенциала; то же самое относится и к производимому ниже разложению коэффициентов в (143.1) по степеням температуры. Этот и следующие §144–146 посвящены изложению теории, основанной на допустимости таких разложений[1]); вопрос об условиях ее применимости будет рассмотрен в §146.

Можно показать (см. следующий параграф), что если состояния с $\eta = 0$ и $\eta \neq 0$ отличаются своей симметрией (что и предполагается нами), то член первого порядка в разложении (143.1) тождественно обращается в нуль: $\alpha \equiv 0$. Что касается коэффициента $A(P, T)$ в члене второго порядка, то легко видеть, что он должен обращаться в нуль в самой точке перехода. Действительно, в симметричной фазе минимуму Φ должно соответствовать значение $\eta = 0$; для этого, очевидно, необходимо, чтобы было $A > 0$. Напротив, по другую сторону точки перехода, в несимметричной фазе, устойчивому состоянию (т. е. минимуму Φ) должны соответствовать отличные от нуля значения η; это возможно лишь при $A < 0$ (на рис. 62 изображен вид функции $\Phi(\eta)$ при $A < 0$ и $A > 0$). Будучи положительным по одну сторону и отрицательным по другую сторону точки перехода, A должно, следовательно, обращаться в нуль в самой этой точке.

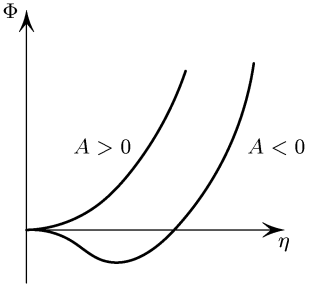


Рис. 62

Но для того чтобы и сама точка перехода являлась устойчивым состоянием, т. е. чтобы и в ней Φ как функция от η имела минимум (при $\eta = 0$), необходимо, чтобы в этой точке обратился в нуль также и член третьего порядка, а член четвертого порядка был положителен. Таким образом, должно быть:

$$A_c(P, T) = 0, \quad C_c(P, T) = 0, \quad B_c(P, T) > 0, \qquad (143.2)$$

[1]) Эта теория принадлежит Л. Д. Ландау (1937). Им же была впервые указана общая связь фазовых переходов второго рода с изменением симметрии тела.

где индекс c отличает точку перехода. Будучи положительным в самой точке перехода, коэффициент B, разумеется, положителен и в ее окрестности.

Возможны два случая. Член третьего порядка может оказаться тождественно равным нулю в силу свойств симметрии тела: $C(P,T) \equiv 0$. Тогда для точки перехода остается одно условие $A(P,T) = 0$; оно определяет P и T как функцию друг от друга. Таким образом, существует (в плоскости PT) целая линия точек фазового перехода второго рода [1]).

Если же C не обращается тождественно в нуль, то точки перехода определяются из двух уравнений: $A(P,T) = 0$, $C(P,T) = 0$. В этом случае, следовательно, точки непрерывного фазового перехода могут быть лишь изолированными точками [2]).

Наиболее интересен, конечно, случай, когда имеется целая линия точек непрерывных переходов, и в дальнейшем мы будем подразумевать под фазовыми переходами второго рода только этот случай. Сюда относятся, в частности, переходы, связанные с появлением или исчезновением магнитной структуры. Это обстоятельство является следствием симметрии по отношению к изменению знака времени. Термодинамический потенциал тела не может измениться при этом преобразовании, между тем как магнитный момент (играющий здесь роль параметра порядка) меняет знак. Ясно поэтому, что в таких случаях разложение Φ не содержит никаких вообще членов нечетных порядков.

Таким образом, будем считать, что $C \equiv 0$, так что разложение термодинамического потенциала имеет вид

$$\Phi(P,T,\eta) = \Phi_0(P,T) + A(P,T)\eta^2 + B(P,T)\eta^4. \qquad (143.3)$$

Здесь $B > 0$, а коэффициент $A > 0$ в симметричной фазе и $A < 0$ в несимметричной фазе; точки перехода определяются уравнением $A(P,T) = 0$.

В излагаемой теории предполагается, что функция $A(P,T)$ не имеет особенности в точке перехода, так что вблизи нее она разложима по целым степеням «расстояния» до этой точки

$$A(P,T) = a(P)(T - T_c), \qquad (143.4)$$

где $T_c = T_c(P)$ — температура перехода. Коэффициент же $B(P,T)$ можно заменить на $B(P) = B(P,T_c)$. Таким образом,

[1]) Это условие, однако, нуждается в уточнении — см. ниже примеч. на с. 528.

[2]) Можно показать, что член третьего порядка в разложении во всяком случае существует для перехода между изотропной жидкостью и твердым кристаллом. См.: *Ландау Л. Д.*//ЖЭТФ. 1973. Т. 7. С. 627. (Собрание трудов.— Т. 1, статья 29.— М.: Наука, 1969.)

разложение термодинамического потенциала принимает вид

$$\Phi(P,T) = \Phi_0(P,T) + a(P)(T-T_c)\eta^2 + B(P)\eta^4, \qquad (143.5)$$

причем $B(P) > 0$.

Зависимость η от температуры вблизи точки перехода в несимметричной фазе определяется из условия минимальности Φ как функции от η. Приравнивая нулю производную $\partial\Phi/\partial\eta$, получим: $\eta(A + 2B\eta^2) = 0$, откуда

$$\eta^2 = -\frac{A}{2B} = \frac{a}{2B}(T_c - T) \qquad (143.6)$$

(корень же $\eta = 0$ отвечает при $A < 0$ не минимуму, а максимуму Φ). Отметим, что расположение двух фаз по температурной шкале зависит от знака a: при $a > 0$ несимметричной фазе отвечают температуры $T < T_c$, а при $a < 0$ — температуры $T > T_c$ [1]).

Пренебрегая высшими степенями η, находим для энтропии

$$S = -\frac{\partial\Phi}{\partial T} = S_0 - \frac{\partial A}{\partial T}\eta^2$$

(член с производной от η по температуре выпадает в силу того, что $\partial\Phi/\partial\eta = 0$). В симметричной фазе $\eta = 0$ и $S = S_0$; в несимметричной же

$$S = S_0 + \frac{a^2}{2B}(T - T_c). \qquad (143.7)$$

В самой точке перехода это выражение сводится к S_0, так что энтропия остается, как и следовало, непрерывной.

Наконец, определим теплоемкость $C_p = T(\partial S/\partial T)_P$ обеих фаз в точке перехода. Для несимметричной фазы имеем, дифференцируя (143.7),

$$C_p = C_{p0} + \frac{a^2 T_c}{2B}. \qquad (143.8)$$

Для симметричной же фазы $S = S_0$ и потому $C_p = C_{p0}$. Таким образом, в точке фазового перехода второго рода теплоемкость испытывает скачок. Поскольку $B > 0$, то в точке перехода $C_p > C_{p0}$, т. е. теплоемкость возрастает при переходе от симметричной фазы к несимметричной (вне зависимости от их расположения по температурной шкале).

[1]) В дальнейшем мы будем для определенности везде считать, что симметричная фаза расположена при $T > T_c$, как это и бывает в подавляющем большинстве случаев. Соответственно будем считать, что $a > 0$.

Наряду с C_p испытывают скачки также и другие величины: C_v, коэффициент теплового расширения, сжимаемость и т. п. Не представляет труда выразить скачки всех этих величин друг через друга. Исходим из того, что объем и энтропия в точке перехода непрерывны, т. е. их скачки ΔV и ΔS равны нулю:

$$\Delta V = 0, \quad \Delta S = 0.$$

Продифференцируем эти равенства по температуре вдоль кривой точек перехода, т. е. считая давление функцией от температуры, определяемой этой кривой. Это дает

$$\Delta\Big(\frac{\partial V}{\partial T}\Big)_P + \frac{dP}{dT}\Delta\Big(\frac{\partial V}{\partial P}\Big)_T = 0, \tag{143.9}$$

$$\frac{\Delta C_p}{T} - \frac{dP}{dT}\Delta\Big(\frac{\partial V}{\partial T}\Big)_P = 0 \tag{143.10}$$

(так как $(\partial S/\partial P)_T = -(\partial V/\partial T)_P$). Эти два равенства связывают скачки в точке фазового перехода второго рода теплоемкости C_p, коэффициента теплового расширения и сжимаемости (*W. Keesom, P. Ehrenfest,* 1933).

Дифференцируя вдоль кривой точек перехода равенства $\Delta S = 0$ и $\Delta P = 0$ (давление, конечно, не меняется при переходе), но выбрав в качестве независимых переменных температуру и объем, находим

$$\Delta\Big(\frac{\partial P}{\partial T}\Big)_V + \frac{dV}{dT}\Delta\Big(\frac{\partial P}{\partial V}\Big)_T = 0, \tag{143.11}$$

$$\frac{\Delta C_v}{T} + \frac{dV}{dT}\Delta\Big(\frac{\partial P}{\partial T}\Big)_T = 0. \tag{143.12}$$

Отметим, что

$$\Delta C_p = T\Big(\frac{dP}{dT}\Big)^2\Delta\Big(-\frac{\partial V}{\partial P}\Big)_T, \tag{143.13}$$

$$\Delta C_v = -T\Big(\frac{dV}{dT}\Big)^2\Delta\Big(-\frac{\partial V}{\partial P}\Big)_T^{-1}, \tag{143.14}$$

так что скачки теплоемкости и сжимаемости имеют одинаковый знак. Ввиду сказанного выше о скачке теплоемкости отсюда следует, что сжимаемость скачком падает при переходе от несимметричной к симметричной фазе.

В заключение этого параграфа вернемся еще раз к его началу и остановимся на вопросе о смысле функции $\Phi(P, T, \eta)$.

Формальное введение этой функции при произвольных значениях η не требует, вообще говоря, возможности реального существования макроскопических состояний (т. е. неполных равновесий), отвечающих этим значениям. Подчеркнем, однако,

что вблизи точки фазового перехода второго рода такие состояния фактически существуют. Действительно, при приближении к точке перехода минимум Φ как функции от η становится все более пологим. Это значит, что «возвращающая сила», стремящаяся привести тело в состояние с равновесным значением η, становится все более слабой, так что время релаксации для установления равновесия по параметру порядка неограниченно возрастает (и, во всяком случае, становится большим по сравнению со временем установления постоянного вдоль тела давления).

З а д а ч а

Найти связь между скачками теплоемкости и теплоты растворения при переходе второго рода в растворе (*И. М. Лифшиц*, 1950).

Р е ш е н и е. Теплота растворения, отнесенная к одной молекуле растворяемого вещества, определяется как

$$q = \frac{\partial W}{\partial n} - w_0',$$

где W — тепловая функция раствора, а w_0' — тепловая функция на одну частицу чистого растворяемого вещества. Поскольку w_0' не имеет отношения к фазовому переходу в растворе, имеем для скачка q

$$\Delta q = \Delta \frac{\partial W}{\partial n} = \Delta \frac{\partial}{\partial n}\left(\Phi - T\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right) = -T\Delta \frac{\partial^2 \Phi}{\partial n\, \partial T}$$

(мы учли здесь, что химический потенциал $\mu' = \partial\Phi/\partial n$ непрерывен при переходе). С другой стороны, дифференцируя уравнение $\Delta(\partial\Phi/\partial T) = 0$ (непрерывность энтропии) вдоль кривой зависимости температуры перехода от концентрации c (при постоянном давлении), найдем

$$\frac{dT_0}{dc}\Delta \frac{\partial^2 \Phi}{\partial T^2} + N\Delta \frac{\partial^2 \Phi}{\partial n\, \partial T} = 0.$$

Отсюда искомое соотношение:

$$N\Delta q = \frac{dT_0}{dc}\Delta C_p.$$

Отметим, что при его выводе мы не делали никаких предположений о степени концентрированности раствора.

§ 144. Влияние внешнего поля на фазовый переход

Рассмотрим теперь, как меняются свойства фазового перехода при наложении на тело внешнего поля, действие которого зависит от величины параметра η. Не уточняя физической природы этого поля, сформулируем в общем виде предположения, делаемые относительно его характера. Они сводятся к утверждению, что наложение такого поля описывается появлением в

гамильтониане тела возмущающего оператора вида

$$\widehat{H}_h = -\widehat{\eta} h V, \tag{144.1}$$

линейного по «напряженности» поля h и по оператору $\widehat{\eta}$ величины η; V — объем тела [1]). Если термодинамический потенциал определен как функция P, T и h, то среднее (равновесное) значение η дается формулой

$$V\overline{\eta} = -\frac{\partial \Phi(P,T,\eta)}{\partial \eta} \tag{144.2}$$

(согласно теореме о дифференцировании по параметру — ср. (11.4), (15.11)).

Чтобы обеспечить выполнение этого соотношения в теории Ландау, надо добавить к разложению (143.5) член вида $-\eta h V$:

$$\Phi(P,T,\eta) = \Phi_0(P,T) + at\eta^2 + B\eta^4 - \eta h V, \tag{144.3}$$

где введено обозначение $t = T - T_c(P)$ [2]).

Отметим прежде всего, что уже сколь угодно слабое поле приводит к тому, что параметр η становится отличным от нуля во всей области температур. Другими словами, поле понижает симметрию более симметричной фазы, так что разница между обеими фазами исчезает. Соответственно исчезает также и дискретная точка фазового перехода; переход «размывается». В частности, вместо резкого скачка теплоемкости возникает аномалия, растянутая по некоторому температурному интервалу. Порядок величины этого интервала можно оценить из требования: $\eta h V \sim at\eta^2$, взяв η из (143.6), найдем отсюда

$$t \sim h^{2/3} \frac{B^{1/3} V^{2/3}}{a}.$$

[1]) Так, для ферромагнетика (вблизи его точки Кюри — точки перехода в парамагнитную фазу) параметром η является макроскопический магнитный момент (отнесенный к единице объема), а полем h — магнитное поле; для сегнетоэлектрика параметр η есть электрический дипольный момент единицы объема тела, а h — электрическое поле. В других случаях поле h может и не иметь прямого физического смысла, но его формальное введение помогает более глубокому уяснению свойств фазового перехода.

[2]) В теории Ландау, равновесное значение $\eta(P,T)$ определяется минимизацией этого разложения, т. е. условием $\partial\Phi(P,T,\eta)/\partial\eta = 0$. При этом соотношение (144.2), разумеется, выполняется:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial h} = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial h}\right)_\eta + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \eta}\right)_h \frac{\partial \eta}{\partial h} = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial h}\right)_\eta = -V\eta.$$

Для количественного исследования перехода пишем условие равновесия $(\partial\Phi/\partial\eta)_{T,h} = 0$ [1]):

$$2at\eta + 4B\eta^3 = hV. \tag{144.4}$$

Зависимость η от поля h имеет различный характер при температурах выше и ниже T_c [2]).

При $t > 0$ левая часть уравнения (144.4) — монотонно возрастающая функция от η (рис. 63 *а*). Поэтому уравнение имеет при каждом заданном значении h всего один (вещественный) корень, обращающийся в нуль при $h = 0$. Функция $\eta(h)$ однозначна, причем знак η совпадает со знаком h (рис. 64 *а*).

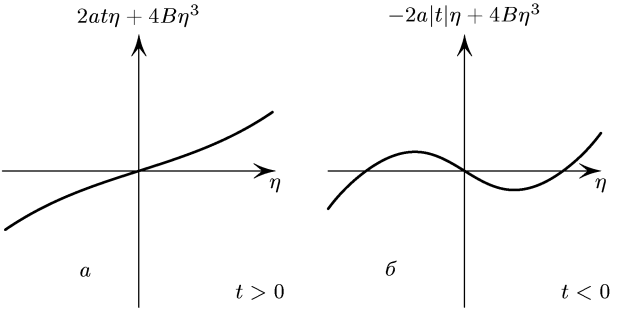


Рис 63

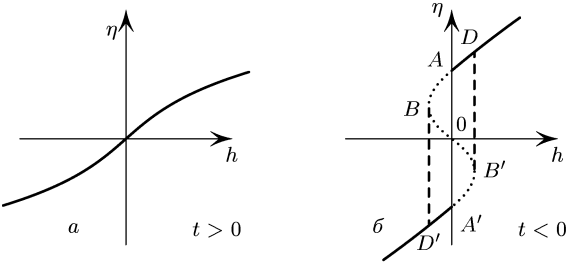


Рис. 64

Если же $t < 0$, то левая часть уравнения (144.4) — не монотонная функция η (рис. 63 *б*), в результате чего в определенном интервале значений h уравнение имеет три различных

[1]) Рассматриваем везде переходы при заданном давлении: индекс P, указывающий постоянство давления при дифференцированиях, для краткости опускаем.

[2]) Напомним, что мы условились считать, что $a > 0$, так что симметричной фазе ($\eta = 0$ при $h = 0$) отвечают температуры $t > 0$ ($T > T_c$).

вещественных корня, так что функция $\eta(h)$ становится неоднозначной, как это изображено на рис. 64 б. Границы этого интервала определяются, очевидно, условием

$$\frac{\partial}{\partial\eta}(2\alpha t\eta + 4B\eta^3) * t + 12B\eta^2 = 0,$$

и даются неравенствами $-h_t < h < h_t$, где

$$h_t = \left(\frac{2}{3}\right)^{3/2} \frac{(a|t|)^{3/2}}{VB^{1/2}}. \tag{144.5}$$

Легко, однако, видеть, что весь участок кривой BB', на котором $(\partial\eta/\partial h)_T < 0$, отвечает термодинамически неустойчивым состояниям. Действительно, дифференцируя уравнение (144.4) по h, находим

$$\left(\frac{\partial\eta}{\partial h}\right)_T \left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial\eta^2}\right)_{T,h} = V; \tag{144.6}$$

отсюда видно, что $(\partial^2\Phi/\partial\eta^2)_{T,h} < 0$ при $(\partial\eta/\partial h)_T < 0$, т. е. Φ имеет здесь не минимум, а максимум.

На участках же AB и $A'B'$ термодинамический потенциал минимален, но величина этого минимума превышает минимумы, отвечающие соответственно участкам $A'D'$ и AD; в этом легко убедиться прямым вычислением, но результат и заранее очевиден: поскольку поле h входит в Φ в виде члена $-\eta hV$, то термодинамически заведомо выгоднее, чтобы знак η совпадал со знаком h. Другими словами, участки AB и $A'B'$ отвечают метастабильным состояниям тела. Таким образом, истинный равновесный ход функции $\eta(h)$ дается сплошной линией $DAA'D'$ на рис. 64 б, все точки которой отвечают термодинамически устойчивым состояниям. Если при заданной температуре $t < 0$ менять поле, то при прохождении им значения $h = 0$ возникает фазовый переход первого рода: в этой точке находятся в равновесии друг с другом фазы с противоположными по знаку значениями $\eta = \pm(a|t|/2B)^{1/2}$.

Определим восприимчивость тела как производную

$$\chi = \left(\frac{\partial\eta}{\partial h}\right)_{T;h\to 0}. \tag{144.7}$$

Дифференцируя равенство (144.4), находим

$$\frac{\partial\eta}{\partial h} = \frac{V}{2at + 12B\eta^2},$$

и подставив сюда (при $h \to 0$) $\eta^2 = 0$ для $t > 0$ или $\eta^2 = -at/2B$ для $t < 0$, получим

$$\chi = \frac{V}{2at} \quad \text{при} \quad t > 0, \quad \chi = \frac{V}{-4at} \quad \text{при} \quad t < 0. \tag{144.8}$$

Обращение χ в бесконечность при $t \to 0$ является естественным следствием упомянутой уже (в конце предыдущего параграфа) все большей пологости минимума функции $\Phi(\eta)$ при приближении к точке перехода; ввиду этой плоскости уже небольшое возмущение сильно меняет равновесие значение η.

Величина

$$h_t \sim \frac{(a|t|)^{3/2}}{VB^{1/2}}$$

дает значение поля, при котором индуцированный полем параметр $\eta_{\text{инд}} \sim \chi h$ становится того же порядка, что и характерная величина спонтанного (без поля) $\eta_{\text{сп}} \sim (a|t|/B)^{1/2}$. Поля $h \ll h_t$ являются «слабыми» в том смысле, что в первом приближении не влияют на термодинамические величины тела. Поля же $h \gg h_t$ составляют область «сильных» полей, в которых значения термодинамических величин в первом приближении определяются полем; при $t = 0$, очевидно, всякое поле является в этом смысле сильным.

В области сильных полей параметр порядка

$$\eta = \left(\frac{hV}{4B}\right)^{1/3}. \tag{144.9}$$

Легко проверить также, что в этом пределе теплоемкость C_p оказывается не зависящей от величины поля.

§ 145. Изменение симметрии при фазовом переходе второго рода

В изложенной в предыдущих параграфах теории мы рассматривали фазовый переход второго рода с некоторым определенным изменением симметрии тела, заранее предполагая такой переход возможным. Такой подход, однако, не позволяет дать ответа на вопрос о том, может ли в действительности произойти данное изменение симметрии путем перехода второго рода. Этой цели служит развиваемая в этом параграфе теория, исходящая из другой постановки задачи: задана определенная симметрия тела в самой точке перехода, и требуется выяснить, какова может быть симметрия по обе стороны этой точки.

Будем говорить, для определенности, о фазовых переходах, связанных с изменением структуры кристаллической решетки, т. е. изменением симметрии расположения атомов в ней. Пусть $\rho(x, y, z)$ есть (введенная в § 128) функция плотности, определяющая распределение вероятностей различных положений атомов в кристалле. Симметрия кристаллической решетки

есть совокупность (группа) таких преобразований координат, по отношению к которым функция $\rho(x, y, z)$ инвариантна. Мы подразумеваем здесь, разумеется, полную симметрию решетки, включающую в себя как повороты и отражения, так и бесконечный (дискретный) набор всех возможных параллельных переносов (трансляций); другими словами, речь идет об одной из 230 пространственных групп.

Пусть $\boldsymbol{G}_0$ — группа симметрии, которой обладает кристалл в самой точке перехода. Как известно из теории групп, произвольную функцию $\rho(x, y, z)$ можно представить в виде линейной комбинации некоторых функций $\varphi_1, \varphi_2, \ldots$, обладающих тем свойством, что при всех преобразованиях данной группы они преобразуются друг через друга. В общем случае число этих функций равно числу элементов группы, но при определенной симметрии самой разлагаемой функции ρ число функций φ_i может быть и меньшим.

Имея в виду это обстоятельство, представим функцию плотности кристалла $\rho(x, y, z)$ в виде суммы

$$\rho = \sum_i \eta_i \varphi_i,$$

где функции φ_i преобразуются друг через друга при всех преобразованиях группы $\boldsymbol{G}_0$. Матрицы этих преобразований осуществляют некоторое представление группы $\boldsymbol{G}_0$. Выбор функций φ_i не однозначен; вместо них самих можно взять, очевидно, любые их линейные комбинации. Как известно, можно всегда выбрать функции φ_i таким образом, чтобы они распались на ряд совокупностей, содержащих по возможности малое число функций, причем функции, входящие в состав каждой из них, при всех преобразованиях группы $\boldsymbol{G}_0$ преобразуются только друг через друга. Матрицы преобразований функций, входящих в каждую из этих совокупностей, представляют собой неприводимые представления группы $\boldsymbol{G}_0$, а сами эти функции являются базисом этих представлений. Таким образом, можно написать:

$$\rho = \sum_n \sum_i \eta_i^{(n)} \varphi_i^{(n)}, \tag{145.1}$$

где n есть номер неприводимого представления, а i — номер функции в ее базисе. В дальнейшем мы будем считать функции $\varphi_i^{(n)}$ некоторым определенным образом нормированными.

Среди функций $\varphi_i^{(n)}$ всегда есть такая, которая сама по себе инвариантна по отношению ко всем преобразованиям группы $\boldsymbol{G}_0$ (она осуществляет единичное представление группы).

Другими, словами, эта функция (которую мы обозначим как ρ_0) обладает симметрией $\boldsymbol{G}_0$. Обозначая остальную часть ρ как $\delta\rho$, мы можем написать:

$$\rho = \rho_0 + \delta\rho, \quad \delta\rho = \sum_n{}' \sum_i \eta_i^{(n)} \varphi_i^{(n)}, \tag{145.2}$$

где теперь из суммирования исключено единичное представление (это обстоятельство отмечено штрихом у знака суммы). Функция $\delta\rho$ обладает симметрией более низкой, чем симметрия $\boldsymbol{G}_0$, так как если $\delta\rho$ и остается инвариантной при некоторых преобразованиях этой группы, то во всяком случае не при всех. Заметим, что симметрия $\boldsymbol{G}$ функции ρ (совпадающая, очевидно, с симметрией $\delta\rho$) предполагалась, собственно говоря, с самого начала более низкой, чем симметрия $\boldsymbol{G}_0$: в противном случае во всей сумме (145.1) стоял бы всего один член — сама функция ρ, осуществляющая единичное представление[1]).

Поскольку физическая величина $\delta\rho$ вещественна и должна оставаться таковой при всех преобразованиях, то ясно, что говоря о неприводимых представлениях, мы должны подразумевать физически неприводимые представления, функции базиса которых могут быть выбраны вещественными (§ 135); соответственно этому функции $\varphi_i^{(n)}$ везде ниже предполагаются вещественными.

Термодинамический потенциал Ф кристалла является функционалом от функции плотности ρ и зависит, как от параметров, от давления P и температуры T:

$$\Phi = \Phi\{\rho; P, T\}.$$

Иначе говоря, Ф является функцией от коэффициентов $\eta_i^{(n)}$ (и зависит, естественно, от конкретного вида самих функций $\varphi_i^{(n)}$). Реально осуществляющиеся значения $\eta_i^{(n)}$ как функций от P и T определяются термодинамически из условий равновесия, т. е. условий минимальности Ф. Тем самым определится и симметрия $\boldsymbol{G}$ кристалла, так как ясно, что симметрия функции (145.2) с функциями $\varphi_i^{(n)}$, законы преобразования которых известны, определяется значениями коэффициентов в линейной комбинации последних.

Для того чтобы в самой точке перехода кристалл имел симметрию $\boldsymbol{G}_0$, необходимо, чтобы в этой точке обратились в нуль

[1]) Для магнитных переходов вместо плотности $\rho(x, y, z)$ надо было бы рассматривать плотность токов $\mathbf{j}(x, y, z)$ в теле. В парамагнитной фазе $\mathbf{j} = 0$, а по другую сторону точки перехода $\delta\mathbf{j} = \mathbf{j}$ мало.

все величины $\eta_i^{(n)}$, т. е. чтобы было $\delta\rho = 0$, $\rho = \rho_0$. Поскольку изменение состояния кристалла при фазовом переходе второго рода непрерывно, то обращение $\delta\rho$ в нуль в точке перехода должно произойти непрерывным образом, а не скачком, т. е. коэффициенты $\eta_i^{(n)}$ должны обратиться в нуль, принимая вблизи точки перехода сколь угодно малые значения. Соответственно этому разложим потенциал $\Phi(P, T, \eta_i^{(n)})$ вблизи точки перехода в ряд по степеням $\eta_i^{(n)}$.

Предварительно заметим, что поскольку при преобразованиях группы $\boldsymbol{G}_0$ функции $\varphi_i^{(n)}$ преобразуются друг через друга (в пределах базиса каждого неприводимого представления), то можно представлять эти преобразования таким образом, как будто преобразуются (по тому же закону) не функции $\varphi_i^{(n)}$, а коэффициенты $\eta_i^{(n)}$. Далее, поскольку термодинамический потенциал тела, очевидно, не может зависеть от выбора системы координат, то он должен быть инвариантным по отношению к любому преобразованию системы координат.

Если какое-либо преобразование переводит ρ_0 в ρ_0', а $\delta\rho$ — в $\delta\rho'$, то

$$\Phi\{\rho_0 + \delta\rho\} = \Phi\{\rho_0' + \delta\rho'\}.$$

Отсюда видно, что если рассматривать потенциал как функционал только от $\delta\rho'$ при заданной ρ_0, то Φ инвариантен по отношению к тем преобразованиям, которые не изменяют ρ, т. е. по отношению к преобразованиям группы $\boldsymbol{G}_0$. Поэтому разложение Φ по степеням $\eta_i^{(n)}$ должно содержать в каждом члене только инвариантную комбинацию величин $\eta_i^{(n)}$ соответствующей степени.

Из величин, преобразующихся согласно (не единичному) неприводимому представлению группы, нельзя составить линейный инвариант[1]). Инвариант же второго порядка существует для каждого представления только один — положительно определенная квадратичная форма из $\eta_i^{(n)}$, которую можно всегда привести к сумме квадратов.

Таким образом, начало разложения Φ имеет вид

$$\Phi = \Phi_0 + \sum_n{}' A^{(n)} \sum_i \eta_i^{(n)2}, \tag{145.3}$$

где $A^{(n)}$ — функции от P и T.

[1]) Противное означало бы, что в данном представлении содержится единичное, т. е. представление приводимо.

В самой точке перехода кристалл должен обладать симметрией $\boldsymbol{G}_0$, т. е. равновесию должны соответствовать значения величин $\eta_i^{(n)} = 0$. Очевидно, что Φ может иметь минимум при всех $\eta_i^{(n)} = 0$ только в том случае, если все $A^{(n)}$ неотрицательны.

Если бы в точке перехода все $A^{(n)} > 0$, то они были бы положительными и вблизи точки перехода, т. е. было бы все время $\eta_i^{(n)} = 0$, и никакого изменения симметрии вообще не произошло бы. Для того чтобы появились отличные от нуля $\eta_i^{(n)}$, необходимо, чтобы один из коэффициентов $A^{(n)}$ изменил знак; в самой точке перехода, следовательно, этот коэффициент должен обратиться в нуль[1]). (Одновременное обращение в нуль двух коэффициентов $A^{(n)}$ возможно только в изолированной точке в плоскости PT. Такая точка является пересечением нескольких линий переходов второго рода.)

Таким образом, с одной стороны точки перехода все $A^{(n)} > 0$, а с другой стороны один из коэффициентов $A^{(n)}$ отрицателен. Соответственно этому с одной стороны от точки перехода всегда все $\eta_i^{(n)} = 0$, а с другой стороны появляются отличные от нуля $\eta_i^{(n)}$. Другими словами, мы переходим к результату, что с одной стороны от точки перехода кристалл обладает более высокой симметрией $\boldsymbol{G}_0$, которая сохраняется и в самой точке перехода, а по другую сторону точки перехода симметрия понижается, так что группа $\boldsymbol{G}$ есть подгруппа группы $\boldsymbol{G}_0$.

---

[1]) Более точно, это условие должно быть сформулировано следующим образом. Коэффициенты $A^{(n)}$ зависят, конечно, от конкретного вида функций $\varphi_i^{(n)}$ — они представляют собой их квадратичные функционалы, зависящие, как от параметров, от P и T. По одну сторону точки перехода все эти функционалы $A^{(n)}\{\varphi_i^{(n)}; P, T\}$ существенно положительны. Точка перехода определится как точка, в которой (по мере постепенного изменения P или T) один из $A^{(n)}$ может обратиться в нуль:

$$A^{(n)}\{\varphi_i^{(n)}; P, T\} \geqslant 0.$$

Обращению в нуль соответствует вполне определенный набор функций $\varphi_i^{(n)}$, которые могут быть в принципе определены путем решения соответвующей вариационной задачи. Это и будут те функции $\varphi_i^{(n)}$, которые определяют возникающее в точке перехода изменение $\delta\rho$. Подставив их в функционал $A^{(n)}\{\varphi_i^{(n)}; P, T\}$, мы получим уже просто функцию $A^{(n)}(P, T)$, для которой в точке перехода удовлетворяется условие $A^{(n)}(P, T) = 0$. После этого функции $\varphi_i^{(n)}$ можно уже считать заданными, что и предполагается везде в дальнейшем (учет же изменения $\varphi_i^{(n)}$ с P и T привел бы к поправочным членам более высокого порядка, чем интересующие нас здесь).

В результате изменения знака одного из $A^{(n)}$ появляются отличные от нуля $\eta_i^{(n)}$, относящиеся к соответствующему n-му представлению. Таким образом, кристалл с симметрией $\boldsymbol{G}_0$ переходит в кристалл с плотностью $\rho = \rho_0 + \delta\rho$, где

$$\delta\rho = \sum_i \eta_i^{(n)} \varphi_i^{(n)} \tag{145.4}$$

есть линейная комбинация функций базиса только одного (любого не единичного) из неприводимых представлений группы $\boldsymbol{G}_0$. Соответственно этому мы будем ниже опускать индекс n, указывающий номер представления, подразумевая всегда то из них, которое как раз возникает при рассматриваемом переходе.

Введем обозначения

$$\eta^2 = \sum_i \eta_i^2, \quad \eta_i = \eta\gamma_i \tag{145.5}$$

(так что $\sum\limits_i \gamma_i^2 = 1$) и напишем разложение Φ в виде

$$\Phi = \Phi_0(P,T) + \eta^2 A(P,T) + \eta^3 \sum_\alpha C_\alpha(P,T) f_\alpha^{(3)}(\gamma_i) + \\ + \eta^4 \sum_\alpha B_\alpha(P,T) f_\alpha^{(4)}(\gamma_i) + \ldots, \tag{145.6}$$

где $f_\alpha^{(3)}, f_\alpha^{(4)}, \ldots$ — инварианты третьего, четвертого и т. д. порядков, составленные из величин γ_i; в суммах по α столько членов, сколько можно составить из γ_i независимых инвариантов соответствующего порядка. В этом разложении термодинамического потенциала в точке перехода должен обратиться в нуль коэффициент A. Для того чтобы сама точка перехода являлась устойчивым состоянием (т. е. чтобы Φ обладало в этой точке минимумом при $\eta_i = 0$), должны обратиться в нуль члены третьего порядка, а члены четвертого порядка должны быть существенно положительными. Как уже было указано в § 143, линия (в плоскости PT) фазовых переходов второго рода может существовать лишь при условии тождественного отсутствия членов третьего порядка в разложении Φ. Это условие можно сформулировать теперь как требование невозможности составления инвариантов третьего порядка из величин η_i, преобразующихся по данному неприводимому представлению группы $\boldsymbol{G}_0$ [1]).

[1]) В терминах теории представлений это значит, что так называемый симметричный куб $[\Gamma^3]$ данного представления Γ не должен содержать в себе

Предполагая это условие выполненным, напишем разложение с точностью до членов четвертого порядка в виде

$$\Phi = \Phi_0 + A(P,T)\eta^2 + \eta^4 \sum_\alpha B_\alpha(P,T) f_\alpha^{(4)}(\gamma_i). \tag{145.7}$$

Поскольку член второго порядка не содержит γ_i, то эти величины определяются просто из условия минимальности членов четвертого порядка, т. е. коэффициента при η^4 в (145.7)[1]. Обозначив соответствующее минимальное значение этого коэффициента просто как $B(P,T)$ (оно должно быть, согласно сказанному выше, положительным), мы вернемся к разложению Φ в виде (143.3), и величина η определится из условия минимальности Φ как функции только от η так, как это было сделано в § 143. Найденные таким образом значения величин γ_i определяют симметрию функции

$$\delta\rho = \eta \sum_i \gamma_i \varphi_i, \tag{145.8}$$

т. е. симметрию $\boldsymbol{G}$ кристалла, возникающего при переходе второго рода из кристалла с симметрией $\boldsymbol{G}_0$[2]).

Совокупность величин η_i играет в излагаемом формализме роль параметра порядка, описывающего отклонение несимметричной фазы от симметричной. Мы видим, что в общем случае

единичного представления. Для неприводимых (в буквальном смысле этого слова) представлений пространственных групп инвариантов третьего порядка может быть не более одного (доказательство этого утверждения см.: *Шур М. С.*//ЖЭТФ. 1966. Т. 51. С. 1260). При объединении же двух представлений в одно физически неприводимое может возникнуть два инварианта третьего порядка.

[1]) Может оказаться, что имеется всего один инвариант четвертого порядка $\left(\sum \eta_i^2\right)^2 = \eta^4$. В таком случае член четвертого порядка не зависит от величин γ_i и для определения последних надо обратиться к членам более высокого порядка, зависящим от γ_i. Учет членов более высоких порядков может оказаться нужным также и в некоторых случаях, когда минимизация зависящих от γ_i членов четвертого порядка обращает эти члены в нуль.

[2]) В § 143 мы рассматривали переход с заданным изменением симметрии. В терминах введенных здесь понятий можно сказать, что мы заранее предполагали величины γ_i, имеющими заданные значения (так что функция $\delta\rho$ имела заданную симметрию). При такой постановке задачи отсутствие члена третьего порядка (в разложении (143.3)) не могло быть достаточным условием, обеспечивающим существование линии точек переходов второго рода, так как оно не исключает возможности наличия членов третьего порядка в общем разложении по нескольким γ_i (если данное неприводимое представление не одномерно). Например, если имеется три величины η_i и произведение $\gamma_1\gamma_2\gamma_3$ инвариантно, то разложение Φ содержит член третьего порядка, между тем как при определенной симметрии функции $\delta\rho$, требующей равенства нулю одного или двух из γ_i, этот член обращается в нуль.

этот параметр многокомпонентен, причем отношения $\gamma_i = \eta_i/\eta$ определяют симметрию несимметричной фазы, а общий множитель η дает количественную меру отклонения при заданной симметрии.

Полученные условия, однако, сами по себе все еще недостаточны для возможности существования фазового перехода второго рода. Еще одно существенное условие выясняется, если обратиться к обстоятельству (от которого мы до сих пор намеренно отвлекались), связанному с классификационными свойствами представлений пространственных групп[1]). Мы видели в §134, что эти представления классифицируются не только по дискретному признаку (скажем, номеру малого представления), но и по значениям параметра $\mathbf{k}$, пробегающего непрерывный ряд значений. Поэтому и коэффициенты $A^{(n)}$ в разложении (145.3) должны зависеть не только от дискретного номера n, но и от непрерывной переменной $\mathbf{k}$.

Пусть фазовый переход связан с обращением в нуль (как функции от P и T) коэффициента $A^{(n)}(\mathbf{k})$ с определенным номером n и определенным значением $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0$. Для того чтобы переход действительно мог произойти, необходимо, однако, чтобы $A^{(n)}$, как функция от $\mathbf{k}$, имела при $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0$ (тем самым для всех векторов звезды $\mathbf{k}_0$) минимум, т. е. разложение $A^{(n)}(\mathbf{k})$ по степеням $\mathbf{k}-\mathbf{k}_0$ в окрестности $\mathbf{k}_0$ не должно содержать линейных членов. В противном случае какие-то коэффициенты $A^{(n)}(\mathbf{k})$ заведомо обратятся в нуль раньше, чем $A^{(n)}(\mathbf{k}_0)$, и переход рассматриваемого типа произойти не сможет. Удобная формулировка этого условия может быть получена, исходя из следующих соображений.

Значение $\mathbf{k}_0$ определяет трансляционную симметрию функции φ_i, а тем самым и функции $\delta\rho$ (145.8), т. е. определяет периодичность решетки новой фазы. Эта структура должна быть устойчива по сравнению со структурами, соответствующими близким к $\mathbf{k}_0$ значениям $\mathbf{k}$. Но структура с $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0 + \varkappa$ (где $\varkappa$ — малая величина) отличается от структуры с $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0$ пространственной «модуляцией» периодичности последней, т. е. появлением неоднородности на расстояниях ($\sim 1/\varkappa$), больших по сравнению с периодами (размерами ячеек) решетки. Такую неоднородность можно описывать макроскопически, рассматривая параметры порядка η_i как медленно меняющиеся функции координат (в противоположность функциям φ_i, осциллирующим

[1]) Излагаемые ниже в этом параграфе результаты и примеры принадлежат Е. М. Лифшицу (1941).

на межатомных расстояниях). Мы приходим, таким образом, к требованию устойчивости состояния кристалла по отношению к нарушению его макроскопической однородности.

При пространственно непостоянных величинах η_i плотность термодинамического потенциала кристалла будет зависеть не только от самих η_i, но и от их производных по координатам (в первом приближении от производных первого порядка). Соответственно этому вблизи точки перехода надо разложить Φ (единицы объема) по степеням как η_i, так и их градиентов $\nabla\eta_i$. Для того чтобы термодинамический потенциал (всего кристалла) мог быть минимален при постоянных η_i, необходимо, чтобы в этом разложении члены первого порядка по градиентам тождественно обращались в нуль (члены же, квадратичные по производным, должны быть существенно положительными; это обстоятельство, однако, не накладывает никаких ограничений на η_i, так как такая квадратичная форма существует для η_i, преобразующихся по любому из неприводимых представлений).

Из линейных по производным членов нас могут интересовать только члены, пропорциональные просто $\partial\eta_i/\partial x,\ldots$, и члены, содержащие произведения $\eta_i\,\partial\eta_k/\partial x,\ldots$ Члены более высоких порядков, очевидно, несущественны. Минимальным должен быть термодинамический потенциал всего кристалла, т. е. интеграл $\int\Phi\,dV$ по всему объему. Но при интегрировании все полные производные в Φ дают постоянную, несущественную для определения минимума интеграла. Поэтому можно опустить все члены в Φ, пропорциональные просто производным от η_i. Из членов же с произведениями $\eta_i\,\partial\eta_k/\partial x,\ldots$ можно опустить все симметричные комбинации

$$\eta_k\frac{\partial\eta_i}{\partial x}+\eta_i\frac{\partial\eta_k}{\partial x}=\frac{\partial}{\partial x}\eta_i\eta_k,\ldots,$$

оставив только антисимметричные части

$$\eta_k\frac{\partial\eta_i}{\partial x}-\eta_i\frac{\partial\eta_k}{\partial x},\ldots \tag{145.9}$$

В разложение Φ могут войти только инвариантные линейные комбинации величин (145.9). Поэтому условие возможности фазового перехода состоит в отсутствии таких инвариантов [1]).

Компоненты градиентов $\nabla\eta_i$ преобразуются как произведения компонент вектора на величины η_i. Поэтому разности (145.9) преобразуются как произведения компонент вектора на антисимметризованные произведения величин η_i. Следовательно, требование невозможности составления линейного скаляра

[1]) Такие инварианты называют *инвариантами Лифшица.— Примеч. ред.*

из величин (145.9) эквивалентно требованию невозможности составления из антисимметризованных произведений

$$\chi_{ik} = \varphi_i\varphi'_k - \varphi_k\varphi'_i \tag{145.10}$$

комбинаций, преобразующихся как компоненты вектора (здесь φ_i, φ'_i — одни и те же функции базиса данного неприводимого представления, взятые в двух различных точках x, y, z и x', y', z' во избежание обращения разности тождественно в нуль)[1]. Отмечая функции базиса представления двумя индексами $\mathbf{k}\alpha$ (как в § 134), напишем разности (145.10) в виде

$$\chi_{\mathbf{k}\alpha,\mathbf{k}'\beta} = \varphi_{\mathbf{k}\alpha}\varphi'_{\mathbf{k}'\beta} - \varphi'_{\mathbf{k}\alpha}\varphi_{\mathbf{k}'\beta}, \tag{145.11}$$

где $\mathbf{k}$, $\mathbf{k}'$, ... — векторы одной и той же звезды.

Пусть вектор $\mathbf{k}$ занимает наиболее общее положение и не обладает никакой собственной симметрией. Звезда $\mathbf{k}$ содержит, по числу поворотных элементов группы, n векторов (или $2n$, если пространственная группа сама по себе не содержит инверсии), причем наряду с каждым $\mathbf{k}$ имеется отличный от него вектор $-\mathbf{k}$. Соответствующее неприводимое представление осуществляется столькими же функциями $\varphi_{\mathbf{k}}$ (по одной для каждого $\mathbf{k}$, ввиду чего индекс α опускаем). Величины

$$\chi_{\mathbf{k},-\mathbf{k}} = \varphi_{\mathbf{k}}\varphi'_{-\mathbf{k}} - \varphi'_{\mathbf{k}}\rho_{-\mathbf{k}} \tag{145.12}$$

инвариантны по отношению к трансляциям. При воздействии же поворотных элементов эти n (или $2n$) величин преобразуются друг в друга, осуществляя представление соответствующей точечной группы (кристаллического класса) с размерностью, равной порядку группы. Но такое (так называемое регулярное) представление содержит в себе все неприводимые представления группы, в том числе и те, по которым преобразуются компоненты вектора.

Аналогичные рассуждения доказывают возможность составления вектора из величин $\chi_{\mathbf{k}\alpha,-\mathbf{k}\beta}$ и в случаях, когда группа вектора $\mathbf{k}$ содержит одну ось и проходящие через нее плоскости симметрии.

Эти рассуждения становятся, однако, неприменимыми, если группа вектора $\mathbf{k}$ содержит оси, пересекающиеся друг с другом или с плоскостями симметрии, или содержит инверсию (о таких группах будем говорить, что они обладают центральной

[1]) В терминах теории представлений это значит, что антисимметричсский квадрат $\{\Gamma^2\}$ данного представления Γ не должен содержать в себе неприводимые представления, по которым преобразуются компоненты вектора.

точкой). В этих случаях вопрос о возможности составления вектора из величин (145.11) нуждается в специальном рассмотрении в каждом конкретном случае. В частности, такой вектор заведомо не может быть составлен, если группа $\mathbf{k}$ содержит инверсию (так что $\mathbf{k}$ и $-\mathbf{k}$ эквивалентны), а каждому $\mathbf{k}$ в звезде отвечает всего по одной функции $\varphi_{\mathbf{k}}$: в этом случае не существует таких $\chi_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$, которые были бы инвариантны по отношению к трансляциям, как это во всяком случае должно было бы быть для компонент вектора.

Таким образом, сформулированное требование очень сильно ограничивает возможные изменения симметрии при фазовом переходе второго рода. Из всего бесконечного числа различных неприводимых представлений группы $\boldsymbol{G}_0$ надо рассматривать лишь сравнительно небольшое число тех, для которых группа вектора $\mathbf{k}$ обладает центральной точкой.

Такую собственную симметрию могут иметь, разумеется, лишь векторы $\mathbf{k}$, занимающие определенные исключительные положения в обратной решетке; их составляющие равны при этом определенным долям (1/2, 1/3, 1/4), основных периодов обратной решетки. Это значит, что изменение трансляционной симметрии кристалла (т. е. его решетки Бравэ) при фазовом переходе второго рода может состоять лишь в увеличении тех или иных из основных периодов в небольшое число раз. Исследование показывает, что в большинстве случаев возможное изменение решетки Бравэ заключается в удвоении периодов. Кроме того, в объемноцентрированных (ромбической, тетрагональной, кубической) и в кубической гранецентрированной решетках возможны изменения с учетверением некоторых периодов, а в гексагональной решетке — с утроением периода. Объем элементарной ячейки при этом может увеличиться в 2, 4, 8 раз; в гранецентрированной кубической решетке есть также случаи увеличения в 16 и 32 раза, а в гексагональной — в 3 раза и 6 раз.

Разумеется, возможны переходы и без изменения решетки Бравэ (им соответствуют неприводимые представления с $\mathbf{k} = 0$). При этом изменение симметрии состоит в уменьшении числа поворотных элементов, т. е. меняется кристаллический класс.

Отметим следующую общую теорему: фазовый переход второго рода может существовать для всякого изменения структуры, связанного с уменьшением вдвое числа преобразований симметрии (такое изменение может произойти либо путем увеличения вдвое элементарной ячейки при неизменном кристаллическом классе, либо путем уменьшения вдвое числа вращений и отражений при неизменной элементарной ячейке). Доказательство основано на том, что если группа $\boldsymbol{G}_0$ имеет подгруппу $\boldsymbol{G}$ вдвое меньшего порядка, то среди неприводимых представлений $\boldsymbol{G}_0$ во

всяком случае имеется одномерное представление, осуществляемое функцией, инвариантной относительно всех преобразований подгруппы $\boldsymbol{G}$ и меняющей знак при всех остальных преобразованиях группы $\boldsymbol{G}_0$. Ясно, что в таком случае инварианты нечетных порядков отсутствуют, а величин типа (145.11) из одной функции вообще нельзя составить.

Справедлива, по-видимому, также и следующая теорема: фазовые переходы второго рода не могут существовать для изменений структуры, связанных с уменьшением числа преобразований симметрии в три раза (благодаря наличию членов третьего порядка в разложении Ф).

Наконец, в качестве иллюстрации конкретных применений изложенной общей теории рассмотрим возникновение упорядочения в сплавах, которые в неупорядоченном состоянии имеют объемноцентрированную кубическую решетку с атомами в вершинах и центрах кубических ячеек (как на рис. 61 *б*)[1]. Задача заключается в определении возможных типов упорядочения (т. е., как говорят в кристаллографии, *сверхструктур*), которые могут возникнуть в такой решетке при фазовом переходе второго рода.

Для объемноцентрированной кубической решетки обратная решетка является гранецентрированной кубической. Выберем ребро кубической ячейки прямой решетки в качестве единицы длины. Тогда ребро кубической ячейки обратной решетки равно $2 \cdot 2\pi$. В этой обратной решетке следующие векторы $\mathbf{k}$ обладают группами собственной симметрии с центральной точкой:

$$\begin{aligned}
&\text{(a)}\ (0,0,0) - \boldsymbol{O}_h,\\
&\text{(b)}\ (1/2,1/2,1/2) - \boldsymbol{O}_h,\\
&\text{(c)}\ (1/4,1/4,1/4), (-1/4,-1/4,-1/4) - \boldsymbol{T}_d,\\
&\text{(d)}\ (0,1/4,1/4), (1/4,0,1/4), (1/4,1/4,0),\\
&\qquad (0,1/4,-1/4), (-1/4,0,1/4), (1/4,-1/4,0) - \boldsymbol{D}_{2h}.
\end{aligned} \tag{145.13}$$

Здесь указаны компоненты векторов $\mathbf{k}$ вдоль ребер кубической ячейки обратной решетки (оси x, y, z), измеренные в долях этих ребер; для того чтобы получить векторы $\mathbf{k}$ в выбранных выше единицах, надо умножить эти числа на $2 \cdot 2\pi = 4\pi$. В (145.13) перечислены лишь неэквивалентные векторы, т. е. векторы каждой звезды $\mathbf{k}$.

Дальнейшее исследование очень упрощается благодаря тому, что для решения поставленного вопроса оказывается необходимым рассматривать не все малые представления. Дело в том, что

[1]) Такая решетка относится к симморфной пространственной группе $\boldsymbol{O}_h^9$.

мы интересуемся лишь теми возможными изменениями симметрии, которые могут быть реализованы возникновением сверхструктуры, т. е. упорядоченным расположением атомов по существующим в решетке узлам без их относительного смещения. В данном случае элементарная ячейка неупорядоченной решетки содержит всего один атом. Поэтому появление сверхструктуры может означать лишь возникновение неэквивалентности узлов различных ячеек. Это значит, что возникающее изменение функции распределения плотности $\delta\rho$ должно быть инвариантно относительно всех поворотных преобразований группы $\mathbf{k}$ (без одновременной трансляции). Другими словами, допустимо только единичное малое представление. Соответственно этому в базисных функциях (134.3) можно заменить u_α единицей.

Рассмотрим теперь поочередно перечисленные в (145.13) звезды $\mathbf{k}$.

a) Функция с $\mathbf{k} = 0$ обладает полной трансляционной инвариантностью. Другими словами, в этом случае элементарная ячейка не меняется, а поскольку каждая ячейка содержит всего по одному атому, то не может быть вообще никакого изменения симметрии.

b) Этому $\mathbf{k}$ соответствует функция $\exp[2\pi i(x+y+z)]$. Линейная комбинация (этой функции и функций, получающихся из нее при всех вращениях и отражениях), обладающая симметрией $\boldsymbol{O}_h$, группы $\mathbf{k}$, есть

$$\varphi = \cos 2\pi x \cos 2\pi y \cos 2\pi z. \tag{145.14}$$

Симметрия возникающей фазы есть симметрия функции плотности $\rho = \rho_0 + \delta\rho$, $\delta\rho = \eta\varphi$[1]). Функция φ инвариантна относительно всех преобразований класса $\boldsymbol{O}_h$ и относительно трансляций вдоль любого ребра кубической ячейки, но не относительно трансляции на половину ее пространственной диагонали (1/2 1/2 1/2). Поэтому упорядоченная фаза имеет простую кубическую решетку Бравэ с двумя неэквивалентными узлами в элементарной ячейке (0 0 0) и (1/2 1/2 1/2), которые будут заняты различными атомами. Сплавы, которые могут быть вполне упорядочены по этому типу, относятся к составу AB (как, например, упомянутый в § 142 сплав Cu Zn).

c) Соответствующие этим векторам $\mathbf{k}$ функции, обладающие симметрией $\boldsymbol{T}_d$, таковы:

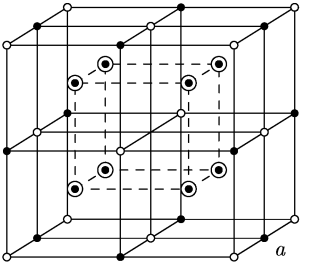
$$\varphi_1 = \cos \pi x \cos \pi y \cos \pi z, \quad \varphi_2 = \sin \pi x \sin \pi y \sin \pi z. \tag{145.15}$$

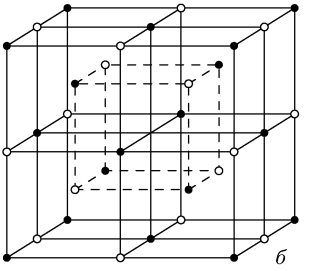
[1]) Это не означает, разумеется, что изменение $\delta\rho$ в реальном кристалле дается именно функцией (145.14). В выражении (145.14) существенна только его симметрия.

Из них можно составить два инварианта четвертого порядка: $(\varphi_1^2+\varphi_2^2)^2$ и $(\varphi_1^4+\varphi_2^4)$. Поэтому разложение Φ (145.7) имеет вид

$$\Phi=\Phi_0+A\eta^2+B_1\eta^4+B_2\eta^4(\gamma_1^4+\gamma_2^4). \qquad (145.16)$$

Здесь надо различать два случая. Пусть $B_2<0$; тогда Φ как функция от γ_1, γ_2 при дополнительном условии $\gamma_1^2+\gamma_2^2=1$ имеет минимум при $\gamma_1=1$, $\gamma_2=0$. Функция $\delta\rho=\eta\varphi_1$ имеет симметрию класса $\boldsymbol{O}_h$ с гранецентрированной решеткой Бравэ, кубическая ячейка которой в восемь раз превышает по объему кубическую ячейку первоначальной решетки. Элементарная ячейка содержит четыре атома (а кубическая ячейка — 16 атомов). Поместив в эквивалентные узлы одинаковые атомы, найдем, что эта сверхструктура соответствует тройному сплаву состава ABC_2 с атомами в следующих положениях:





$\circ A$ $\bullet B$ $\circledcirc C$

Рис. 65

$$4\text{A}(0\ 0\ 0),\ (0\ 1/2\ 1/2;\circlearrowleft),$$
$$4\text{B}(1/2\ 1/2\ 1/2),\ (0\ 0\ 1/2;\circlearrowleft),$$
$$8\text{C}(1/4\ 1/4\ 1/4),\ (3/4\ 3/4\ 3/4),$$
$$(1/4\ 3/4\ 3/4;\circlearrowleft),\ (1/4\ 1/4\ 3/4;\circlearrowleft)$$

(координаты атомов даны здесь в единицах длин ребер новой кубической ячейки, вдвое больших длин ребер первоначальной ячейки; см. рис. 65; знак $\circlearrowleft$ означает циклическую перестановку). Если атомы B и C идентичны, мы получим упорядоченную решетку с составом AB_3.

Пусть теперь $B_2>0$. Тогда Φ имеет минимум при $\gamma_1^2=\gamma_2^2=1/2$, так что $\delta\rho=\eta(\varphi_1+\varphi_2)/\sqrt{2}$ (или $\delta\rho=\eta(\varphi_1-\varphi_2)/\sqrt{2}$, что приводит к тому же результату)[1]. Эта функция имеет симметрию класса $\boldsymbol{O}_h$ с той же гранецентрированной решеткой Бравэ, что и в предыдущем случае, но лишь с двумя наборами эквивалентных узлов, которые могут быть заняты двумя родами

[1]) Тот факт, что в обоих случаях γ_1 и γ_2 оказались просто числами — результат наличия лишь одного (зависящего от γ_1, γ_2) члена в Φ. При большем числе различных инвариантов четвертого порядка среди минимизирующих Φ наборов γ_i могли бы быть и зависящие от P, T.

атомов A и B:

$$8\text{A}(0\ 0\ 0),\ (1/4\ 1/4\ 1/4),\ (1/4\ 3/4\ 3/4;\circlearrowleft),\ (0\ 1/2\ 1/2;\circlearrowleft),$$
$$8\text{B}(1/2\ 1/2\ 1/2),\ (3/4\ 3/4\ 3/4),\ (1/4\ 1/4\ 3/4;\circlearrowleft),\ (0\ 0\ 1/2;\circlearrowleft)$$

(рис. 65 б).

d) Этим векторам $\mathbf{k}$ соответствуют следующие функции с требуемой симметрией $\boldsymbol{D}_{2h}$:

$$\varphi_1 = \cos\pi(y-z), \qquad \varphi_3 = \cos\pi(x-y), \qquad \varphi_5 = \cos\pi(x-z),$$
$$\varphi_2 = \cos\pi(y+z), \qquad \varphi_4 = \cos\pi(x+y), \qquad \varphi_6 = \cos\pi(x+z).$$

Из них можно составить один инвариант третьего порядка и четыре инварианта четвертого порядка, так что разложение (145.6) принимает вид

$$\Phi = \Phi_0 + A\eta^2 + C\eta^3(\gamma_1\gamma_3\gamma_5 + \gamma_2\gamma_3\gamma_6 + \gamma_1\gamma_4\gamma_6 + \gamma_2\gamma_4\gamma_5) + B_1\eta^4 +$$
$$+ B_2\eta^4(\gamma_1^4 + \gamma_2^4 + \gamma_3^4 + \gamma_4^4 + \gamma_5^4 + \gamma_6^4) + B_3\eta^4(\gamma_1^2\gamma_2^2 + \gamma_3^2\gamma_4^2 + \gamma_5^2\gamma_6^2) +$$
$$+ B_4\eta^4(\gamma_1\gamma_2\gamma_3\gamma_4 + \gamma_3\gamma_4\gamma_5\gamma_6 + \gamma_1\gamma_2\gamma_5\gamma_6).$$

Ввиду наличия кубических членов фазовый переход второго рода в этом случае невозможен. Для исследования возможности существования и свойств изолированных точек непрерывного перехода (см. § 150) надо было бы исследовать поведение функции Φ вблизи ее минимума; мы не станем останавливаться здесь на этом.

На данном примере мы видим, насколько жесткие ограничения накладывает термодинамическая теория на возможность фазовых переходов второго рода; так, в данном случае они могут осуществляться с образованием сверхструктур трех типов.

Обратим внимание также и на следующее обстоятельство. В случае c) (при $B_2 < 0$) фактическое изменение функции плотности $\delta\rho = \eta\varphi_1$ отвечает только одному из двух фигурирующих в термодинамическом потенциале (145.16) параметров γ_1, γ_2. Этим демонстрируется важная черта изложенной теории: при рассмотрении какого-либо конкретного изменения решетки при фазовом переходе второго рода может оказаться необходимым учитывать также и другие, «виртуально возможные» изменения.

До сих пор мы рассматривали переход второго рода в структуру с вектором $\mathbf{k}$, лежащим в некоторой симметричной точке обратной решетки с рациональными индексами. Несимметричная фаза будет тогда строго периодической, как и симметричная.

Другая ситуация имеет место при переходе в несоизмеримые фазы, о которых упоминалось в конце § 133. В этом случае $\mathbf{k}$

не соответствует определенной симметричной точке в обратной решетке. Этот вектор может занимать общее положение на некоторой оси симметрии, плоскости симметрии или общее положение в пространстве. Для таких переходов требование отсутствия линейных по производным инвариантов может быть ослаблено.

Предположим, что $\mathbf{k}$ лежит на некоторой оси симметрии. Тогда в задаче имеется дополнительный свободный параметр — компонента k_x вектора $\mathbf{k}$ вдоль этой оси. Переход второго рода в такое состояние возможен, если симметрия допускает существование на этой оси не более чем одного инварианта из величин (145.9). Действительно, этот инвариант будет входить в разложение Φ с некоторым коэффициентом g. Условие обращения g в нуль ($g(P,T,k_x)=0$) определяет значение k_x. Отметим, что это значение зависит от температуры и давления.

Аналогично, переход в фазу с $\mathbf{k}$ на плоскости симметрии возможен, если на ней существует не более двух рассматриваемых инвариантов, а переход в общую точку в пространстве — если их не более трех [1]).

Нередко приводящие к несоизмеримости члены в термодинамическом потенциале оказываются малыми. В этих случаях несоизмеримость проявляется как длинноволновая «модуляция» основной структуры. Примером может служить «геликоидальная» магнитная структура, которая рассматривается в т. VIII.

§ 146. Флуктуации параметра порядка

Уже неоднократно указывалось, что точка фазового перехода второго рода является в действительности особой точкой для термодинамических функций тела. Физическая природа этой особенности состоит в аномальном возрастании флуктуаций параметра порядка, в свою очередь связанном с уже упоминавшейся пологостью минимума термодинамического потенциала вблизи точки перехода. Легко найти закон этого возрастания (в рамках рассматриваемой теории Ландау). При этом будем считать, что изменение симметрии при переходе описывается однокомпонентным параметром порядка η.

Минимальная работа, требуемая для вывода системы из равновесия при заданных постоянных значениях давления и

[1]) Уже упоминалось, что для $\mathbf{k}$ вдоль оси симметрии всегда можно построить по крайней мере один инвариант из величин (145.9). Можно показать, что на плоскости их не меньше двух. В общей точке пространства всегда имеется три инварианта. Симметрия не накладывает в этом случае ограничений на переход.

температуры, равна изменению $\Delta\Phi_{\text{п}}$ ее термодинамического потенциала[1]). Поэтому вероятность флуктуации при постоянных P и T:

$$w \propto \exp(-\Delta\Phi_{\text{п}}/T). \tag{146.1}$$

Будем обозначать в этом параграфе равновесное значение параметра $\widetilde{\eta}$ как $\overline{\eta}$. При малом отклонении от равновесия

$$\Delta\Phi_{\text{п}} = \frac{1}{2}(\eta-\overline{\eta})^2\Big(\frac{\partial^2\Phi_{\text{п}}}{\partial\eta^2}\Big)_{P,T}.$$

С помощью (144.6) выразим производную $\partial^2\Phi_{\text{п}}/\partial\eta^2$ через восприимчивость вещества в слабом поле согласно определению (144.7). Тогда вероятность флуктуации (при температурах вблизи точки перехода T_c) запишется в виде

$$w \propto \exp\Big[-\frac{(\eta-\overline{\eta})^2 V}{2\chi T_c}\Big].$$

Отсюда средний квадрат флуктуации

$$\langle(\Delta\eta)^2\rangle = \frac{T_c\chi}{V}. \tag{146.2}$$

Согласно (144.8) он возрастает при $T\to T_c$ как $1/t$[2]).

Для более глубокого выяснения характера и смысла этой расходимости, определим пространственную корреляционную функцию флуктуаций параметра порядка. При этом нас будут интересовать длинноволновые флуктуации, в которых флуктуирующая величина медленно меняется вдоль объема тела; именно такие флуктуации, как мы увидим ниже, аномально возрастают вблизи точки перехода.

Для неоднородного тела (каковым оно является при учете неоднородных вдоль его объема флуктуаций) термодинамический потенциал тела должен был бы быть представлен в виде интеграла $\Phi_{\text{п}} = \int \Phi\, dV$ от плотности потенциала — функции координат точки в теле. Но при описании термодинамического состояния потенциалом Φ заданным является число частиц N в теле, но не его объем (зависящий от P и T). Поэтому целесообразно перейти к описанию другим потенциалом, относящимся

[1]) В этом параграфе термодинамический потенциал (Φ, а ниже Ω) для тела в целом отмечаем индексом «п», а буквы без индекса применяются для значений потенциалов, отнесенных к единице объема.

[2]) Отметим, что выражение (146.2) можно получить и прямо из флуктуационно-диссипационной теоремы. Для этого достаточно заметить, что если отождествить поле h с внешним воздействием f (с частотой $\omega = 0$), фигурирующим в формулировке этой теоремы (§ 124), то соответствующей величиной x будет $\Delta\eta\, V$, а обобщенной восприимчивостью $\alpha(0)$ — произведение $\chi\, V$. Формула (146.2) следует тогда из (124.14).

к некоторому заданному выделенному в среде объему V (содержащему переменное число частиц N). Таким потенциалом является $\Omega_{\text{п}}(T,\mu)$ — функция температуры и химического потенциала μ (при заданном V); роль переменной P при этом принимает переменная с аналогичными свойствами — μ (как и P, величина, остающаяся постоянной вдоль равновесной системы).

Вблизи точки перехода зависящие от η члены разложения функции $\Phi(P,T,\eta)$ (144.3) представляют собой малую добавку к $\Phi_0(P,T)$ (причем, после определения η путем минимизации, остающиеся члены — одного порядка величины). Согласно теореме о малых добавках можно поэтому сразу написать такое же разложение для потенциала $\Omega(\mu,T,\eta)$:

$$\Omega(\mu,T,\eta)=\Omega_0(\mu,T)+\alpha t\eta^2+b\eta^4-\eta h, \tag{146.3}$$

с теми же коэффициентами, но лишь выраженными через другую переменную — μ вместо T (потенциал Ω отнесен здесь к единице объема, так что коэффициенты в нем: $\alpha=a/V$, $b=B/V$ [1]).

Разложение (146.3) относится к однородной среде. В неоднородном же теле оно содержит не только различные степени самой величины η, но и ее производных различных порядков по координатам. При этом для длинноволновых флуктуаций можно ограничиться в разложении лишь членами с производными наиболее низкого порядка (и наиболее низких степеней по ним). Члены, линейные по производным первого порядка, т. е. члены вида $f(\eta)\partial\eta/\partial x_i$, при интегрировании по объему преобразуются в интегралы по поверхности тела, представляющие собой не интересующий нас поверхностный эффект [2]). То же самое относится и к членам вида $\text{const}\cdot\partial^2\eta/\partial x_i\partial x_k$. Поэтому первые члены, которые должны быть учтены в разложении Ω по производным, это члены, пропорциональные

$$\eta\frac{\partial^2\eta}{\partial x_i\partial x_k},\ \text{или}\ \frac{\partial\eta}{\partial x_i}\frac{\partial\eta}{\partial x_k}.$$

При этом первые из них при интегрировании по объему сводятся ко вторым. Окончательно находим, что написанную выше функцию Ω надо дополнить членами вида

$$g_{ik}(\mu,T)\frac{\partial\eta}{\partial x_i}\frac{\partial\eta}{\partial x_k} \tag{146.4}$$

[1]) При этом, однако, надо иметь в виду, что разложение коэффициента $A\approx\alpha t$ должно производиться теперь по степеням разности $t=T-T_c(\mu)$, а не $T-T_c(P)$; в этом смысле значение коэффициента $\alpha=a/V$ меняется.

[2]) Члены первого порядка по первым производным отсутствуют в разложении Ω также и в случаях, когда переход описывается несколькими параметрами порядка. В таких случаях обоснование этого утверждения требует привлечения также и условий устойчивости тела в точке перехода (§ 145).

(как всегда, по дважды повторяющимся векторным индексам подразумевается суммирование). Мы ограничимся ниже простейшим случаем (отвечающим кубической симметрии при $\eta = 0$), когда $g_{ik} = g\delta_{ik}$; уже в этом случае проявляются все характерные свойства корреляционной функции. Таким образом, напишем плотность термодинамического потенциала в виде

$$\Omega = \Omega_0 + \alpha t\eta^2 + b\eta^4 + g\Big(\frac{\partial\eta}{\partial\mathbf{r}}\Big)^2 - \eta h. \tag{146.5}$$

Очевидно, что для устойчивости однородного тела должно быть $g > 0$; в противном случае $\Omega_{\text{п}}$ не могло бы иметь минимума при $\eta = \text{const}$.

Рассматривая флуктуации при заданных μ и T, надо писать их вероятность в виде

$$w \infty \exp(-\Delta\Omega_{\text{п}}/T),$$

поскольку минимальная работа, требуемая в этих условиях для вывода системы из равновесия есть $R_{\min} = -\Delta\Omega_{\text{п}}$ [1]).

Рассмотрим для определенности флуктуации в симметричной фазе (в отсутствие поля h); тогда $\overline{\eta} = 0$, так что $\Delta\eta = \eta$. Ограничиваясь членами второго порядка по флуктуациям, напишем изменение потенциала $\Omega_{\text{п}}$ в виде [2])

$$\Delta\Omega_{\text{п}} = \int \Big[\alpha t(\Delta\eta)^2 + g\Big(\frac{\partial\Delta\eta}{\partial\mathbf{r}}\Big)^2\Big] dV. \tag{146.6}$$

Далее, поступим аналогично тому, как это делалось в § 116. Разложим флуктуирующую величину $\Delta\eta(\mathbf{r})$ в ряд Фурье в объеме V:

$$\Delta\eta = \sum_{\mathbf{k}} \Delta\eta_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{kr}}, \quad \Delta\eta_{-\mathbf{k}} = \Delta\eta^*_{\mathbf{k}}. \tag{146.7}$$

Ее градиент

$$\frac{\partial\Delta\eta}{\partial\mathbf{r}} = \sum_{\mathbf{k}} i\mathbf{k}\Delta\eta_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{kr}}.$$

При подстановке этих выражений в (146.6) интегрирование по объему обращает в нуль все члены, за исключением лишь тех,

[1]) Задание значения η в выделенном объеме V не мешает обмену частицами (как и энергией) между этим объемом и окружающей «средой». Поэтому можно рассматривать флуктуации η при постоянном μ (и T); ср. начало § 115.

[2]) Теория флуктуаций, основанная на выражении такого вида, была впервые развита (в применении к флуктуациям вблизи критической точки) Орнштейном и Цернике (*L. S. Ornstein, F. Zernicke*, 1917).

которые содержат произведения $\Delta\eta_{\mathbf{k}}\Delta\eta_{-\mathbf{k}} = |\Delta\eta_{\mathbf{k}}|^2$. В результате получим

$$\Delta\Omega_{\text{п}} = V\sum_{\mathbf{k}}(gk^2+\alpha t)|\Delta\eta_{\mathbf{k}}|^2$$

и отсюда

$$\langle|\Delta\eta_{\mathbf{k}}|^2\rangle = T/[2V(gk^2+\alpha t)] \tag{146.8}$$

(ср. переход от (116.10) к (116.12)). Мы видим, что при $t\to 0$ действительно возрастают именно длинноволновые флуктуации с $k\sim\sqrt{\alpha t/g}$[1]). Подчеркнем, что сама формула (146.8) применима лишь при достаточно больших длинах волн $1/k$, — во всяком случае больших по сравнению с межатомными расстояниями.

Введем обозначение для искомой корреляционной функции:

$$G(\mathbf{r}) = \langle\Delta\eta(\mathbf{r}_1)\Delta\eta(\mathbf{r}_2)\rangle, \quad \mathbf{r}=\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2. \tag{146.9}$$

Она вычисляется как сумма

$$G(\mathbf{r}) = \sum_k \langle|\Delta\eta_{\mathbf{k}}|^2\rangle e^{i\mathbf{kr}}$$

или, переходя к интегрированию по $\mathbf{k}$-пространству,

$$G(\mathbf{r}) = \int\langle|\Delta\eta_{\mathbf{k}}|^2\rangle e^{i\mathbf{kr}}\frac{Vd^3k}{(2\pi)^3}. \tag{146.10}$$

Используя формулу фурье-преобразования, указанную в примеч. на с. 408, находим (при $r\neq 0$)

$$G(r) = T_c/(8\pi gr)\exp(-r/r_c), \tag{146.11}$$

где

$$r_c = \sqrt{g/\alpha t}. \tag{146.12}$$

Величину r_c называют *корреляционным радиусом* флуктуаций; им определяется порядок величины расстояний, на которых корреляция существенно убывает. При приближении к точке перехода корреляционный радиус возрастает как $1/\sqrt{t}$, а в самой этой точке корреляционная функция убывает как $1/r$.

[1]) Аналогичные результаты получаются, конечно, и по другую сторону точки перехода — в несимметричной фазе. Здесь $\overline{\eta} = (-\alpha t/2b)^{1/2}$ и для изменения потенциала $\Omega_{\text{п}}$ (снова с точностью до величин $\sim(\Delta\eta)^2$) получается

$$\Delta\Omega_{\text{п}} = \int\left[-2\alpha t(\Delta\eta)^2 + g\left(\frac{\partial\Delta\eta}{\partial\mathbf{r}}\right)^2\right]dV$$

вместо (146.6). Ясно, потому что для $\langle|\Delta\eta_{\mathbf{k}}|^2\rangle$ (и ниже для корреляционной функции) получаются результаты, отличающиеся от написанных лишь заменой αt на $2\alpha|t|$.

При $r = 0$ интеграл (146.10) определяет средний квадрат флуктуации параметра η в бесконечно малом элементе объема; он расходится при больших k. Эта расходимость, однако, связана просто с неприменимостью в этой области выражения (146.8) (относящегося к длинноволновым флуктуациям), и означает лишь наличие в $\langle(\Delta\eta)^2\rangle$ члена, не зависящего от t.

Подчеркнем, во избежание недоразумений, что ранее написанное выражение (146.2) определяет флуктуации параметра η, усредненного по объему V, линейные размеры которого $l \gg r_c$; эту величину можно обозначить как $\langle(\Delta\eta)^2\rangle_V$. Среднее значение функции $\Delta\eta(\mathbf{r})$ по объему V есть как раз фурье-компонента $\Delta\eta_{\mathbf{k}=0}$; поэтому естественно, что при $k = 0$ выражение (146.8) совпадает с (146.2). Последнее можно получить также из корреляционной функции по очевидной формуле

$$\langle(\Delta\eta)^2\rangle_V = \frac{1}{V^2}\int\langle\Delta\eta(\mathbf{r}_1)\Delta\eta(\mathbf{r}_2)\rangle dV_1\,dV_2 = \frac{1}{V}\int G(\mathbf{r})\,dV, \tag{146.13}$$

применимой при любом конечном объеме V. Отметим, что в самой точке $t = 0$ (где $G \propto 1/r$) этот интеграл пропорционален $1/l$, где l — линейные размеры участка, в котором рассматриваются флуктуации. При этом средний квадрат $\langle(\Delta\eta)^2\rangle_V$ зависит не только от объема, но и от формы участка.

Мы можем теперь сформулировать условие, определяющее область применимости развитой здесь теории флуктуаций, основанной на разложении (146.5). В качестве такого условия следует потребовать, чтобы был мал (по сравнению с характерным значением $\overline{\eta}^2 \sim \alpha|t|/b$) средний квадрат флуктуации параметра η, усредненного по корреляционному объему. Эта величина получается из (146.2) при $V \sim r_c^3$, и мы приходим к условию

$$T_c\chi/r_c^3 \ll (\alpha|t|)/b, \tag{146.14}$$

или (взяв χ и r_c из (144.8) и (146.12))

$$\alpha|t| \gg T_c^2 b^2/g^3 \tag{146.15}$$

(*А. П. Леванюк,* 1959; *В. Л. Гинзбург*, 1960)[1].

Определение температурных зависимостей в полученных выше формулах требовало также и разложения по степеням $t = T - T_c$ (в коэффициентах разложения по η). Допустимость

[1]) Это условие подтверждается также и прямым вычислением флуктуационной поправки к теплоемкости тела вблизи точки перехода (см. задачу к § 147).

такого разложения требует соблюдения условия $t \ll T_c$, а для его совместности с условием (146.15) во всяком случае необходимо, чтобы было

$$\frac{T_c b^2}{\alpha g^3} \ll 1. \tag{146.16}$$

Условия (146.14)–(146.16), обеспечивая достаточную малость флуктуаций, являются в то же время условием применимости всей вообще теории фазовых переходов Ландау, изложенной в предыдущих параграфах. Мы видим, что лишь при соблюдении неравенства (146.16) существует температурная область, в которой эта теория справедлива. В таких случаях остаются в силе выводы теории относительно правил отбора допустимых изменений симметрии при переходах[1]). Но в отношении температурной зависимости термодинамических величин все равно неизбежно имеется узкая область вблизи T_c, в которой теория Ландау неприменима. Выводы этой теории надо, следовательно, относить лишь к состояниям обеих фаз вне указанного интервала температур. Так, полученные в § 143 выражения для скачков термодинамических величин надо понимать как разности их значений на обеих границах этого интервала. Непосредственную окрестность точки T_c, отвечающую обратному знаку в неравенстве (146.15), будем называть *флуктуационной*; флуктуации играют здесь определяющую роль.

В изложенных вычислениях не учитывалась специфика упругих свойств твердого тела, отличающего от его жидкости[2]). Не учитывался также эффект деформации тела, появляющийся в результате возникновения в нем порядка (этот эффект будем называть *стрикцией*). В рамках теории Ландау эти эффекты не отражаются на выводах, изложенных в предыдущих параграфах. Совместное действие обоих указанных факторов может, однако, существенно отразиться на флуктуациях параметра порядка, а тем самым — на характере фазового перехода. Исследование этого вопроса требует широкого применения теории упругости и потому выходит за рамки данного тома. Мы ограничимся здесь лишь указанием некоторых результатов.

Стрикционная деформация может быть (в зависимости, от симметрии кристалла) линейна или квадратична по параметру

[1]) Для переходов, описывающихся несколькими параметрами порядка, установление всех условий применимости теории Ландау требует, однако, более детального исследования.

[2]) При этом существен не столько сам факт анизотропии этих свойств, сколько несводимость деформаций к одной только деформации всестороннего сжатия. В этом смысле сказанное ниже относилось бы и к изотропному твердому телу с отличным от нуля модулем сдвига.

порядка. Характер влияния упругих свойств тела на фазовый переход в этих случаях различен.

В случае линейной стрикции обозначим буквой γ порядок величины коэффициентов пропорциональности между компонентами тензора деформации (u_{ik}) и параметром порядка: $u_{ik} \sim \gamma\eta$. Влияние этого эффекта на флуктуации проявляется в той окрестности точки перехода, где $\alpha t \lesssim \gamma^2/\lambda$ (λ — порядок величины модулей упругости тела). Во многих случаях стрикция представляет собой слабый эффект, и в этом смысле величина γ является малой. Тогда указанная область температур узка и лежит внутри флуктуационной области.

Длинноволновые флуктуации ($k \lesssim \sqrt{\gamma^2/\lambda g}$) оказываются здесь подавленными, и корреляционный радиус, достигнув значения $r_c \sim \sqrt{g\lambda/\gamma^2}$, перестает возрастать. В результате теплоемкость в точке перехода испытывает лишь конечный скачок, как и в теории Ландау [1]).

К другим результатам приводит квадратичная стрикция [2]). Этот эффект тоже подавляет флуктуации, но в более слабой степени. Если без учета стрикции в точке перехода теплоемкость обращалась бы в бесконечность (см. § 148), то квадратичная стрикция приводит вместо этого к появлению небольшого скачка энтропии, т. е. фазовый переход становится переходом первого рода, близким ко второму; теплоемкость остается при этом конечной, хотя и достигает аномально больших значений [3]).

З а д а ч а

Определить корреляционный радиус флуктуаций параметра порядка во внешнем поле h при $T = T_c$.

Р е ш е н и е. Равновесное значение $\overline{\eta}$ дается выражением (144.9), а плотность термодинамического потенциала:

$$\Omega = \Omega_0 + b\eta^4 + g\left(\frac{\partial\eta}{\partial\mathbf{r}}\right)^2 - h\eta = \overline{\Omega} + \frac{3b^{1/3}h^{3/2}}{2^{1/3}}(\eta-\overline{\eta})^2 + g\left(\frac{\partial\eta}{\partial\mathbf{r}}\right)^2.$$

Для корреляционной функции получается прежний результат (146.11) с корреляционным радиусом

$$r_c = \frac{2^{1/6}g^{1/2}}{3^{1/2}b^{1/6}h^{1/3}}.$$

[1]) См.: *Леванюк А. Л., Собянин А. А*//Письма в ЖЭТФ.— 1970. — Т. II.— С. 540.

[2]) Этот случай имеет место, в частности, для переходов из пара- в ферромагнитное состояние, где параметром порядка является вектор намагниченности кристалла. Линейная зависимость деформации от намагниченности исключается требованием симметрии относительно обращения времени (оставляющего неизменным деформацию, но меняющего знак магнитного момента).

[3]) См.: *Ларкин А. И., Пикин С. А.*//ЖЭТФ. — 1969.—Т. 56. — С. 1664.

§ 147. Эффективный гамильтониан

Прежде чем перейти к описанию свойств фазового перехода вне области применимости теории Ландау (т. е. в непосредственной окрестности точки перехода), покажем, каким образом могла бы быть поставлена статистическая задача об исследовании этих свойств [1]).

Согласно (35.3) термодинамический потенциал Ω определяется статистической суммой

$$\Omega = -T \ln \sum_N e^{\mu N/T} \int e^{-E_N(p,q)/T} d\Gamma_N, \tag{147.1}$$

где интегрирование производится по всему фазовому пространству системы N частиц. Если же распространить интегрирование лишь по той части фазового пространства, которая отвечает некоторому заданному распределению параметра порядка $\eta(\mathbf{r})$, то определяемый формулой (147.1) функционал $\Omega[\eta(\mathbf{r})]$ можно рассматривать как потенциал, отвечающий этому распределению. Непрерывное распределение $\eta(\mathbf{r})$ удобно при этом заменить дискретным набором комплексных переменных $\eta_{\mathbf{k}} = \eta'_{\mathbf{k}} + i\eta''_{\mathbf{k}}$ — компонент фурье-разложения (146.7). Тогда определение $Q[\eta]$ запишется в виде

$$\Omega[\eta(\mathbf{r})] = -T \ln \sum_N e^{\mu N/T} \times$$
$$\times \int \exp\Big(-\frac{E_N(p,q)}{T}\Big) \prod_{\mathbf{k}} \delta(\eta'_{\mathbf{k}} - \eta'_{\mathbf{k}}(p,q;N)) \delta(\eta''_{\mathbf{k}} - \eta''_{\mathbf{k}}(p,q;N)) d\Gamma_N, \tag{147.2}$$

где $\eta_{\mathbf{k}}(p,q;N)$ — величины $\eta_{\mathbf{k}}$ как функции точки p,q фазового пространства. Очевидно, что при таком определении [2])

$$\Omega = -T \ln \int \exp\Big(-\frac{\Omega[\eta]}{T}\Big) \prod_{\mathbf{k}} (V d\eta'_{\mathbf{k}} d\eta''_{\mathbf{k}}). \tag{147.3}$$

В предыдущем параграфе было показано, что аномальному возрастанию вблизи точки перехода подвержены только флуктуации с малыми волновыми векторами $\mathbf{k}$; именно этими флуктуациями определяется, следовательно, характер особенности

[1]) Эта постановка задачи о фазовом переходе второго рода была сформулирована Л. Д. Ландау (1958).

[2]) Нормировочный множитель V введен под знак произведения для того, чтобы потенциал Ω оказался, как и должно быть, пропорционален объему.

термодинамических функций. В то же время такие количественные характеристики вещества, как сама температура перехода T_c, определяются в основном атомными взаимодействиями в веществе на близких расстояниях, чему отвечают коротковолновые компоненты $\eta_{\mathbf{k}}$. Это физически очевидное обстоятельство проявляется в статистическом интеграле тем, что большим значениям $\mathbf{k}$ отвечает большой фазовый объем.

Пусть k_0 (параметр обрезания) — некоторое значение k, малое по сравнению с характерным обратным атомным размером. Длинноволновая часть распределения $\eta(\mathbf{r})$ дается суммой

$$\widetilde{\eta}(\mathbf{r}) = \sum_{k<k_0} \eta_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{kr}}, \tag{147.4}$$

а термодинамический потенциал $\Omega[\widetilde{\eta}]$, отвечающий этому распределению, дается формулой (147.2), в которой произведение по $\mathbf{k}$ должно быть распространено только по значениям $k < k_0$. Соответственно и связь $\Omega[\widetilde{\eta}]$ с Ω дается формулой (147.3) с интегрированием лишь по $\eta_{\mathbf{k}}$ с $k < k_0$ [1]).

Вблизи точки перехода функционал $\Omega[\widetilde{\eta}]$ может быть разложен по степеням функции $\widetilde{\eta}(\mathbf{r})$, а поскольку эта функция — медленно меняющаяся, то в разложении можно ограничиться членами наиболее низкого порядка по производным этой функции. В то же время это разложение должно уже учитывать самый факт существования фазового перехода, поскольку значение T_c определяется уже исключенными из $\widetilde{\eta}$ коротковолновыми компонентами. Это значит, что разложение $\Omega[\widetilde{\eta}]$ должно прямо иметь вид (146.5)

$$\Omega[\widetilde{\eta}] = \Omega_0 + \int [\alpha t \widetilde{\eta}^2 + b\widetilde{\eta}^4 + g(\nabla\widetilde{\eta})^2 - h\widetilde{\eta}] dV.$$

Окончательно, опустив теперь значок $\sim$, приходим к следующему выражению для термодинамического потенциала Ω:

$$\Omega - \Omega_0 = -T \ln \int \exp\Big(-\frac{H_{\text{эф}}}{T_c}\Big) \prod_{k<k_0} (V\, d\eta'_{\mathbf{k}}\, d\eta''_{\mathbf{k}}), \tag{147.5}$$

где

$$H_{\text{эф}} = \int [\alpha t \eta^2 + b\eta^4 + g(\nabla\eta)^2 - h\eta]\, dV \tag{147.6}$$

[1]) Для простоты рассуждений мы считаем физическую величину η классической. Такое предположение несущественно, поскольку длинноволновая переменная $\widetilde{\eta}$ во всяком случае классична. Для квантовых систем необходимо, однако, выполнение условия вида $\hbar k_0 u \ll T$, где u — характерная скорость распространения колебаний параметра порядка.

играет роль *эффективного гамильтониана* системы, испытывающей фазовый переход.

В области применимости теории Ландау флуктуации малы. Это значит, что в статистическом интеграле (147.5) существенны значения η, лежащие в узком интервале вокруг значения $\eta = \widetilde{\eta}$, минимизирующего эффективный гамильтониан. Взяв интеграл методом перевала (т. е. заменив показатель экспоненты его разложением вблизи минимума), мы должны вернуться к термодинамическому потенциалу теории Ландау; поэтому коэффициенты в эффективном гамильтониане и в термодинамическом потенциале теории Ландау должны совпадать буквально. При этом, однако, флуктуационные поправки приведут к некоторому сдвигу значения температуры перехода T_c по сравнению со значением $T_c^{(0)}$, фигурирующим в (147.6) в разности $t = T - T_c^{(0)}$.

Интеграл (147.5) берется по бесконечному множеству переменных $\eta_{\mathbf{k}}$ (после того, как эффективный гамильтониан подстановкой $\eta(\mathbf{r})$ из (147.4) выражен через эти переменные). Если бы этот (как говорят, *континуальный*) интеграл мог быть вычислен, тем самым был бы выяснен характер особенности функции $\Omega(\mu, T)$ вблизи точки перехода. Это, однако, оказывается невозможным.

В формировании особенности играют роль флуктуации с волновыми векторами $k \sim 1/r_c$. При $t \to 0$ радиус корреляции $r_c \to \infty$, так что существенны сколь угодно малые значения k. Поэтому представляется весьма вероятным, что характер особенности не зависит от выбора величины параметра обрезания k_0. Если считать, что эта особенность состоит в появлении в термодинамическом потенциале членов с нецелыми степенями температуры t и поля h, то сделанное утверждение означает независимость от k_0 показателей этих степеней (так называемых *критических индексов*).

Отсюда в свою очередь должна следовать независимость этих показателей от конкретных значений коэффициентов b и g в эффективном гамильтониане (а тем самым — от μ или P, функциями которого они являются). Действительно, изменение $k_0 \to k_0/\lambda$ эквивалентно изменению масштаба, измерения координат ($\mathbf{r} \to \lambda\mathbf{r}$), и потому последнее не должно менять критических индексов. С другой стороны, преобразование $\mathbf{r} \to \lambda\mathbf{r}$ меняет коэффициент g в эффективном гамильтониане, не меняя коэффициента b; поэтому критические индексы не должны зависеть от g. Аналогичным образом, заменив одновременно с преобразованием $\mathbf{r} \to \lambda\mathbf{r}$ также и пе-

ременную континуального интегрирования $\eta \to \lambda\eta$, мы изменим b, не изменив g, а потому критические индексы не зависят и от b (изменение же коэффициента α вообще несущественно, так как оно устраняется соответствующим изменением масштаба t, заведомо не отражающимся на показателе степени).

Таким образом, следует ожидать, что критические индексы будут одинаковы для всех систем с эффективным гамильтонианом вида (147.6). Они, однако, могут быть другими, если симметрия системы такова, что (по-прежнему при одном параметре порядка) квадратичный по производным член в эффективном гамильтониане имеет более общий вид (146.4).

Продолжая эту линию рассуждений, можно ожидать, что и в более общих случаях, когда изменение симметрии при переходе описывается многокомпонентным параметром порядка, критические индексы зависят только от структуры эффективного гамильтониана, но не от конкретных значений коэффициентов в нем. При этом в понятие структуры гамильтониана входит число и вид инвариантов четвертого порядка (а также знаки и соотношения типа неравенств между коэффициентами при них), и вид членов, квадратичных по производным от параметров порядка.

Наконец, скажем несколько слов о вычислении последовательных членов разложения статистической суммы (147.5), (147.6) по степеням b. Пусть $h = 0, t > 0$, так что $\overline{\eta} = 0$; при $b = 0$ эффективный гамильтониан

$$H_{\text{эф}}^{(0)} = V \sum_{k<k_0} (\alpha t + gk^2)|\eta_{\mathbf{k}}|^2; \tag{147.7}$$

он распадается на сумму членов, каждый из которых зависит только от одного из $\eta_{\mathbf{k}}$; статистический интеграл при этом легко вычисляется (см. задачу). Дальнейшие члены разложения (отвечающие уже учету «взаимодействия» между флуктуациями с различными $\mathbf{k}$) представляют собой произведения различных $\eta_{\mathbf{k}}$, усредненные по гауссовому распределению $[\infty \exp(-H_{\text{эф}}^{(0)} T_c^{-1})]$. Для таких интегралов справедлива теорема, согласно которой среднее значение от произведения нескольких $\eta_{\mathbf{k}}$ равно сумме произведений попарных средних значений от множителей, выбранных из числа имеющихся всеми возможными способами. Каждое такое среднее есть корреляционная функция флуктуаций (в $\mathbf{k}$-представлении), и, таким образом, вычисление последовательных членов разложения по b сводится к вычислению некоторых интегралов от произведений корреляционных

функций [1]). По мере приближения к точке перехода эти интегралы расходятся, но оказывается невозможным выделить среди них какую-либо совокупность «наиболее сильно» расходящихся, которую можно было бы просуммировать [2]).

В описанной постановке задачи подразумевается, что характер особенности не зависит от наличия членов более высоких порядков в разложении эффективного гамильтониана по степеням η. Есть веские основания полагать, что это действительно так, поскольку такие члены приводят к интегралам, расходящимся слабее, чем интегралы, возникающие от члена $\sim \eta^4$.

З а д а ч а

Найти первую флуктуационную поправку к теплоемкости в области применимости теории Ландау (*А. П. Леванюк,* 1963).

Р е ш е н и е. Произведем вычисления для симметричной фазы в отсутствие поля. В первом приближении эффективный гамильтониан дается выражением (147.7). Вычисление статистического интеграла по формуле (147.5) дает

$$\Omega - \Omega_0 = -T_c \sum_{k<k_0} \ln \frac{\pi T}{(\alpha t + gk^2)} = T_c V \int_0^{k_0} \ln \frac{(\alpha t + gk^2)}{\pi T} \frac{2\pi k^2 dk}{(2\pi)^3}$$

(интегрирование производится по половине $\mathbf{k}$-пространства, поскольку $\eta_{\mathbf{k}}$ и $\eta_{-\mathbf{k}}$ не независимы). Представляя собой малую поправку в потенциале Ω, это выражение дает поправку также и к потенциалу Ф. Двукратное дифференцирование этого выражения по t дает поправку к теплоемкости

$$C_p - C_{p_0} = \frac{T_c^2 V \alpha^2}{4\pi^2} \int_0^{\infty} \frac{k^2 dk}{(\alpha t + gk^2)^2} = \frac{T_c^2 V \alpha^{3/2}}{16\pi g^{3/2}} \frac{1}{\sqrt{t}}. \tag{1}$$

Потребовав малости этой поправки по сравнению со скачком теплоемкости (143.8), мы снова придем к условию применимости теории Ландау (146.15) в виде

$$\alpha |t| \gg \frac{T_c^2 b^2}{64\pi^2 g^3}. \tag{2}$$

[1]) Указанная теорема играет здесь роль, аналогичную роли теоремы Вика в квантовой электродинамике, а отдельные члены ряда могут быть изображены графиками, аналогичными диаграммам Фейнмана. Изложение построенной таким образом «диаграммной техники» вычисления статистической суммы можно найти в книге: *Паташинский А. З., Покровский В. Л.* Флуктуационная теория фазовых переходов.— М.: Наука, 1982.

[2]) Такое выделение оказывается возможным в формальной задаче о фазовом переходе в пространстве четырех измерений (интегралы в этом случае расходятся при $t \to 0$ логарифмически). На этом обстоятельстве основан предложенный Вильсоном (*K. G. Wilson,* 1971) способ оценки критических индексов: они вычисляются для случая пространства «$4 - \varepsilon$ измерений» (с малым ε), после чего результат экстраполируется к $\varepsilon = 1$.

§ 148. Критические индексы

Существующая теория фазовых переходов второго рода основана на некоторых хотя и не доказанных строго, но вполне правдоподобных предположениях. Она опирается, конечно, и на подтверждение этих предположений эмпирическими данными, а также результатами численных расчетов на определенных простых моделях.

Эти данные дают основание считать, что при $T \to T_c$ всегда обращается в бесконечность производная $\partial C_p/\partial T$, а во многих случаях — и сама теплоемкость C_p. Уже отсюда можно сделать ряд заключений о поведении некоторых других термодинамических величин. Сделаем это в предположении обращения в бесконечность самой теплоемкости (*A. B. Pippard*, 1956).

Обращение $C_p = T(\partial S/\partial T)_P$ в бесконечность означает, что энтропия тела может быть представлена в виде

$$S = S(T, P - P_c(T))$$

(где $P = P_c(T)$ — уравнение кривой точек фазового перехода в плоскости PT), причем производная этой функции по ее второму аргументу стремится при $P - P_c \to 0$ к бесконечности. Обозначив дифференцирование по этому аргументу штрихом и оставляя только расходящиеся члены, имеем

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = -S'\frac{dP_c}{dT}, \quad -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = S',$$

откуда

$$C_p = T_c\frac{dP_c}{dT}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad \text{при} \quad T \to T_c, \tag{148.1}$$

т. е. коэффициент теплового расширения обращается в бесконечность по тому же закону, что и C_p.

Как легко заметить, произведенный вывод состоит в приравнивании нулю расходящейся части производной от S вдоль кривой точек перехода. Естественно поэтому, что формула (148.1) совпадает по форме с равенством (143.10) (полученным путем дифференцирования вдоль той же кривой равенства $\Delta S = 0$), отличаясь от него лишь отсутствием знака Δ. Поэтому еще одно соотношение можно сразу написать по аналогии с (143.9):

$$-\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\frac{dT_c}{dP} = \frac{C_p}{T_c}\left(\frac{dT_c}{dP}\right)^2, \tag{148.2}$$

т. е. изотермическая сжимаемость тоже обращается в бесконечность (адиабатическая же сжимаемость в силу (16.14) остается конечной). Что касается теплоемкости C_v, то она остается конечной, причем из (143.14) видно, что в точке перехода

она не имеет также и скачка: поскольку правая часть равенства (143.14) равна нулю ввиду бесконечности $(\partial V/\partial P)_T$, то и $\Delta C_v = 0$[1]). То же самое относится и к производной $(\partial P/\partial T)_V$, причем подстановка (148.2) в (16.10) показывает, что на линии перехода

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{dP_c}{dT}. \tag{148.3}$$

Подчеркнем, что изложенные результаты существенно связаны с тем, что точки фазового перехода второго рода заполняют целую линию на плоскости PT (причем наклон этой линии конечен).

Представим температурную зависимость теплоемкости во флуктуационной области в виде

$$C_p \infty |t|^{-\alpha} \tag{148.4}$$

(где снова $t = T - T_c$). Мы увидим ниже в этом параграфе, что существуют основания считать значения показателя α одинаковыми по обе стороны точки перехода (и то же самое относится к другим введенным ниже показателям). Коэффициенты же пропорциональности в законе (148.4) с двух сторон, конечно, различны.

Поскольку количество тепла $\int C_p\, dT$ во всяком случае должно быть конечным, то заведомо $\alpha < 1$. Если стремится к бесконечности не сама теплоемкость, а лишь $\partial C_p/\partial T$, то $-1 < \alpha < 0$; выражение (148.4) определяет тогда лишь сингулярную часть теплоемкости: $C_p = C_{p0} + C_{p1}|t|^{-\alpha}$.

Закон стремления к нулю равновесного значения параметра порядка в несимметричной фазе запишем как

$$\eta \infty (-t)^{\beta}, \quad \beta > 0. \tag{148.5}$$

По самому своему определению показатель β относится только к несимметричной фазе[2]).

Для описания же свойств самих флуктуаций параметра η вводятся показатель ν, определяющий температурную зависимость корреляционного радиуса:

$$r_c \infty |t|^{-\nu}, \quad \nu > 0 \tag{148.6}$$

[1]) Невозможность обращения C_v в бесконечность на линии перехода очевидна из того, что это привело бы к равенству $C_v = T(dV_c/dT)^2(\partial P/\partial V)_T$ (ср. (143.14)), заведомо невозможному ввиду положительности C_v и отрицательности $(\partial P/\partial V)_T$. Теплоемкость C_v имеет, однако, бесконечную производную на линии перехода (см. задачу).

[2]) Для определенности будем считать здесь и везде ниже, что несимметричной фазе отвечают температуры $t < 0$.

и показатель ζ, определяющий закон убывания корреляционной функции с расстоянием при $t = 0$:

$$G(r) \propto r^{-(d-2+\zeta)}, \tag{148.7}$$

где d — размерность пространства ($d = 3$ для обычных тел). Запись (148.7) в таком виде имеет целью дать определение, удобное также и для фазовых переходов второго рода в двумерных системах ($d = 2$). Закон (148.7) относится и к отличным от нуля значениям $|t| \ll T_c$, но лишь для расстояний $r \ll r_c$.

Показатели степеней в законах (148.4)–(148.7) называют *критическими индексами*. Следует подчеркнуть, что степень точности, с которой связан дальнейший вывод соотношений между критическими индексами, не позволил бы различать логарифмические множители на фоне степенных. В этом смысле, например, нулевой показатель может отвечать как стремлению величины к постоянному пределу, так и к ее логарифмическому возрастанию.

Еще ряд индексов вводится для описания свойств тела во флуктуационной области при наличии внешнего поля h. При этом следует различать области полей, являющихся «слабыми» или «сильными» в смысле, указанном в конце § 144: $h \ll h_t$ или $h \gg h_t$, где h_t — значение поля, при котором индуцированный полем параметр $\eta_{\text{инд}} \sim \chi h$ становится того же порядка, что и характерная величина параметра спонтанного порядка $\eta_{\text{сп}}(t)$. К области слабых полей относится индекс γ, определяющий закон изменения восприимчивости:

$$\chi \propto |t|^{-\gamma}, \quad \gamma > 0. \tag{148.8}$$

К этой же области можно отнести и введенные выше индексы: законы (148.4)–(148.6), определенные для нулевого поля, относятся, конечно, и к предельному случаю слабых полей.

Для обратного же случая сильных полей введем критические индексы, определяющие зависимость термодинамических величин и корреляционного радиуса от поля:

$$C_p \propto h^{-\varepsilon}, \tag{148.9}$$

$$\eta \propto h^{1/\delta}\ (\delta > 0), \tag{148.10}$$

$$r_c \propto h^{-\mu}\ (\mu > 0) \tag{148.11}$$

(для определенности полагаем, что $h > 0$) [1]).

Универсальность предельных законов поведения вещества во флуктуационной области вблизи точки фазового перехода

[1]) Теории Ландау отвечают следующие значения критических индексов: $\alpha = 0$, $\beta = 1/2$, $\delta = 3$, $\varepsilon = 0$, $\mu = 1/3$, $\nu = 1/2$, $\zeta = 0$.

второго рода в том смысле, о котором шла речь в предыдущем параграфе, означает такую же универсальность критических индексов. Так, следует ожидать, что их значения одинаковы для всех переходов с изменением симметрии, описывающимся всего одним параметром порядка.

Критические индексы связаны друг с другом рядом точных соотношений. Часть из них является почти прямым следствием определений различных индексов; с вывода этих соотношений мы и начнем.

В § 144 было указано, что включение внешнего поля h размывает фазовый переход по некоторому температурному интервалу. Величину этого интервала t можно оценить по упомянутому выше условию $\eta_{\text{инд}}(h) \sim \eta_{\text{сп}}(t)$, понимая его теперь как условие для t при заданном h. Согласно определениям (148.5) и (148.8) имеем

$$\eta_{\text{сп}} \propto |t|^{\beta}, \quad \eta_{\text{инд}} = \chi h \propto h|t|^{-\gamma},$$

и приравнивание обеих величин дает

$$|t|^{\beta+\gamma} \propto h. \tag{148.12}$$

С другой стороны, тот же интервал размытия можно оценить из требования, чтобы полевая часть термодинамического потенциала $(-V\eta h)$ совпадала по порядку величины с тепловым членом; последний: $\sim t^2 C_p$, поскольку $C_p = -T\partial^2\Phi/\partial T^2$. Отсюда находим: $|t|^{2-\alpha-\beta} \propto h$, и, выразив h через t из (148.12), приходим к равенству

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2 \tag{148.13}$$

(*J. W. Essam, M. E. Fisher*, 1963).

Далее воспользуемся очевидным обстоятельством, что на краю области размытости перехода (т. е. при условии (148.12)) можно с равным правом выражать каждую термодинамическую величину через температуру t или через поле h. Поэтому, например, имеем здесь

$$\eta \propto |t|^{\beta} \propto h^{1/\delta},$$

а выразив h через t с помощью (148.12), находим равенство

$$\beta\delta = \beta + \gamma \tag{148.14}$$

(*B. Widom,* 1964). Таким же способом, исходя из двух представлений теплоемкости C_p, найдем

$$\varepsilon(\beta + \gamma) = \alpha. \tag{148.15}$$

Равенства (148.14), (148.15) связывают друг с другом индексы, определяющие температурную зависимость термодинамических величин в слабых полях и их зависимость от h в сильных полях.

Аналогичное равенство получается тем же способом для индексов, определяющих поведение корреляционного радиуса[1]):

$$\mu(\beta+\gamma)=\nu. \tag{148.16}$$

Наконец, еще одно соотношение можно получить путем оценки выражений, стоящих в обеих сторонах формулы (146.13). Согласно (146.2) и определению (148.8) средний квадрат флуктуации в заданном объеме V:

$$\langle(\Delta\eta)^2\rangle_V=\frac{T_c\chi}{V}\sim|t|^{-\gamma}.$$

Интеграл же от корреляционной функции определяется областью пространства $\sim r_c^d$, в которой эта функция существенно отлична от нуля и согласно определению (148.7), ее порядок величины $\sim r_c^{-(d-2+\zeta)}$. Поэтому величина интеграла (в d-мерном пространстве)

$$\sim r_c^d\cdot r^{-(d-2+\zeta)}=r_c^{2-\zeta}\sim|t|^{-\nu(2-\zeta)}.$$

Сравнение обоих выражений приводит к равенству

$$\nu(2-\zeta)=\gamma. \tag{148.17}$$

Таким образом, мы получили пять соотношений, связывающих между собой восемь индексов. Эти соотношения позволяют, следовательно, выразить все индексы всего через три независимых.

Отсюда можно, в частности, сделать указывавшееся уже заключение об одинаковости значений «температурных» индексов α, γ, ν по обе стороны точки перехода. Действительно, если бы, например, γ было различным для $t>0$ и $t<0$, то из (148.14) следовало бы, что и индекс δ зависит от знака t. Между тем этот индекс относится к сильным полям h, удовлетворяющим лишь условию $h\gg h_t$, не зависящему от знака t, а потому и сам не может зависеть от этого знака (то же самое относится и к двум другим «полевым» индексам ε и μ). Из соотношений (148.13) и (148.16) следует затем независимость от знака t также и индексов α и ν.

Полученные результаты позволяют сделать некоторые заключения о термодинамических функциях системы при произвольном соотношении между t и h. Продемонстрируем это на

[1]) Отметим, что из (148.14)–(148.16) очевидным образом следуют равенства

$$\beta\delta\varepsilon=\alpha,\quad \beta\delta\mu=\nu,\quad \varepsilon\nu=\alpha\mu.$$

примере функции $\eta(t,h)$. Представим эту функцию в виде

$$\eta = h^{1/\delta} f\Big(\frac{t}{h^{1/\beta\delta}}, t\Big)$$

(при заданном P). Выбор первого аргумента функции f диктуется условием (148.12), разделяющим случаи слабых и сильных полей (причем, согласно (148.14), заменено $\beta+\gamma=\beta\delta$); этот аргумент пробегает все значения от малых до больших. Аргумент же t вблизи точки перехода всегда мал, и для получения главного члена в функции $\eta(t,h)$ надо положить его равным нулю. Таким образом, приходим к выражению

$$\eta(t,h) = h^{1/\delta} f\Big(\frac{t}{h^{1/\beta\delta}}\Big), \quad h>0, \tag{148.18}$$

где f — функция уже только одного аргумента $x = t/h^{1/\beta\delta}$. Выражение (148.18) написано для $h>0$; ввиду симметрии системы по отношению к одновременному изменению знака h и η, формула для $h<0$ получается из (148.18) просто заменой $h\to -h$, $\eta\to -\eta$.

В сильных полях ($x \ll 1$) должен получаться предельный закон (148.10); это значит, что

$$f(x) = \text{const} \quad \text{при} \quad x\to 0. \tag{148.19}$$

Более того, при $h\neq 0$ параметр порядка отличен от нуля как при $t>0$, так и при $t<0$, и точка $t=0$ физически ничем не замечательна; это значит, что функция $f(x)$ разлагается по целым степеням x.

В слабых полях при $t<0$ параметр порядка следует закону (148.5), а при $t>0$ должно быть $\eta=\chi h$ с χ из (148.8); из этих требований находим, что

$$f(x)\propto (-x)^{\beta} \quad \text{при} \quad x\to -\infty; \quad f(x)\propto x^{-\gamma} \quad \text{при} \quad x\to\infty. \tag{148.20}$$

Понятие слабого поля предполагает $t\neq 0$. При заданном отличном от нуля значении t нулевое значение поля не является особой точкой термодинамических функций. Поэтому функция $\eta(t,h)$ при $t\neq 0$ разложима по целым степеням переменной h (причем это разложение различно для $t>0$ и $t<0$). Естественная формулировка этого свойства, однако, требовала бы записи $\eta(t,h)$ не в виде (148.18), а в терминах функции переменной $h/t^{\beta\delta}$.

Аналогичные соображения можно применить и к корреляционной функции флуктуаций параметра порядка. Так, в отсутствие поля она зависит, помимо расстояния r, еще от

параметра t. Вблизи точки перехода, однако, корреляционная функция $G(r;t)$ может быть представлена в виде

$$G(r;t) = \frac{1}{r^{d-2+\zeta}} g(rt^{\nu}), \tag{148.21}$$

т. е. с помощью функции всего одной переменной $x = rt^{\nu}$. При $x \to 0$ эта функция стремится к постоянному пределу (в соответствии с определением (148.7)), а при $x \to \infty$ экспоненциально затухает, причем корреляционный радиус в зависимости от температуры следует закону (148.6).

З а д а ч а

Найти закон изменения с температурой при $t \to 0$ для производной $\partial C_v/\partial T$, если C_p стремится к бесконечности согласно (148.4) с $\alpha > 0$.

Р е ш е н и е. С большей точностью, чем в (148.1), (148.2), напишем при $t \to 0$

$$C_p = T_c \frac{dP_c}{dT} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + a,$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \frac{dP_c}{dT} + \frac{b}{T_c}\frac{dT_c}{dP},$$

где a, b — постоянные. Подставив эти выражения в (16.9), найдем

$$C_v \approx a - b - \frac{b^2}{C_p}.$$

Если C_p возрастает как $|t|^{-\alpha}$, то $\partial C_v/\partial T \propto |t|^{-(1-\alpha)}$. При $t = 0$ функция $C_v(t)$ имеет максимум в угловой точке с вертикальной касательной.

§ 149. Масштабная инвариантность

Соотношения (148.13)–(148.17) не связаны с какими-либо предположениями о характере флуктуационной картины вблизи точки перехода[1]). Дальнейшие заключения о критических индексах требуют уже определенных предположений на этот счет.

Заметим, что в теорию входят, вообще говоря, два характерных размера, определяющих пространственное распределение флуктуаций, — корреляционный радиус r_c и размер r_0 участка тела, в котором средняя квадратичная флуктуация параметра порядка сравнивается с его характерным равновесным значением[2]). Неравенство (146.14), обеспечивающее применимость теории Ландау, можно записать как $r_c \gg r_0$ (действительно,

[1]) Естественно поэтому, что все эти соотношения удовлетворяются и в теории Ландау.

[2]) Разумеется, речь идет о распределении лишь на расстояниях, больших по сравнению с атомными размерами.

согласно (146.13) и (146.11) имеем в объеме $V \sim r_0^3$: $\langle(\Delta\eta)^2\rangle \sim$ $\sim T_c/gr_0$ и, приравняв это величине $\eta^2 \sim \alpha|t|/b$, найдем $r_0 \sim$ $\sim T_c b/g\alpha|t|$; сравнение с r_c (146.12) приводит к условию (146.15)). При $t = 0$ r_0 растет быстрее, чем r_c, и на границе области Ландау они сравниваются. Основное предположение о флуктуационной области (определяемой неравенством, обратным (146.15)) состоит в том, что в ней вообще отсутствует какой-либо малый параметр в теории. В частности, должно оставаться везде $r_0 \sim r_c$, так что r_c оказывается единственным размером, характеризующим флуктуации. Это предположение называют гипотезой масштабной инвариантности (*L. Kadanoff*, 1966; *А. З. Паташинский, В. Л. Покровский*, 1966).

Для оценки флуктуаций в объеме $V \sim r_c^3$ можно пользоваться формулой (146.2) [1]). Подставив в условие

$$\frac{T_c\chi}{V} \sim \eta^2 \tag{149.1}$$

объем $V \sim r_c^d$ и выразив затем все величины χ, r_c, η через степени t согласно определениям критических индексов, получим равенство $\nu d - \gamma = 2\beta$ или, с учетом (148.13),

$$\nu d = 2 - \alpha. \tag{149.2}$$

Присоединив это соотношение к полученным в § 148, мы можем выразить все критические индексы уже всего через два независимых [2]).

Требование масштабной инвариантности позволяет получить единообразным образом все вообще соотношения между критическими индексами. Для этого прежде всего дадим более формальное определение этого требования.

Пусть масштаб всех пространственных расстояний меняется в одинаковое число раз: $\mathbf{r} \to \mathbf{r}/u$ с некоторым постоянным u. Тогда масштабная инвариантность состоит в утверждении, что можно так изменить масштабы измерения величин t, h, η, чтобы все соотношения теории остались неизменными. Другими словами, можно таким образом выбрать показатели Δ_t, Δ_h Δ_η (так называемые *масштабные размерности*) в преобразованиях

$$t \to tu^{\Delta_t}, \quad h \to hu^{\Delta_h}, \quad \eta \to \eta u^{\Delta_\eta} \quad \text{при} \quad \mathbf{r} \to \mathbf{r}/u, \tag{149.3}$$

чтобы из всех соотношений множители u выпали.

[1]) Напомним, что в таком виде (т. е выраженная через восприимчивость χ) эта формула имеет общий характер и не связана с предположениями теории Ландау (см. второе примеч. на с. 538).

[2]) В теории Ландау масштабной инвариантности нет (а потому несправедливо и равенство (149.2)).

Изменение пространственного масштаба должно, в частности, приводить к такому же изменению корреляционного радиуса флуктуаций ($r_c \to r_c/u$); тем самым будет обеспечена инвариантность асимптотического выражения корреляционной функции ($\sim \exp(-r/r_c)$). Согласно определениям (148.6) и (148.11) при $h = 0$ корреляционный радиус $r_c = \text{const} \cdot t^{-\nu}$, а при $t = 0$ $r_c = \text{const} \cdot h^{-\mu}$. Произведя преобразование (149.3) и потребовав, чтобы коэффициенты в этих выражениях остались неизменными, получим

$$\Delta_t = \frac{1}{\nu}, \quad \Delta_h = \frac{1}{\mu}. \tag{149.4}$$

Далее рассмотрим изменение термодинамического потенциала при бесконечно малом изменении поля h. Согласно (144.2) имеем

$$d\Phi = -V\eta\, dh$$

(при $t = \text{const}$ и, как всегда, $P = \text{const}$). При масштабном преобразовании объем $V \to V/u^d$, потребовав, чтобы выражение $d\Phi$ осталось прежним, т. е.

$$V_u^{-d} \cdot \eta u^{\Delta_\eta} \cdot dh u^{\Delta_\eta} = V\eta dh,$$

получим

$$\Delta_\eta = d - \Delta_h = d - \frac{1}{\mu}. \tag{149.5}$$

Таким образом, размерности Δ_t, Δ_h, Δ_η выражены через два критических индекса μ и ν. Требование масштабной инвариантности дальнейших соотношений приводит уже к выражению остальных критических индексов через эти два.

Потребуем инвариантности «уравнения состояния» системы, т. е. выражения параметра порядка через температуру и поле: $\eta = \eta(t, h)$. Это значит, что должно быть

$$\eta(tu^{\Delta_t}, hu^{\Delta_h}) = u^{\Delta_\eta}\eta(t, h).$$

Решение этого функционального уравнения имеет вид

$$\eta(t, h) = h^{\Delta_\eta/\Delta_h} f\left(\frac{t}{h^{\Delta_t/\Delta_h}}\right) h^{\mu d - 1} f\left(\frac{t}{h^{\mu/\nu}}\right). \tag{149.6}$$

Аналогичные соображения можно применить и к термодинамическому потенциалу $\Phi(t, h)$) (точнее — к его сингулярной части, которая и подразумевается ниже под Φ). Будучи аддитивной величиной, полный термодинамический потенциал тела пропорционален его объему. Поэтому требование его инвариантности при масштабном преобразовании записывается как

$$\frac{1}{u^d}\Phi(tu^{\Delta_t}, hu^{\Delta_h}) = \frac{1}{u^d}\Phi(tu^{1/\nu}, hu^{1/\mu}) = \Phi(t, h).$$

Отсюда

$$\Phi(t,h)=h^{d\mu}\varphi\Big(\frac{t}{h^{\mu/\nu}}\Big). \tag{149.7}$$

Функции f и φ в (149.6), (149.7), конечно, связаны друг с другом, поскольку $-\partial\Phi/\partial h=\eta V$. Выражения (149.6), (149.7) написаны здесь для $h>0$; ввиду симметрии эффективного гамильтониана по отношению к замене $h\to -h$, $\eta\to-\eta$, формулы для $h<0$ получаются из написанных этой же заменой [1]).

Произведем дальнейшие рассуждения на основании формулы (149.7). Как уже отмечалось в связи с (148.18), при заданном отличном от нуля h термодинамические функции не имеют особенности по t и потому должны быть разложимы по целым степеням этой переменной. Это значит, что при $h\neq 0$, $t\to 0$ функция $\varphi(x)$ в (149.7) разлагается в ряд по целым степеням малой переменной $x=t/h^{\mu/\nu}$. Первые члены этого разложения дают

$$\Phi(t,h)\approx h^{\mu d}\Big[1+c_1\frac{t}{h^{\mu/\nu}}+c_2\frac{t^2}{h^{2\mu/\nu}}+\ldots\Big], \tag{149.8}$$

где c_1, c_2 — постоянные коэффициенты. Потребовав теперь, чтобы параметр порядка и теплоемкость, вычисленные как

$$\eta=-\frac{1}{V}\frac{\partial\Phi}{\partial h},\quad C_p\approx -T_c\frac{\partial^2\Phi}{\partial t^2},$$

вели себя при $t\to 0$ по законам $\eta\approx h^{1/\delta}$ и $C_p\approx h^{-\varepsilon}$ (отвечающим случаю сильного поля), получим два соотношения между критическими индексами:

$$(\mu d-1)\delta=1,\quad \mu\Big(\frac{2}{\nu}-d\Big)=\varepsilon;$$

легко проверить, что они действительно следуют из уже известных нам соотношений, полученных ранее другим способом.

Пусть теперь t имеет отличное от нуля значение: тогда термодинамические величины не имеют особенности при прохождении нулевого значения переменной h, и потому функция $\Phi(t,h)$ разложима по целым степеням h. Это значит, что при $h\to 0$,

[1]) Напомним, однако, лишний раз, что в эффективном гамильтониане η фигурирует как переменная, по которой производится континуальное интегрирование в статистическом интеграле. В термодинамических же формулах под η подразумевается равновесное значение параметра порядка, которое дается производной $\partial\Phi/\partial h$ (или $\partial\Omega/\partial h$) от термодинамического потенциала, определенного по статистическому интегралу. Симметрия эффективного гамильтониана приводит, конечно, к аналогичной симметрии в термодинамических соотношениях.

$t \neq 0$ разложение функции $\varphi(x)$ по малой переменной $1/x = h^{\mu/\nu}/t$ должно иметь вид

$$\varphi(x) \infty x^{\nu t}[1 + c_1 x^{-\nu/\mu} + c_2 x^{-2\nu/\mu} + \ldots];$$

множитель $x^{\nu d}$ компенсирует нецелую степень $h^{d\mu}$, а переменная разложения $x^{-\nu/\mu} \infty h$. Разложение, однако, различно при $t > 0$ и при $t < 0$. При $t > 0$ потенциал $\Phi(t, h)$ содержит только четные степени h, поскольку производная $-\partial\Phi/\partial h = V\eta$ должна быть (в симметричной фазе) нечетной функцией h:

$$\Phi \infty t^{\nu d}\Big[1 + c_2 \frac{h^2}{t^{2\nu/\mu}} + \ldots\Big], \quad t > 0, \quad h \to 0. \tag{149.9}$$

При $h \to 0$ теплоемкость должна вести себя по закону $t^{-\alpha}$, а параметр порядка — по закону $\eta = \chi h \infty h t^{-\gamma}$ (отвечающим случаю слабого поля); легко убедиться, что получающиеся отсюда соотношения тоже эквивалентны уже известным. Если же температура $t < 0$, то разложение $\Phi(t, h)$ при $h \to 0$ содержит все целые степени h:

$$\Phi \infty (-t)^{\nu d}\Big[1 + c_1 \frac{h}{(-t)^{\nu/\mu}} + c_2 \frac{h^2}{(-t)^{2\nu/\mu}} + \ldots\Big], \quad t < 0, \quad h \to 0 \tag{149.10}$$

(с другими, конечно, коэффициентами c_1, c_2)[1]. Легко проверить, что для параметра спонтанного (не зависящего от h) порядка получается требуемый закон $(-t)^{\beta}$.

О преобразовании корреляционного радиуса шла речь выше. Осталось рассмотреть корреляционную функцию флуктуаций параметра η при $t \to 0$ и потребовать масштабной инвариантности выражения

$$G(r) = \text{const} \cdot r^{-(d-2+\zeta)} \quad (t = 0).$$

При этом следует считать, что флуктуирующие величины $\eta(\mathbf{r})$ в разных точках пространства преобразуются независимо таким же образом, как и среднее значение η[2]. Тогда корреляционная

[1]) Если (149.10) относится, скажем, к полям $h > 0$, то формула для $h < 0$ получается из нее заменой $h \to -h$. Напомним (см. §144), что при $t < 0$ состояния в полях различного знака относятся к физически тождественным «фазам», отличающимся знаком параметра порядка (как спонтанного, так и индуцированного полем); при $h \to 0$ эти две фазы находятся в равновесии друг с другом.

[2]) При этом существенно, что речь идет о расстояниях r, хотя и малых по сравнению с корреляционным радиусом, но все же больших по сравнению с межатомными расстояниями.

функция преобразуется как $G \to Gu^{2\Delta_\eta}$, и мы получим условие

$$d + 2 - 2/\mu = \zeta. \tag{149.11}$$

И это равенство является следствием уже известных.

Остановимся в заключение на числовых значениях критических показателей. Экспериментальные данные и результаты численных расчетов свидетельствуют о том, что (в трехмерном случае) индексы α и ζ довольно малы: $\alpha \sim 0{,}1$, $\zeta \sim 0{,}05$. В первой строке приведенной схемы даны значения остальных индексов,

	α	β	γ	δ	ε	μ	ν	ζ
	0	1/3	4/3	5	0	2/5	2/3	0
$n=1$	0,110	0,325	1,240	4,82	0,070	0,402	0,630	0,031
$n=2$	−0,07	0,346	1,315	4,80	−0,004	0,403	0,669	0,033
$n=3$	−0,115	0,364	1,387	4,80	−0,066	0,403	0,705	0,033

(149.12)

получающиеся, если положить $\alpha = \zeta = 0$ ($d = 3$). В остальных строках приведены значения, получающиеся если принять для α и ζ их оценку по упомянутому в § 147 методу Вильсона для различного числа n компонент параметра порядка[1]). (Считая, что эффективный гамильтониан зависит только от суммы квадратов компонент $\eta^2 = \eta_1^2 + \eta_2^2 + \ldots$).

§ 150. Изолированные и критические точки непрерывного перехода

Разделяя фазы разной симметрии, кривая (на диаграмме P, T) фазовых переходов второго рода не может, конечно, просто окончиться в некоторой точке. Она может, однако, перейти в кривую фазовых переходов первого рода. Точку, в которой одна кривая переходит в другую, можно назвать *критической точкой переходов второго рода*; она в известном смысле аналогична обычной критической точке (точка K на рис. 66; на этом и следующих рисунках в этом параграфе сплошные и штриховые линии изображают кривые точек фазовых переходов соответственно первого и второго родов)[2]).

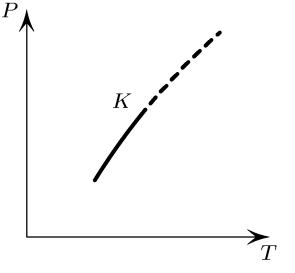


Рис. 66

В рамках теории Ландау свойства вещества вблизи такой точки могут быть исследованы тем же

[1]) Значения индексов α и ζ, взяты из работы *Le Guillou J. C., Zinn-Justin J.*//Phys. Rev.— 1980.—V. B21.—P. 3976.

[2]) В литературе такую точку называют также *трикритической*.

развитым в § 143 методом разложения по степеням параметра порядка (*Л. Д. Ландау*, 1935).

В разложении (143.3) критическая точка определяется обращением в нуль обоих коэффициентов $A(P,T)$ и $B(P,T)$ (до тех пор, пока $=0$, $B>0$, мы имеем дело с переходом второго рода, так что кривая этих переходов заканчивается лишь там, где B изменит знак). Для устойчивости состояния тела в самой критической точке необходимо тождественное исчезновение члена пятого порядка и положительность члена шестого порядка. Таким образом, исходим из разложения

$$\Phi(P,T,\eta)=\Phi_0(P,T)+A(P,T)\eta^2+B(P,T)\eta^4+D(P,T)\eta^6, \quad (150.1)$$

причем в критической точке $A_{\text{кр}}=0$, $B_{\text{кр}}=0$, $D_{\text{кр}}>0$.

В несимметричной фазе минимизация термодинамического потенциала дает

$$\eta^2=(3D)^{-1}[-B+\sqrt{B^2-3AD}]. \quad (150.2)$$

Для энтропии $S=-\partial\Phi/\partial T$ этой фазы имеем, опуская члены высших степеней по η: $S=S_0-a\eta^2$, где $a=\partial A/\partial T$. Дифференцируя еще раз, находим теплоемкость

$$C_p=\frac{Ta^2}{2\sqrt{B^2-3AD}}, \quad (150.3)$$

где выписан лишь член, в котором знаменатель обращается в критической точке в нуль.

Введем температуру $T_0=T_0(P)$, для которой $B^2-3AD=0$; очевидно, что при $P=P_{\text{кр}}$, T_0 совпадает с $T_{\text{кр}}$. Первый член разложения B^2-3AD по степеням $T-T_0$:

$$B^2-3AD=-3a_0D_0(T-T_0). \quad (150.4)$$

Вблизи критической точки разность $T_c(P)-T_0(P)$ является малой величиной второго порядка; действительно, при $T=T_c(P)$ имеем $A=0$, и потому разность

$$T_c(P)-T_0(P)=-\frac{B^2}{3a_0D_0}, \quad (150.5)$$

т. е. стремится при $P\to P_{\text{кр}}$ к нулю как B^2.

Подставив (150.4) в (150.3), находим

$$C_p=\left(\frac{T^2a^3}{12D}\right)_{\text{кр}}^{1/2}\frac{1}{\sqrt{T_0-T}} \quad (150.6)$$

(с той же точностью коэффициент в этой формуле может быть взят при $T_{\text{кр}}$ вместо T_0). Таким образом, теплоемкость несимметричной фазы возрастает при приближении к критической точке как $(T_0-T)^{1/2}$.

Для состояний на самой кривой переходов второго рода, полагая в (150.3) $A = 0$ (или подставляя (150.5) в (150.6)), получим

$$C_p^{(\mathrm{II})} = \frac{T_{\mathrm{кр}} a_{\mathrm{кр}}^2}{2B}. \tag{150.7}$$

Обращаясь в нуль в критической точке, в ее окрестности величина B пропорциональна $T - T_{\mathrm{кр}}$ (или $P - P_{\mathrm{кр}}$).

Определим теперь теплоемкость несимметричной фазы на линии переходов первого рода, но снова вблизи критической точки. В точках этой линии находятся в равновесии друг с другом две различные фазы — симметричная и несимметричная. Значение параметра η во второй из них определяется условием равновесия $\Phi(\eta) = \Phi_0$, причем одновременно должно быть $\partial\Phi/\partial\eta = 0$. Подстановка Φ из (150.1) приводит к уравнениям

$$A + B\eta^2 + D\eta^4 = 0, \quad A + 2B\eta^2 + 3D\eta^4 = 0,$$

откуда

$$\eta^2 = -\frac{B}{2D}, \tag{150.8}$$

а подстановка этого значения снова в уравнение $\Phi(\eta) = \Phi_0$ дает

$$4AD = B^2. \tag{150.9}$$

Это — уравнение линии переходов первого рода.

Теплоемкость несимметричной фазы на этой линии получается просто подстановкой (150.9) в (150.3):

$$C_p^{(\mathrm{I})} = \frac{T_{\mathrm{кр}}^2 a_{\mathrm{кр}}^2}{|B|}. \tag{150.10}$$

Сравнение с (150.7) показывает, что теплоемкость на линии переходов первого рода вдвое больше теплоемкости на линии переходов второго рода при том же расстоянии от критической точки. Теплота перехода из несимметричной в симметричную фазу:

$$q = T_{\mathrm{кр}}(S_0 - S) = \left(\frac{aT}{2D}\right)_{\mathrm{кр}} |B|. \tag{150.11}$$

Покажем еще, что кривая переходов первого рода смыкается в критической точке с кривой переходов второго рода без излома. На первой кривой производная dT/dP определяется условием

$$2D\, dA + 2A\, dD - B\, dB = 0,$$

получающимся дифференцированием уравнения (150.9). Уравнение же кривой переходов второго рода: $A = 0$, так что dT/dP определяется условием $dA = 0$. Но в критической точке $A = 0$, $B = 0$ и оба условия совпадают, так что dT/dP не имеет скачка.

Аналогичным образом можно убедиться в том, что вторая производная d^2T/dP^2 испытывает скачок.

При приближении к критической точке вдоль линии $P = P_{\text{кр}}$ теплоемкость C_p меняется, согласно (150.6), по закону $|t|^{-1/2}$, т. е. индекс $\alpha = 1/2$. (Такой же предельный закон справедлив и при приближении вдоль всех других радиальных направлений в плоскости PT, за исключением направления самой линии переходов второго рода — линии $A = 0$; роль t играет при этом расстояние до точки K.) Параметр порядка в несимметричной фазе меняется по закону $\eta \approx (-A/3D)^{1/4} \propto |t|^{1/4}$, т. е. индекс $\beta = 1/4$. Индекс ν, определяющий поведение корреляционного радиуса, имеет то же значение, $\nu = 1/2$, что и для всех точек перехода второго рода в теории Ландау. В том приближении, в котором выведена формула (146.8), обращение B в нуль не отражается на результате. Для остальных индексов из (148.13)–(148.17) получаются значения $\gamma = 1$, $\delta = 5$, $\varepsilon = \mu = 2/5$, $\zeta = 0$. Мы знаем уже, что теория Ландау, на которой основаны изложенные здесь выводы, неприменима вблизи линии переходов второго рода. Интересно, однако, что условия применимости этой теории улучшаются по мере приближения к критической точке, что видно уже из неравенства (146.15), в правую часть которого входит как раз B. Разумеется, обращение B в нуль не означает, что флуктуационные поправки отсутствуют в критической точке вовсе. Но указанные выше значения индексов уже удовлетворяют соотношению масштабной инвариантности (149.2). Естественно поэтому, что результаты флуктуационной теории отличаются от результатов теории Ландау лишь степенями логарифма расстояния до критической точки. Напомним, что логарифмические множители не улавливаются значениями индексов.

Далее остановимся (снова в рамках теории Ландау) на некоторых свойствах точек пересечения линий фазовых переходов первого и второго рода.

Симметрия несимметричной фазы при фазовом переходе второго рода определяется (как было показано в § 145) минимизацией членов четвертого порядка в разложении Ф как функций коэффициентов $\gamma_i = \eta_i/\eta$. Но эти члены зависят также и от P и T, и поэтому может оказаться, что на разных участках линии переходов несимметричная фаза имеет различную симметрию. В простейшем случае такого рода мы имеем дело с пересечением линии переходов второго рода (кривая AC на рис. 67) с линией переходов первого рода (линия BD). Область I — симметричная фаза, а группы симметрии фаз II и III — подгруппы группы симметрии фазы I. Они, однако, вообще говоря, не являются

подгруппами друг друга, и потому разделяющая эти фазы кривая BD — линия переходов первого рода. В точке B все три фазы тождественны [1]).

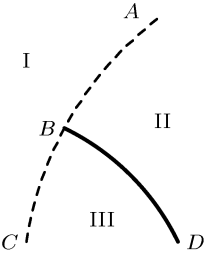


Рис. 67

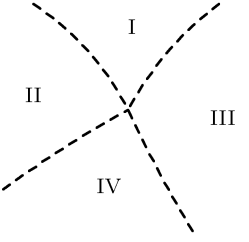


Рис. 68

На рис. 68 показан возможный тип пересечения нескольких линий переходов второго рода. Если I — наиболее симметричная фаза, то группы симметрии фаз II и III являются подгруппами группы симметрии фазы I, группа же симметрии фазы IV — подгруппа одновременно групп симметрии фаз II и III [2]). Наконец, осталось рассмотреть случай, когда члены третьего порядка в разложении термодинамического потенциала не обращаются в нуль тождественно. В этом случае условие существования точки непрерывного фазового перехода требует обращения в нуль наряду с коэффициентом $A(P,T)$ также и коэффициентов $C_\alpha(P,T)$ при инвариантах третьего порядка в разложении (145.6). Очевидно, что это возможно, только если имеется всего один инвариант третьего порядка; в противном случае мы получили бы более двух уравнений для двух неизвестных P и T. При наличии всего одного инварианта третьего порядка два уравнения $A(P,T)=0$ и $C(P,T)=0$ определяют соответствующие пары значений P, T, т. е. точки непрерывного фазового перехода являются изолированными.

Будучи изолированными, эти точки должны лежать определенным образом на пересечении кривых (в плоскости PT) фазовых переходов первого рода. Мы не станем производить здесь подробное исследование, ограничившись лишь указанием результатов [3]).

[1]) Флуктуационные поправки могут, вероятно, привести к возникновению в точке B особенности — угловой точки линии AB и CB.

[2]) Точку пересечения типа рис. 67 называют в литературе *бикритической*, а типа рис. 68 — *тетракритической*. В случае, если одна из несимметричных фаз является несоизмеримой, бикритическую точку называют *точкой Лифшица*. (См. задачу к этому параграфу.) — *Примеч. ред.*

[3]) См.: *Ландау Л. Д.*//ЖЭТФ.— 1937.— Т. 7.— С. 19 (Собрание трудов.— Т. 1, статья 28.— М.: Наука, 1969.)

Наиболее простой тип изображен на рис. 69 *а*. Фаза I обладает более высокой симметрией, а фазы II и III — более низкой;

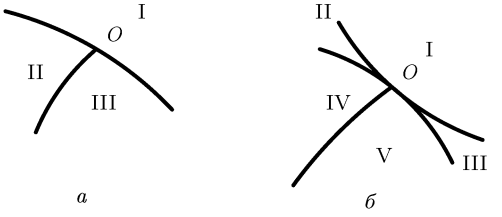


Рис. 69

при этом симметрии фаз II и III одинаковы, и эти фазы отличаются лишь знаком η. В точке непрерывного перехода (O на рисунке) все три фазы становятся тождественными.

В более сложных случаях в точке непрерывного перехода касаются две (как на рис. 69 *б*) или более кривых фазовых переходов первого рода. Фаза I — наиболее симметричная, остальные — менее симметричны, причем симметрии фаз II и III (и фаз IV и V) одинаковы, и эти фазы отличаются лишь знаком η.

З а д а ч а

Исследовать фазовую диаграмму вблизи точки Лифшица, считая, что параметр порядка однокомпонентный и зависит только от координаты x (*A. Michelson,* 1977).

Р е ш е н и е. Точка Лифшица, в которой соизмеримая фаза теряет устойчивость на линии перехода, соответствует обращению в нуль коэффициента при $(d\eta/dx)^2$ в термодинамическом потенциале, поэтому нужно учесть член порядка $(d^2\eta/dx^2)$:

$$\Phi_{\text{п}} = \int \left[\Phi_0 + A\eta^2 + B\eta^4 + g\left(\frac{d\eta}{dx}\right)^2 + \frac{f}{2}\left(\frac{d^2\eta}{dx^2}\right)^2\right] dV. \qquad (1)$$

В области $g > 0$ устойчиво состояние с постоянным η, т. е. соизмеримая фаза. Соответственно

$$g > 0, \qquad A > 0, \qquad \eta = 0 \quad \text{(фаза I)},$$
$$g > 0, \qquad A < 0, \qquad \eta = (-A/2B)^{1/2} \quad \text{(фаза II)}.$$

Уравнение $A(P,T) = 0$ при $g > 0$ определяет линию перехода второго рода между симметричной фазой I и соизмеримой фазой II. Точка же Лифшица определяется одновременным обращением в нуль A и g:

$$A(P_L, T_L) = 0, \qquad g(P_L, T_L) = 0.$$

Вблизи этой точки A и g являются линейными функциями $P - P_L$ и $T - T_L$. В области $g < 0$ переход происходит в несоизмеримую фазу с η, зависящим от x. Вблизи точки Лифшица эту зависимость можно считать чисто синусоидальной:

$$\eta(x) = \eta_0 \cos qx.$$

Подставляя в (1) и учитывая, что $\overline{\cos^2 qx} = 1/2$, $\overline{\cos^4 qx} = 3/8$, находим для термодинамического потенциала, отнесенного к единице объема:

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2}\,\widetilde{A}(q)\eta_0^2 + \frac{3}{8}\,B\eta_0^4, \qquad (2)$$

где $\widetilde{A}(q) = A + gq^2 + (f/2)q^4$. Если $g < 0$, функция $\widetilde{A}(q)$ имеет минимум при $q = q_0 \equiv (-g/f)^{1/2}$. Величина q_0 и есть волновой вектор «модуляции». Ее длина волны $2\pi/q_0$ обращается в бесконечность обратно пропорционально квадратному корню из расстояния до точки Лифшица. Минимальное значение $\widetilde{A}(q_0) = A - g^2/2f$. Уравнение

$$\widetilde{A}(q_0) = A - \frac{g^2}{2f} = 0$$

определяет линию перехода второго рода из симметричной фазы I в несоизмеримую III. Минимизируя (2) по η_0, находим амплитуду модуляции $\eta_0^2 = (2/3)(-\widetilde{A}/B)$ и значение потенциала $\Phi_{III} = \Phi_0 - (1/3)(\widetilde{A}^2/B)$. Приравнивая Φ_{III} потенциалу соизмеримой фазы $\Phi_{II} = \Phi_0 - (1/4)(A^2/B)$, находим уравнение линии перехода первого рода между фазами II и III:

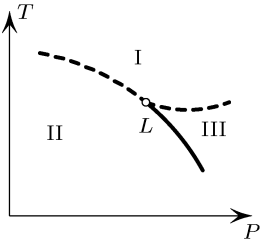


Рис. 70

$$A = \frac{1}{\sqrt{6}-2}\,\frac{g^2}{f}.$$

Полученная фазовая диаграмма схематически показана на рис. 70.

§ 151. Фазовый переход второго рода в двумерной решетке

Невозможность теоретического определения критических индексов в общем виде придает особый интерес рассмотрению простой модели, допускающей точное аналитическое решение задачи о фазовом переходе второго рода. Это — определенная модель двумерной решетки, для которой задача о фазовом переходе была впервые решена Онсагером (*L. Onsager*, 1944) [1]).

Рассматриваемая модель представляет собой плоскую квадратную решетку, состоящую из N узлов, в каждом из которых находится «диполь» с осью, перпендикулярной к плоскости решетки. Диполь может иметь две противоположные ориентации, так что общее число возможных конфигураций диполей в решетке равно 2^N [2]). Для описания различных конфигураций поступим следующим образом. С каждым узлом решетки (с целочисленными координатами k, l) свяжем переменную σ_{kl},

[1]) Первоначальный метод, примененный Онсагером, был чрезвычайно сложен. В дальнейшем рядом авторов решение задачи было упрощено. Излагаемый ниже метод (частично использующий некоторые идеи метода Каца и Уорда (*M. Kac, J. C. Ward*, 1952)) принадлежит Н. В. Вдовиченко (1964).

[2]) Эта модель известна в литературе как модель Изинга; фактически она была впервые введена Ленцем (*W. Lenz*, 1920), а для одномерного случая (в котором фазовый переход отсутствует) исследована Изингом (*E. Ising*, 1925).

принимающую два значения ± 1, соответствующие двум возможным ориентациям диполя. Если ограничиться только учетом взаимодействия между соседними диполями, то энергия конфигурации может быть записана в виде

$$E(\sigma) = -J \sum_{k,l=1}^{L} (\sigma_{kl}\sigma_{kl+1} + \sigma_{kl}\sigma_{k+1l}) \tag{151.1}$$

(L — число узлов в ребре решетки[1]), которую представляем себе в виде большого квадрата; $N = L^2$). Параметр J определяет энергию взаимодействия пары соседних диполей, равную $-J$ и $+J$ соответственно для одинаковых и противоположных ориентаций диполей. Будем полагать, что $J > 0$. Тогда наименьшей энергией обладает «полностью поляризованная» (упорядоченная) конфигурация, в которой все диполи ориентированы в одну сторону. Эта конфигурация осуществляться при абсолютном нуле, а с увеличением температуры степень упорядоченности убывает, обращаясь в нуль в точке перехода, когда обе ориентации каждого диполя становятся равновероятными.

Определение термодинамических величин требует вычисления статистической суммы

$$Z = \sum_{(\sigma)} e^{-E(\sigma)/T} = \sum_{(\sigma)} \exp\Big[\theta \sum_{k,l} (\sigma_{kl}\sigma_{kl+1} + \sigma_{kl}\sigma_{k+1l})\Big], \tag{151.2}$$

взятой по всем 2^N возможным конфигурациям (мы обозначили $\theta = J/T$). Заметим, что

$$\exp(\theta\sigma_{kl}\sigma_{k'l'}) = \operatorname{ch}\theta + \sigma_{kl}\sigma_{k'l'} \operatorname{sh}\theta = \operatorname{ch}\theta(1 + \sigma_{kl}\sigma_{k'l'} \operatorname{th}\theta),$$

в чем легко убедиться, разложив обе части равенства по степеням θ и учитывая, что все $\sigma_{kl}^2 = 1$. Поэтому выражение (151.2) можно переписать в виде

$$Z = (1 - x^2)^{-N} S, \tag{151.3}$$

где

$$S = \sum_{(\sigma)} \prod_{k,l=1}^{L} (1 + x\sigma_{kl}\sigma_{kl+1})(1 + x\sigma_{kl}\sigma_{k+1l}) \tag{151.4}$$

и введено обозначение $x = \operatorname{th}\theta$.

[1]) Число L предполагается, разумеется, макроскопически большим, и везде в дальнейшем краевыми эффектами (связанными с особыми свойствами узлов вблизи краев решетки) пренебрегается.

Под знаком суммы в (151.4) стоит полином по переменным x и σ_{kl}. Поскольку каждый узел (k,l) связан с четырьмя соседями, то каждое σ_{kl} может встретиться в полиноме в степенях от нулевой до четвертой. После суммирования по всем $\sigma_{kl}=\pm1$ члены, содержащие нечетные степени σ_{kl}, обратятся в нуль, так что ненулевой вклад дадут только члены, содержащие σ_{kl} в степенях 0, 2 и 4. Поскольку $\sigma_{kl}^0=\sigma_{kl}^2=\sigma_{kl}^4=1$, то каждый член полинома, содержащий все переменные σ_{kl} в четных степенях, даст вклад в сумму, пропорциональный полному числу конфигураций 2^N.

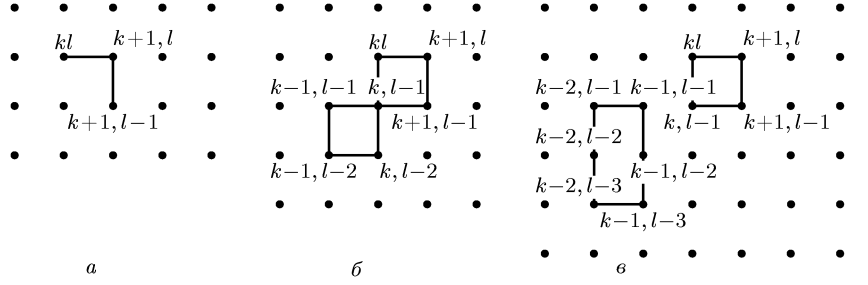


Рис. 71

Каждому члену полинома можно однозначно поставить в соответствие совокупность линий («связей»), соединяющих некоторые пары соседних узлов решетки. Так, изображенным на рис. 71 графикам соответствуют члены полинома:

а) $x^2\sigma_{kl}\sigma_{k+1,l}^2\sigma_{k+1,l-1}$,

б) $x^8\sigma_{kl}^2\sigma_{k+1,l}^2\sigma_{k+1,l-1}^2\sigma_{k,l-1}^4\sigma_{k,l-2}^2\sigma_{k-1,l-1}^2\sigma_{k-1,l-2}^2$,

в) $x^{10}\sigma_{kl}^2\sigma_{k+1,l}^2\sigma_{k+1,l-1}^2\sigma_{k,l-1}^2\sigma_{k-2,l-1}^2\sigma_{k-1,l-1}^2\sigma_{k-1,l-2}^2\sigma_{k-1,l-3}^2\times$
$\times\sigma_{k-2,l-3}^2\sigma_{k-2,l-2}^2$.

Каждой линии графика сопоставляется множитель x, а каждому ее концу — множитель σ_{kl}.

Тот факт, что отличный от нуля вклад в статистическую сумму дают лишь члены полинома, содержащие все σ_{kl} в четных степенях, геометрически означает, что в каждом узле графика должны оканчиваться либо две, либо четыре связи. Другими словами, суммирование ведется только по замкнутым графикам, причем допускается самопересечение в узлах (как в узле $(k,l-1)$ на рис. 71 *б*).

Таким образом, сумма S может быть представлена в следующем виде:

$$S=2^N\sum_r x^r g_r, \tag{151.5}$$

где g_r — число замкнутых графиков, составленных из (четного) числа r связей; при этом всякий многосвязный график (например, график рис. 71 *в*) считается за один.

Дальнейший расчет состоит из двух этапов: 1) сумма по графикам указанного вида преобразуется в сумму по всем возможным замкнутым петлям, 2) получающаяся сумма вычисляется путем сведения к задаче о «случайных блужданиях» точки по решетке.

Будем рассматривать каждый график как совокупность одной или нескольких замкнутых петель. Для графиков без самопересечений такое представление самоочевидно; так, график рис. 71 *в* есть совокупность двух петель. Для графиков же с самопересечениями такое разбиение неоднозначно; одна и та же фигура может состоять из различного числа петель в зависимости от способа ее построения. Это иллюстрируется рис. 72, показывающим три способа представления графика рис. 71 *б* в виде одной или двух петель без самопересечений или в виде одной петли с самопересечением. Аналогичным образом может быть пройдено тремя способами каждое пересечение и на более сложных графиках.

Легко видеть, что сумму (151.5) можно распространить по всем возможным совокупностям петель, если при подсчете чисел графиков g_r каждый из них брать со знаком $(-1)^n$, где n — полное число самопересечений в петлях данной совокупности. Действительно, при таком подсчете все лишние члены суммы автоматически выпадают. Так, три графика рис. 72 войдут соответственно со знаком $+$, $+$, $-$, так что два из них взаимно сократятся и останется, как и следовало, всего однократный вклад

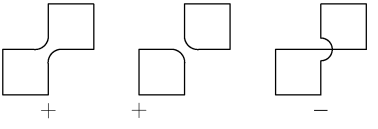


Рис. 72

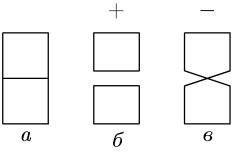


Рис. 73

в сумму. В новой сумме будут фигурировать также графики с «повторяющимися связями», простейший пример которых изображен на рис. 73 *а*. Эти графики относятся к числу недопустимых (в некоторых узлах сходится нечетное число связей — три), но, как и следовало, из суммы они фактически выпадают: при построении соответствующих такому графику петель каждая общая связь может быть пройдена двумя способами — без пересечения (как на рис. 73 *б*) или с самопересечением (рис. 73 *а*),

причем получающиеся совокупности петель войдут в сумму с противоположными знаками и взаимно сократятся. Далее можно избавиться от необходимости учитывать в явном виде число пересечений, если воспользоваться известным геометрическим фактом: полный угол поворота касательной при обходе плоской замкнутой петли равен $2\pi(l+1)$, где l — целое (положительное или отрицательное) число, четность которого совпадает с четностью числа ν самопересечений петли. Поэтому если каждому узлу в петле (с углом поворота в нем $\varphi = 0, \pm\pi/2$) сопоставить множитель $e^{i\varphi/2}$, то после обхода всей петли произведение этих множителей даст $(-1)^{\nu+1}$. Для совокупности же нескольких (s) петель мы получим в результате множитель $(-1)^{n+s}$, где $n = \sum \nu$.

Таким образом, можно не учитывать число пересечений, если брать каждый узел в петле с весом $e^{i\varphi/2}$ и для всего графика (совокупность петель) ввести еще множитель $(-1)^s$ (для погашения такого же множителя в $(-1)^{n+s}$).

Обозначим через f_r сумму по всем одиночным петлям длины r (т. е. состоящим из r связей), причем каждая петля входит с множителем $e^{i\varphi/2}$ на каждый узел в ней. Тогда сумма по всем парам петель с общим числом связей r будет равна

$$\frac{1}{2!}\sum_{r_1+r_2=r} f_{r_1} f_{r_2}$$

(множитель $1/2!$ учитывает, что при перестановке индексов r_1, r_2 получается одна и та же пара петель), и аналогично для троек и т. д. петель. Таким образом, сумма S принимает вид

$$S = \sum_{s=0}^{\infty}(-1)^s \frac{1}{s!} \sum_{r_1 r_2 = 1}^{\infty} \ldots x^{r_1+\cdots+r_s} f_{r_1} \ldots f_{r_s}.$$

Поскольку в S входят совокупности петель с любой общей длиной $r_1 + r_2 + \ldots$, то во внутренней сумме числа $r_1, r_2 \ldots$ пробегают независимо все значения от 1 до ∞ [1]). Поэтому

$$\sum_{r_1,\ldots,r_s} x^{r_1+\ldots+r_s} f_{r_1} \ldots f_{r_s} = \Big(\sum_{r=1}^{\infty} x^r f_r\Big)^s$$

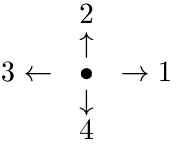
[1]) Петли с числом узлов больше N все равно не дают вклада в сумму, так как непременно содержат повторяющиеся связи.

и S приводится к виду

$$S = \exp\Big(-\sum_{r=1}^{\infty} x^r f_r\Big). \tag{151.6}$$

На этом заканчивается первый этап вычисления.

Для дальнейшего удобно связать с каждым узлом решетки четыре возможных направления выхода из нее, перенумеровав их специальным индексом $\nu = 1, 2, 3, 4$, скажем по правилу



Введем вспомогательную величину $W_r(k, l, \nu)$ — сумму по всем возможным переходам с длиной r из некоторого заданного исходного узла k_0, l_0, ν_0 в узел k, l, ν (каждая связь входит, как везде, с множителем $e^{i\varphi/2}$, где φ — изменение направления при переходе к следующей связи); при этом последний шаг, приводящий в узел k, l, ν, не должен происходить со стороны, в которую направлена стрелка ν[1]). При таком определении $W_r(k_0, l_0, \nu_0)$ есть сумма по всем петлям, выходящим из точки k_0, l_0 в направлении ν_0 и возвращающимся в эту же точку. Очевидно, что

$$f_r = \frac{1}{2r} \sum_{k_0 l_0 \nu_0} W_r(k_0, l_0, \nu_0). \tag{151.7}$$

Действительно, справа и слева стоит сумма по всем одиночным петлям, но в $\sum W_r$ каждая петля входит $2r$ раз, поскольку она может проходиться в двух противоположных направлениях и относиться к каждому из своих r узлов в качестве исходного[2]). Подставляя (151.7) в (151.6), находим

$$S = \exp\Big[-\sum_{r=1}^{\infty} \sum_{k_0, l_0, \nu_0} \frac{x^r}{2r} W_r(k_0, l_0, \nu_0)\Big]. \tag{151.8}$$

[1]) Фактически $W_r(k, l, \nu)$ зависят, конечно, лишь, от разностей $k - k_0$, $l - l_0$.

[2]) В изложенном выводе формулы (151.8) имеется существенный пробел. Дело в том, что произведенный подсчет числа петель в сумме (151.6) справедлив не для любых петель. (Например, пара из двух тождественных петель входит в сумму не два, а один раз.) Аналогично, не для всех петель справедливо утверждение, что каждая входит $2r$ раз в (151.7). Возникающие «аномальные» члены сокращаются, однако, в окончательном выражении (151.8). Полное доказательство см.: *Sherman S.*//Journ. Math. Phys.— 1962.— V. 1. — P. 202; P. 1213. — *Примеч. ред.*

Из определения $W_r(k,l,\nu)$ вытекают следующие рекуррентные соотношения:

$$\begin{aligned}
W_{r+1}(k,l,1) &= W_r(k-1,l,1) + e^{-\frac{i\pi}{4}} W_r(k,l-1,2) + 0 + \\
&\qquad + e^{\frac{i\pi}{4}} W_r(k,l+1,4), \\
W_{r+1}(k,l,2) &= e^{\frac{i\pi}{4}} W_r(k-1,l,1) + W_r(k,l-1,2) + \\
&\qquad + e^{-\frac{i\pi}{4}} W_r(k+1,l,3) + 0, \qquad (151.9) \\
W_{r+1}(k,l,3) &= 0 + e^{\frac{i\pi}{4}} W_r(k,l-1,2) + W_r(k+1,l,3) + \\
&\qquad + e^{-\frac{i\pi}{4}} W_r(k,l+1,4), \\
W_{r+1}(k,l,4) &= e^{-\frac{i\pi}{4}} W_r(k-1,l,1) + 0 + \\
&\qquad + e^{\frac{i\pi}{4}} W_r(k+1,l,3) + W_r(k,l+1,4).
\end{aligned}$$

Способ составления этих соотношений очевиден; так, в точку k, l, 1 можно попасть, сделав последний $(r+1)$-й шаг слева, снизу или сверху, но не справа; коэффициенты при W_r возникают от множителей $e^{i\varphi/2}$.

Обозначим через Λ матрицу коэффициентов системы уравнений (151.9) (со всеми k, l), написанных в виде

$$W_{r+1}(k,l,\nu) = \sum_{k',l',\nu'} \Lambda(kl\nu|k'l'\nu') W_r(k',l',\nu').$$

Способ составления этих уравнений позволяет сопоставить этой матрице наглядный образ точки, «блуждающей» шаг за шагом по решетке с «вероятностью перехода» за один шаг из одного узла в другой, равной соответствующему элементу матрицы Λ; фактически ее элементы отличны от нуля лишь для изменения k или l на 0 или ± 1, т. е. за каждый шаг точка проходит лишь одну связь. Очевидно, что «вероятность перехода» длины r будет определяться матрицей Λ^r. В частности, диагональные компоненты этой матрицы дают «вероятность» возвращения точки в исходный узел после прохождения петли длины r, т. е. совпадают с $W_r(k_0,l_0,\nu_0)$. Поэтому

$$\operatorname{Sp} \Lambda^r = \sum_{k_0 l_0 \nu_0} W_r(k_0,l_0,\nu_0).$$

Сравнивая с (151.7), находим

$$f_r = \frac{1}{2r}\operatorname{Sp}\Lambda^r = \frac{1}{2r}\sum_i \lambda_i^r,$$

где λ_i — собственные значения матрицы Λ. Подставив это выражение в (151.8) и меняя порядок суммирования по i и по r, получим

$$S = \exp\Big(-\frac{1}{2}\sum_i\sum_{r=1}^{\infty}\frac{1}{r}x^r\lambda_i^r\Big) = \exp\Big[\frac{1}{2}\sum_i \ln(1-x\lambda_i)\Big] = \\ = \prod_i \sqrt{1-x\lambda_i}. \quad (151.10)$$

Матрица Λ легко диагонализуется относительно индексов k, l путем перехода к другому представлению с помощью преобразования Фурье:

$$W_r(p,q,\nu) = \sum_{k,l=0}^{L}\exp\Big[-\frac{2\pi i}{L}(pk+ql)\Big]W_r(k,l,\nu).$$

После перехода в обеих частях уравнений (151.9) к компонентам Фурье каждое из них будет содержать $W_r(p,q,\nu)$ лишь с одинаковыми индексами p,q, т. е. матрица Λ диагональна по p, q. Для заданных p, q ее элементы равны

$$\Lambda(pq\nu|pq\nu') = \begin{pmatrix} \varepsilon^{-p} & \alpha^{-1}\varepsilon^{-q} & 0 & \alpha\varepsilon^{q} \\ \alpha\varepsilon^{-p} & \varepsilon^{-q} & \alpha^{-1}\varepsilon^{p} & 0 \\ 0 & \alpha\varepsilon^{-q} & \varepsilon^{p} & \alpha^{-1}\varepsilon^{q} \\ \alpha^{-1}\varepsilon^{-p} & 0 & \alpha\varepsilon^{p} & \varepsilon^{q} \end{pmatrix},$$

где

$$\alpha = e^{i\pi/4}, \quad \varepsilon = e^{2\pi i/L}.$$

Для заданных p, q простое вычисление дает

$$\prod_{i=1}^{4}(1-x\lambda_i) = \operatorname{Det}(\delta_{\nu\nu'} - x\Lambda_{\nu\nu'}) = \\ = (1+x^2)^2 - 2x(1-x^2)\Big(\cos\frac{2\pi p}{L} + \cos\frac{2\pi q}{L}\Big).$$

Отсюда, согласно (151.3) и (151.10), находим окончательно статистическую сумму:

$$Z = 2^N (1-x^2)^{-N} \times$$
$$\times \prod_{p,q=0}^{L} \left[(1+x^2)^2 - 2x(1-x^2)\left(\cos\frac{2\pi p}{L} + \cos\frac{2\pi q}{L}\right)\right]^{1/2}. \quad (151.11)$$

Термодинамический потенциал[1]):

$$\Phi = -T\ln Z = -NT\ln 2 + NT\ln(1-x^2) -$$
$$-\frac{1}{2}T\sum_{p,q=0}^{L} \ln\left[(1+x^2)^2 - 2x(1-x^2)\left(\cos\frac{2\pi p}{L} + \cos\frac{2\pi q}{L}\right)\right]$$

или, переходя от суммирования к интегрированию

$$\Phi = -NT\ln 2 + NT\ln(1-x^2) -$$
$$-\frac{NT}{2(2\pi)^2}\iint_0^{2\pi} \ln\left[(1+x^2)^2 - 2x(1-x^2)(\cos\omega_1 + \cos\omega_2)\right] d\omega_1 d\omega_2 \quad (151.12)$$

(напомним, что $x = \operatorname{th}(J/T)$).

Обратимся к исследованию этого выражения. Функция $\Phi(T)$ имеет особую точку при том значении x, при котором аргумент логарифма под знаком интеграла может обратиться в нуль. Как функция от ω_1, ω_2 этот аргумент минимален при $\cos\omega_1 = \cos\omega_2 = 1$, когда он равен

$$(1+x^2)^2 - 4x(1-x^2) = (x^2+2x-1)^2.$$

Это выражение имеет минимум, в котором оно обращается в нуль лишь при одном (положительном) значении $x = x_c = \sqrt{2}-1$; соответствующая температура $T_c\left(\operatorname{th}\frac{J}{T_c} = x_c\right)$ и является точкой фазового перехода.

Разложение $\Phi(t)$ по степеням $t = T - T_c$ вблизи точки перехода содержит наряду с регулярной частью также и особый член. Нас интересует здесь лишь последний (регулярную же часть заменим просто ее значением при $t = 0$). Для выяснения его вида

[1]) В рассматриваемой модели температура влияет только на упорядоченность ориентации диполей, но не на расстояния между ними («коэффициент теплового расширения» решетки равен нулю). В таком случае безразлично, говорить ли о свободной энергии или о термодинамическом потенциале.

разлагаем аргумент логарифма в (151.12) вблизи его минимума по степеням ω_1, ω_2 и t, после чего интеграл принимает вид

$$\iint_0^{2\pi} \ln\left[c_1 t^2 + c_2(\omega_1^2 + \omega_2^2)\right] d\omega_1\, d\omega_2,$$

где c_1, c_2 — постоянные. Произведя интегрирование, найдем окончательно, что вблизи точки перехода термодинамический потенциал имеет вид

$$\Phi \approx a + \frac{1}{2} b (T - T_c)^2 \ln|T - T_c|, \tag{151.13}$$

где a, b — снова постоянные (причем $b > 0$). Сам потенциал непрерывен в точке перехода, а теплоемкость обращается в бесконечность по закону

$$C \approx -bT_c b \ln|T - T_c|, \tag{151.14}$$

симметричному по обе стороны точки перехода.

Роль параметра порядка η в рассмотренной модели играет средний дипольный момент в узле (спонтанная поляризация решетки), отличный от нуля ниже точки перехода и равный нулю выше ее. Температурная зависимость этой величины тоже может быть определена; вблизи точки перехода параметр порядка стремится к нулю по закону

$$\eta = \text{const} \cdot (T_c - T)^{1/8} \tag{151.15}$$

(*L. Onsager*, 1947).

Корреляционная функция определяется как среднее значение произведения флуктуаций дипольного момента в двух узлах решетки. Корреляционный радиус оказывается стремящимся к бесконечности при $T \to T_c$ по закону $1/|T - T_c|$, а в самой точке $T = T_c$ корреляционная функция убывает с расстоянием по закону

$$\langle \Delta\sigma_{kl} \Delta\sigma_{mn} \rangle \propto [(k-m)^2 + (l-n)^2]^{-1/8}.$$

Эти результаты, а также результаты решения задачи о свойствах той же модели во внешнем поле показывают, что ее поведение вблизи точки фазового перехода удовлетворяет требованиям гипотезы о масштабной инвариантности. При этом критические индексы имеют следующие значения:

$$\begin{aligned} &\alpha = 0, \quad \beta = 1/8, \quad \gamma = 7/4, \quad \delta = 15, \quad \varepsilon = 0, \\ &\mu = 8/15, \quad \nu = 1, \quad \zeta = 1/4 \end{aligned} \tag{151.16}$$

(индекс ζ определен согласно (148.7) с $d = 2$) [1].

[1]) Напомним (см. с. 552), что в терминах критических индексов логарифмическому возрастанию отвечает нулевой показатель.

§ 152. Ван-дер-ваальсова теория критической точки

В § 83 уже было отмечено, что критическая точка фазовых переходов между жидкостью и газом является особой точкой для термодинамических функций вещества. Физическая природа этой особенности подобна природе особенности в точках фазового перехода второго рода: подобно тому, как в последнем случае она связана с возрастанием флуктуаций параметра порядка, так при приближении к критической точке возрастают флуктуации плотности вещества. Эта аналогия в физической природе приводит также и к определенной аналогии в возможном математическом описании обоих явлений, о чем будет идти речь в следующем параграфе.

Предварительно, однако, в качестве необходимой предпосылки рассмотрим описание критических явлений, основанное на пренебрежении флуктуациями. В такой теории (аналогичной приближению Ландау в теории фазовых переходов второго рода) термодинамические величины вещества (как функции переменных V и T) предполагаются не имеющими особенности, т. е. могут быть разложены в степенные ряды по малым изменениям этих переменных. Все дальнейшие излагаемые в этом параграфе результаты являются поэтому следствием лишь обращения в нуль производной $(\partial P/\partial V)_T$ [1]).

Прежде всего выясним условия устойчивости вещества при

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0. \tag{152.1}$$

При выводе термодинамических неравенств в § 21 мы исходили из условия (21.1), из которого было получено неравенство (21.2), выполняющееся при условиях (21.3), (21.4). Интересующему нас теперь случаю (152.1) соответствует особый случай условий экстремума, когда в (21.4) стоит знак равенства:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S}\right)^2 = 0. \tag{152.2}$$

Квадратичная форма (21.2) может быть теперь, в зависимости от значений δS и δV, как положительной, так и равной нулю; поэтому вопрос о том, имеет ли величина $E - T_0 S + P_0 V$ минимум, требует дальнейшего исследования.

[1]) Как функции переменных P, T термодинамические величины имеют при этом особенность в связи с обращением в нуль якобиана преобразования переменных $\partial(P,T)/\partial(V,T)$.

Мы должны, очевидно, исследовать именно тот случай, когда в (21.2) стоит знак равенства:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}(\delta S)^2 + 2\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V}\delta S\,\partial V + \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}(\delta V)^2 = 0. \qquad (152.3)$$

Принимая во внимание (152.2), это равенство можно переписать следующим образом:

$$\frac{1}{\partial^2 E/\partial S^2}\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\delta S + \frac{\partial^2 E}{\partial S\,\partial V}\delta V\right)^2 = \frac{1}{\partial^2 E/\partial S^2}\left[\delta\frac{\partial E}{\partial S}\right]^2 = \frac{C_v}{T}(\delta T)^2 = 0.$$

Таким образом, равенство (152.3) означает, что мы должны рассматривать отклонения от равновесия при постоянной температуре ($\delta T = 0$).

При постоянной температуре исходное неравенство (21.1) принимает вид: $\delta F + P\delta V > 0$. Разлагая δF в ряд по степеням δV и учитывая, что предполагается $\dfrac{\partial^2 F}{\partial V^2} = -\left(\dfrac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0$, находим

$$\frac{1}{3!}\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T \delta V^3 + \frac{1}{4!}\left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3}\right)_T \delta V^4 + \ldots < 0.$$

Для того чтобы это неравенство было справедливо при любом δV, должно быть [1])

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0, \qquad \left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3}\right)_T < 0. \qquad (152.4)$$

Обратимся теперь к исследованию уравнения состояния вещества вблизи критической точки. При этом вместо переменных T и V будет удобнее пользоваться переменными T и n, где n — плотность числа частиц (число частиц в единице объема). Введем также обозначения

$$t = T - T_{\text{кр}}, \quad p = P - P_{\text{кр}}, \quad \eta = n - n_{\text{кр}}. \qquad (152.5)$$

В этих переменных условия (152.1) и (152.4) записываются как

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \eta}\right)_t = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial \eta^2}\right)_t = 0, \quad \left(\frac{\partial^3 p}{\partial \eta^3}\right)_t > 0 \quad \text{при} \quad t = 0. \qquad (152.6)$$

[1]) Отметим, что случай, когда знак равенства стоит в (21.3), оказывается в данном рассмотрении невозможным, так как при этом нарушилось бы условие (21.4). Одновременное же обращение в нуль обоих выражений (21.3) и (21.4) тоже невозможно: если к условиям обращения в нуль $(\partial P/\partial V)_T$ и $(\partial^2 P/\partial V^2)_T$ присоединить еще одно условие, то получится три уравнения с двумя неизвестными, не имеющие, вообще говоря, общих решений.

Ограничиваясь первыми членами разложения по малым t и η, напишем зависимость давления от температуры и плотности в виде

$$p = bt + 2at\eta + 4B\eta^3 \tag{152.7}$$

с постоянными a, b, B. Членов $\sim \eta$ и $\sim \eta^2$ в этом разложении нет в силу первых двух из условий (152.6), а в силу третьего $B > 0$. При $t > 0$ все состояния однородного тела устойчивы (разделения на фазы нигде не происходит), т. е. должно быть $(\partial p/\partial \eta)_t > 0$ при всех η; отсюда следует, что $a > 0$. Членов разложения $\sim t\eta^2$ и $\sim t^2\eta$ можно не выписывать, как заведомо малых по сравнению с членом $\sim t\eta$; сам же член $t\eta$ должен быть оставлен, поскольку он входит в необходимую ниже производную

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \eta}\right)_t = 2at + 12B\eta^2. \tag{152.8}$$

Выражение (152.7) определяет изотермы однородного вещества вблизи критической точки (рис. 74). Эти изотермы имеют вид,

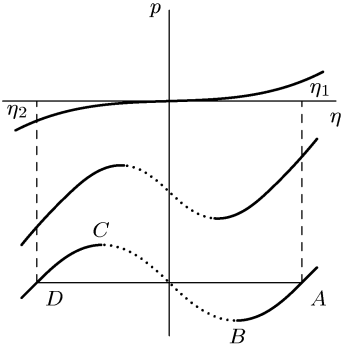


Рис. 74

аналогичный ван-дер-ваальсовым (см. рис. 19). При $t < 0$ они проходят через минимум и максимум, а равновесному переходу жидкости в газ отвечает горизонтальный отрезок (AD на нижней изотерме), проведенный согласно условию (84.2). Понимая в этом условии под V молекулярный объем

$$v = \frac{1}{n} \approx \frac{1}{n_{\text{кр}}} - \frac{\eta}{n_{\text{кр}}^2}, \tag{152.9}$$

запишем его в виде

$$\int_A^D v\, dp = \frac{1}{n_{\text{кр}}}(p_2 - p_1) - \frac{1}{n_{\text{кр}}^2}\int_A^D \eta\, dp = 0.$$

Но давления обеих фаз в равновесии одинаковы, $p_1 = p_2$, так что окончательно

$$\int_A^D \eta\, dp = \int_{\eta_1}^{\eta_2} \eta \Big(\frac{\partial p}{\partial \eta}\Big)_t d\eta = 0. \tag{152.10}$$

Из выражения (152.8) видно, что подынтегральное выражение есть нечетная функция η. Поэтому ясно, что должно быть

$$\eta_1 = -\eta_2.$$

Использовав теперь условие равенства давлений и формулу (152.7), найдем

$$2at\eta_1 + 4B\eta_1^3 = 0.$$

В результате приходим к следующим значениям плотности двух находящихся в равновесии друг с другом фаз:

$$\eta_1 = -\eta_2 = \sqrt{\frac{-at}{2B}}. \tag{152.11}$$

Плотности же η_1' и η_2', соответствующие границам метастабильных областей (точки B и C на рис. 74) определяются условием $(\partial p/\partial \eta)_t = 0$, откуда находим [1])

$$\eta_1' = -\eta_2' = \sqrt{\frac{-at}{6B}}. \tag{152.12}$$

Подстановка (152.11) обращает сумму двух последних членов в (152.7) в нуль. Таким образом,

$$p = bt \quad (t < 0) \tag{152.13}$$

есть уравнение кривой равновесия жидкости и пара в плоскости $p\,t$ (и поэтому $b > 0$) [2]). Согласно уравнению Клапейрона–Клаузиуса (82.2) вблизи критической точки теплота испарения

$$q \approx bT_{\text{кр}} \frac{\eta_1 - \eta_2}{n_{\text{кр}}^2}. \tag{152.14}$$

Из (152.11) следует поэтому, что при $t \to 0$ эта теплота стремится к нулю по закону

$$q \propto \sqrt{-t}. \tag{152.15}$$

[1]) В теории, учитывающей особенности термодинамических величин на границе метастабильных состояний, никакой кривой BC вообще нет.

[2]) При $t > 0$ уравнение (152.13) определяет критическую изохору — кривую постоянной плотности ($\eta = 0$), проходящую через критическую точку.

Из формулы (16.10) следует, что в критической точке, вместе с обращением в нуль $(\partial p/\partial\eta)_t$, обращается в бесконечность теплоемкость C_p. С учетом(152.8) найдем, что

$$C_p \propto \frac{1}{at+6B\eta^2}. \tag{152.16}$$

В частности, для состояний на кривой равновесия имеем $\eta \propto \sqrt{-t}$, и потому $C_p \propto (-t)^{-1}$.

Наконец, рассмотрим в рамках излагаемой теории флуктуации плотности вблизи критической точки. Необходимые для этого общие формулы были уже получены в § 116, а для их применения надо лишь установить конкретный вид величины $\Delta F_{\text{п}}$ — изменения полной свободной энергии тела при его отклонении от равновесия.

Представим $\Delta F_{\text{п}}$ в виде

$$\Delta F_{\text{п}} = \int (F-\overline{F})dV,$$

где F — свободная энергия, отнесенная к единице объема, а $\overline{F}$ — ее среднее значение, постоянное вдоль тела. Разложим $F-\overline{F}$ по степеням флуктуации плотности $\Delta n = n-\overline{n}$ (или, что то же, $\Delta\eta = \eta-\overline{\eta}$) при постоянной температуре. Первый член разложения пропорционален Δn и при интегрировании по объему обращается в нуль в силу неизменности полного числа частиц в теле. Член второго порядка [1]):

$$\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 F}{\partial n^2}\right)_T(\Delta n)^2 = \frac{1}{2n_{\text{кр}}}\left(\frac{\partial P}{\partial\eta}\right)_t(\Delta n)^2.$$

Наряду с этим членом, обращающимся в самой критической точке в нуль, должен быть учтен еще и другой член второго порядка по Δn, связанный с неоднородностью тела с флуктуирующей плотностью. Не повторяя в этой связи изложенных уже в § 146 рассуждений, сразу укажем, что это — член, квадратичный по первым производным от Δn по координатам; в изотропной среде такой член может быть лишь квадратом градиента. Таким образом, мы приходим к выражению

[1]) Поскольку свободная энергия F относится к заданному (единичному) объему вещества, то $(\partial F/\partial n)_T = \mu$. Вторая же производная:

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial n^2}\right)_T = \left(\frac{\partial\mu}{\partial n}\right)_T = \frac{1}{n}\left(\frac{\partial P}{\partial n}\right)_T$$

(поскольку при $T=\text{const}$: $d\mu = v\,dP$, где $v=1/n$ — молекулярный объем).

вида [1])

$$\Delta F_{\text{п}} = \int \Big[\frac{1}{2n_{\text{кр}}}\Big(\frac{\partial p}{\partial \eta}\Big)_t (\Delta n)^2 + g\Big(\frac{\partial \Delta n}{\partial \mathbf{r}}\Big)^2\Big] dV. \tag{152.17}$$

Представив теперь Δn в виде ряда Фурье (116.9), приведем это выражение к виду (116.10) с функцией

$$\varphi(k) = \frac{1}{n_{\text{кр}}}\Big(\frac{\partial p}{\partial \eta}\Big)_t + 2gk^2 = \frac{2}{n_{\text{кр}}}(at + 6B\overline{\eta}^2) + 2gk^2$$

и затем, согласно (116.14), находим фурье-образ искомой корреляционной функции:

$$\nu(k) = \frac{T}{2}[at + 6B\overline{\eta}^2 + gn_{\text{кр}}k^2]^{-1} \tag{152.18}$$

(ввиду малости знаменателя этого выражения, слагаемым 1 в $\nu(k)$ можно пренебречь). Эта формула полностью аналогична (146.8). Поэтому корреляционная функция $\nu(r)$ в координатном представлении имеет тот же вид (146.11) с корреляционным радиусом

$$r_c = \Big(\frac{gn_{\text{кр}}}{at + 6B\overline{\eta}^2}\Big)^{1/2}. \tag{152.19}$$

В частности, на критической изохоре ($\overline{\eta} = 0$): $r_c \propto t^{-1/2}$.

§ 153. Флуктуационная теория критической точки

Полученные в предыдущем параграфе формулы позволяют установить определенную аналогию между термодинамическим описанием свойств вещества вблизи критической точки и вблизи точек фазового перехода второго рода.

Для этого будем, в духе теории Ландау, сначала рассматривать η не как определенную функцию P и T, а как независимую переменную, равновесное значение которой устанавливается минимизацией некоторого термодинамического потенциала $\Phi(P, T, \eta)$. Последний следует подобрать таким образом, чтобы эта минимизация действительно приводила к правильному уравнению состояния (152.7). Этому требованию удовлетворяет

[1]) Тот факт, что $\Delta F_{\text{п}}$ оказалось выраженным в виде интеграла от функции точки в теле (а не от функции двух точек, как в общем выражении (116.8)), связан с предположением о медленности изменения Δn — рассматриваются длинноволновые компоненты флуктуаций плотности.

выражение [1])

$$\Phi(P,T,\eta)=\Phi_0(P,T)+\frac{N}{n_{\text{кр}}^2}[-(p-bt)\eta+at\eta^2+B\eta^4]. \qquad (153.1)$$

Сравнив (153.1) с (144.3), мы видим теперь, что существует аналогия между описанием фазового перехода второго рода во внешнем поле в теории Ландау и описанием критической точки между жидкостью и газом в ван-дер-ваальсовой теории. При этом роль параметра порядка во втором случае играет изменение плотности вещества $\eta = n - n_{\text{кр}}$, а роль внешнего поля — разность

$$h=p-bt. \qquad (153.2)$$

Если $\Phi(t,h)$ есть термодинамический потенциал тела вблизи точки фазового перехода второго рода (при некотором фиксированном значении давления!), то выражение $\Phi(t,p-bt)$ даст вид термодинамического потенциала вещества вблизи критической точки. Все сказанное в § 146 о способе перехода от потенциала Φ к потенциалу Ω относится к любому случаю, так что аналогия остается и для потенциалов Ω в обеих задачах.

В § 147 было показано, каким образом можно перейти от термодинамического потенциала Ω в теории Ландау к эффективному гамильтониану, описывающему фазовый переход в точной флуктуационной теории. Поэтому указанная аналогия позволяет ожидать, что и законы поведения термодинамических величин вблизи критической точки совпадают (с соответствующей заменой смысла η и h) с предельными законами во флуктуационной области фазового перехода второго рода во внешнем поле (описывающегося всего одним параметром порядка).

Следует сразу же подчеркнуть, что такое отождествление заведомо может иметь лишь приближенный характер. В теории фазовых переходов, основанной на эффективном гамильтониане (147.6), имеет место точная симметрия по отношению к преобразованию $h \to -h$, $\eta \to -\eta$ (связанная с тождественным отсутствием члена третьего порядка $\sim \eta^3$). В теории же критической точки такая симметрия является лишь приближенной; отсутствие в (153.1) (а потому и в эффективном гамильтониане)

[1]) Несущественный для дальнейшего коэффициент перед квадратной скобкой выбран так, чтобы после минимизации выражение (153.1) переходило в правильный потенциал $\Phi(P,T)$.

Может показаться странным отсутствие в (153.1) симметрии относительно p и t, проявляющееся в отсутствии члена с p в коэффициенте при η^2. В действительности член с η^2 существен, лишь если мал коэффициент $p-bt$ при η; в таком случае можно с равным правом писать $at\eta^2$ или $ap\eta^2/b$. (См. также конец этого параграфа.)

членов, нарушающих эту симметрию, связано лишь с пренебрежением ими как малыми по сравнению с остальными членами. Поэтому можно утверждать лишь, что должны совпадать главные члены в предельных зависимостях в обеих задачах [1]).

В теории фазовых переходов при $t > 0$ и $h = 0$ имеем $\eta = 0$, а при $t < 0$ и $h \to 0$ находятся в равновесии две фазы с отличными от нуля значениями параметра порядка η_1 и η_2, причем $\eta_1 = -\eta_2$ (точки A и A' на рис. 64 б, с. 520; последнее равенство является при этом точным следствием отмеченной выше симметрии эффективного гамильтониана. В случае критической точки этим свойствам отвечает равенство

$$p - bt = 0, \tag{153.3}$$

определяющее критическую изохору ($\eta = 0$, т. е. $n = n_{\text{кр}}$) при $t > 0$ и линию равновесия жидкости и пара при $t < 0$. Равенство же $\eta_2 = -\eta_1$ означает здесь симметричность линии фазового равновесия в плоскости $t\,\eta$, а продолжение аналогии позволяет утверждать, что эти значения стремятся к нулю при $t \to 0$ по закону

$$\eta_1 = -\eta_2 \propto (-t)^{\beta} \tag{153.4}$$

с тем же показателем, что и в (148.5) [2]). Но поскольку инвариантность эффективного гамильтониана по отношению к изменению знака η (при $h = 0$) имеет лишь приближенный характер, то возникает вопрос о предельном законе температурной зависимости суммы $\eta_1 + \eta_2$. На основе сказанного до сих пор можно утверждать лишь, что эта величина — более высокого порядка малости, чем сами η_1 и η_2; мы вернемся к этому вопросу в конце параграфа.

На рис. 75 изображена фазовая диаграмма в плоскости $\eta\,t$. Область расслоения на две фазы заштрихована, а ее граница изображена симметричной кривой, как это соответствует закону (153.4).

Теплота испарения связана с разностью $\eta_1 - \eta_2$ формулой (152.14). Поэтому она стремится при $|t| \to 0$ к нулю по тому

[1]) Описанная аналогия не должна, конечно, заслонять и физического отличия обоих явлений: в случае фазового перехода второго рода мы имеем дело с целой кривой точек перехода, разделяющей (в плоскости $P\,T$) области существования двух фаз различной симметрии. Критическая же точка представляет собой изолированную точку (точку окончания кривой равновесия) на фазовой диаграмме двух фаз одинаковой симметрии.

[2]) Здесь и ниже в этом параграфе, говоря о критических индексах переходов второго рода, мы имеем в виду конкретно значения этих индексов для переходов, описывающихся всего одним параметром порядка, с эффективным гамильтонианом вида (147.6).

Ван-дер-ваальсовой теории критической точки отвечают значения индексов, приведенных в примеч. на с. 552 для теории Ландау.

же закону

$$q \propto (-t)^{\beta}. \tag{153.5}$$

Общее уравнение состояния однородного вещества во всей окрестности критической точки (в плоскости ηT) можно представить в виде

$$p - bt = \pm|\eta|^{\delta} f\Big(\frac{t}{|\eta|^{1/\beta}}\Big), \tag{153.6}$$

где верхний и нижний знаки относятся к $\eta > 0$ и $\eta < 0$ (*B. Widom*, 1965). Эта формула соответствует уравнению (148.18) теории фазовых переходов (разрешенному относительно h).

К функции $f(x)$ в (153.6) относятся такие же соображения об аналитичности, о которых говорилось в § 149 в случае переходов второго рода.

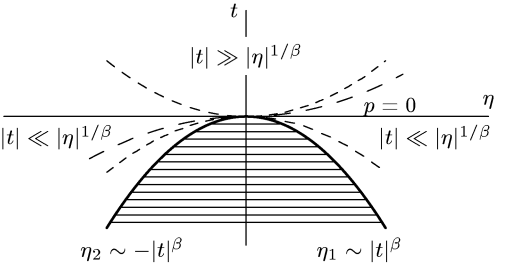


Рис. 75

Так, при заданном отличном от нуля значении η изменение знака t нигде не приводит к прохождению через критическую точку, и потому значение $t = 0$ не является особой точкой функции (153.6). Она разложима, следовательно, по целым степеням t. Другими словами, функция $f(x)$ разлагается по целым степеням x. Первые члены разложения: $f(x) \propto 1 + c_1 x$, так что уравнение состояния принимает вид

$$p - bt \propto \pm|\eta|^{\delta}\Big(1 + c_1 \frac{t}{|\eta|^{1/\beta}} + \ldots\Big) \quad \text{при} \quad |t| \ll |\eta|^{1/\beta} \tag{153.7}$$

(первый член разложения соответствует определению (148.10) для случая сильного поля в теории фазовых переходов). На рис. 75 пунктирными линиями схематически показаны границы области, к которой относится это уравнение состояния. В этой области можно выделить еще два предельных случая. Если $t \ll p$ (в частности, на критической изотерме, т. е. на линии $t = 0$), то

$$p \propto \pm|\eta|^{\delta}. \tag{153.8}$$

Если же $t \gg p$ (в частности, на критической изобаре, т. е. на линии $p = 0$), то

$$t \propto \pm|\eta|^{\delta}. \tag{153.9}$$

Сравнение (153.8) и (153.9) обнаруживает, как и следовало, симметрию между p и t[1]).

Аналогичным образом при заданном отличном от нуля значении t не является особой точкой нулевое значение переменной η. Поэтому при $t > 0$ и $\eta \to 0$ функция (153.6) разложима по целым степеням η, причем разложение может содержать только нечетные степени η, — снова ввиду симметрии эффективного гамильтониана относительно одновременного изменения знаков η и h. Отсюда следует, что[2])

$$f(x) \propto x^{\beta\delta}(c_1 x^{-\beta} + c_3 x^{-3\beta} + \ldots) \quad \text{при} \quad x \to \infty;$$

множитель $x^{\beta\delta}$ сокращает нецелую степень η^δ, а переменная разложения $x^{-\beta} \propto \eta$. Таким образом, уравнение состояния принимает вид

$$p - bt \propto t^\gamma[c_1\eta + c_3\eta^3 t^{-2\beta} + \ldots] \quad \text{при} \quad t \gg |\eta|^{1/\beta} \qquad (153.10)$$

(учтено равенство $\beta\delta = \beta + \gamma$ (148.14)). Первый член разложения (153.10) соответствует соотношению $\eta = \chi h \propto ht^{-\gamma}$ теории фазовых переходов в слабом поле.

Поведение производных различных порядков от p по η (при $t = \text{const}$) зависит от направления (в плоскости $\eta\, t$), по которому происходит приближение к критической точке. При приближении вдоль критической изотермы ($t = 0$) функция $p(\eta)$ дается формулой (153.8). Фактическое значение индекса δ лежит между 4 и 5. Поэтому вдоль критической изотермы стремится к нулю не только $(\partial p/\partial\eta)_t$, но и производные нескольких следующих порядков.

При приближении к критической точке по всякому другому направлению (лежащему вне области расслоения на две фазы, т. е. вдоль лучей $t = \text{const} \cdot |h|$ с $\text{const} > 0$) выполняется неравенство $t \gg |\eta|^{1/\beta}$, поскольку фактически $1/\beta > 1$. Из уравнения состояния имеем тогда

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \eta}\right)_t \propto t^\gamma \to 0,$$

и для второй производной

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial \eta^2}\right)_t \propto \eta^{t\gamma - 2\beta} = t^{\gamma-\beta}\frac{\eta}{t^\beta}.$$

[1]) При $t \propto \eta^\delta$ аргумент функции $f(x)$ в (153.6): $x \propto t/t^{1/\beta\delta} \ll 1$, поскольку фактически число $\beta\delta = \beta + \gamma > 1$. Этим доказывается, что в уравнении состояния (153.7) действительно возможен случай $t \gg p$.

[2]) Случай же $x \to \infty$ нереален, так как значения $|\eta|^{1/\beta} \ll |t|$ при $t < 0$ лежат в области расслоения.

Множитель $\eta/t^\beta \ll 1$, а $t^{\gamma-\beta} \to 0$, поскольку фактически $\gamma > \beta$. Таким образом, производная $(\partial^2 p/\partial\eta^2)_t$ тоже стремится к нулю.

Поведение теплоемкости вещества в критической области можно выяснить, исходя из выражения термодинамического потенциала

$$\Phi(p,t) = |h|^{2-\alpha}\varphi\Big(\frac{t}{|h|^{1/(\beta+\gamma)}}\Big), \quad h = p - bt, \tag{153.11}$$

написанного прямо по аналогии с формулой (149.7) теории фазовых переходов (с тождественной заменой показателей: $d\nu = 2 - \alpha$, $\mu/\nu = 1/(\beta+\gamma)$). Не повторяя заново всех рассуждений, выпишем сразу (по аналогии с (149.9), (149.10)) нужные для дальнейшего предельные выражения[1]):

$$\Phi(p,t) \propto t^{2-\alpha} \quad \text{при} \quad t > 0, h \to 0, \tag{153.12}$$

$$\Phi(p,t) \propto (-t)^{2-\alpha}\Big[1 + c_1\frac{|h|}{(-t)^{\beta+\gamma}}\Big] \quad \text{при} \quad t < 0, h \to 0. \tag{153.13}$$

Двукратным дифференцированием выражения (153.12) находим теплоемкость на критической изохоре (линия $p - bt = 0$, $t > 0$):

$$C_v \propto t^{-\alpha}. \tag{153.14}$$

Поскольку дифференцирование при $h = 0$, $t > 0$ означает дифференцирование при $\eta = 0$, то это — теплоемкость при постоянном объеме. Таким образом, теплоемкость C_v на критической изохоре ведет себя как теплоемкость C_p в фазовом переходе второго рода!

Согласно формуле (16.10) имеем

$$C_p - C_v \propto \frac{(\partial p/\partial t)_\eta^2}{(\partial p/\partial\eta)_t}.$$

При приближении к критической точке производная $(\partial p/\partial t)_\eta$ стремится к постоянному пределу b, в чем легко убедиться с помощью уравнений состояния (153.7) или (153.10). Поэтому

$$C_p \propto \Big(\frac{\partial p}{\partial\eta}\Big)_t^{-1}. \tag{153.15}$$

Расходимость этого выражения при приближении к критической точке более сильная, чем расходимость C_v; поэтому член C_v опущен по сравнению с C_p.

[1]) Напомним, что под Ф подразумевается здесь (как и в § 149) сингулярная часть термодинамического потенциала. Представляя собой малую поправку к основной, несингулярной части, она в то же время дает такую же поправку и к другим термодинамическим потенциалам. Отметим, что на кривой фазового равновесия характерная величина этой добавки $\propto t^{2-\alpha}$ (это замечание будет использовано в § 154).

Наконец, остановимся на вопросе об асимметрии кривой сосуществования фаз вблизи критической точки (*В. Л. Покровский,* 1972).

Как уже было отмечено, эта асимметрия может появиться только в результате учета в эффективном гамильтониане членов, нарушающих его симметрию относительно преобразования $h \to -h$, $\eta \to -\eta$. Первый из таких членов: $\sim \eta^2 h$ [1]); его появление можно формально представить как результат замены в эффективном гамильтониане t на $t + \text{const} \cdot h$; тогда

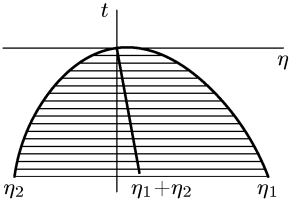


Рис. 76

$$a\eta^2 t \to a\eta^2(t + \text{const} \cdot h).$$

Эта замена в эффективном гамильтониане приведет к такой же замене в термодинамическом потенциале, выраженном в функции от h и t:

$$\Phi(h, t) \to \Phi(h, t + \text{const} \cdot h).$$

Вблизи кривой сосуществования фаз функция $\Phi(h, t)$ дается выражением (153.13); искомая же плотность вычисляется дифференцированием по h. В результате получим

$$V\eta\big|_{h\to\pm 0} = -\left(\frac{\partial\Phi}{\partial h}\right)_{h\to\pm 0} \propto \mp c_1(-t)^{\beta} + (2-\alpha)\cdot\text{const}\cdot(-t)^{1-\alpha}.$$

Первый член дает уже известные нам значения (153.4) плотностей на симметричной кривой сосуществования; этот член исчезает в сумме $\eta_1 + \eta_2$, для которой остается

$$\eta_1 + \eta_2 \propto (-t)^{1-\alpha}, \tag{153.16}$$

чем и определяется искомый закон. Фактически $1-\alpha > \beta$ [2]), так что асимметрия действительно относительно мала: $\dfrac{\eta_1+\eta_2}{\eta_1} \to 0$ при $t \to 0$. Сумма $\eta_1 + \eta_2$ фактически положительна; это значит, что ее учет деформирует кривую сосуществования, как это показано на рис. 76.

[1]) Добавление же в эффективный гамильтониан члена $\sim \eta^3 t$ не нарушило бы его симметрии, так как такой член мог бы быть исключен просто преобразованием вида $\eta \to \eta + \text{const}\cdot t$. Снова напомним в этой связи (ср. примеч. на с. 559), что в эффективном гамильтониане η является лишь переменной континуального интегрирования, и поэтому указанное преобразование не меняет статистического интеграла.

[2]) Уже упоминалось, что фактически $\beta + \gamma > 1$. Неравенство $1 - \alpha > \beta$ следует тогда прямо из точного соотношения $\alpha + 2\beta + \gamma = 2$.

ГЛАВА XV

ПОВЕРХНОСТИ

§ 154. Поверхностное натяжение

Ранее мы пренебрегали эффектами, связанными с наличием поверхностей раздела между различными телами[1]). Поскольку при увеличении размеров (числа частиц) тела поверхностные эффекты растут гораздо медленнее, чем объемные, то пренебрежение ими при изучении объемных свойств тел вполне оправдано. Существует, однако, ряд явлений, которые связаны именно со свойствами поверхностей раздела.

Термодинамические свойства поверхности раздела полностью характеризуются одной величиной (функцией состояния тел), определяемой следующим образом. Обозначим площадь поверхности раздела посредством $\mathfrak{s}$ и рассмотрим процесс обратимого изменения этой площади на бесконечно малую величину $d\mathfrak{s}$. Работа, затрачиваемая при таком процессе, очевидно, пропорциональна $d\mathfrak{s}$, т. е. может быть написана в виде

$$dR = \alpha\, d\mathfrak{s}. \tag{154.1}$$

Определяемая таким образом величина α и представляет собой основную характеристику поверхности раздела; она называется *коэффициентом поверхностного натяжения*.

Формула (154.1) в точности соответствует формуле $dR = -P\,dV$ для работы при обратимом изменении объема тела. Можно сказать, что α играет для поверхности такую же роль, как давление для объема. В частности, легко показать, что на единицу длины контура, ограничивающего какой-либо участок поверхности раздела, действует сила, по величине равная α и направленная касательно к поверхности по внутренней нормали к контуру.

Мы подразумеваем при этом, что $\alpha > 0$; что это действительно так, доказывают следующие соображения. Если бы было $\alpha < 0$, то на ограничивающий поверхность контур действовали бы силы, направленные по внешней нормали к нему, т. е. стремящиеся «растянуть» поверхность; другими словами, поверхность

[1]) В действительности, конечно, соприкасающиеся фазы разделены узким переходным слоем; не интересуясь его структурой, мы можем рассматривать его как геометрическую поверхность.

раздела двух фаз стремилась бы неограниченно возрастать, т. е. фаз вообще не существовало бы, так как они смешались бы. Напротив при $\alpha > 0$ поверхность раздела стремится принять наименьшее возможное (при данном объеме обеих фаз) значение. Поэтому, например, если одна изотропная фаза погружена в другую, то она примет форму шара (при этом, конечно, мы пренебрегаем действием внешнего — гравитационного поля).

Обратимся к более подробному изучению поверхностного натяжения на границе раздела двух изотропных фаз — жидкости и пара — одного и того же чистого вещества. Если речь идет о поверхности раздела двух фаз, находящихся в равновесии друг с другом, то следует помнить, что их давление и температура связаны определенной функциональной зависимостью — уравнением кривой фазового равновесия. При этом α является функцией, по существу, не от двух, а всего от одной независимой переменной.

Без учета поверхностных эффектов, дифференциал энергии системы из двух фаз (одного и того же вещества) при заданном объеме V всей системы имеет вид $dE = T\,dS + \mu\,dN$ (в равновесии температуры T и химические потенциалы μ обеих фаз одинаковы, что и дает возможность написать это равенство для всей системы сразу). При учете же наличия поверхностных эффектов к правой части этого равенства надо, очевидно, прибавить еще выражение (154.1):

$$dE = T\,dS + \mu\,dN + \alpha\,d\mathfrak{s}. \tag{154.2}$$

В качестве основной термодинамической величины, однако, удобно выбрать не энергию, а потенциал Ω — термодинамический потенциал по отношению к независимым переменным T, μ (и объему V). Удобство этой величины в данном случае связано с тем, что T и μ — величины, имеющие одинаковое значение в обеих фазах (между тем как давления при учете поверхностных эффектов уже, вообще говоря, не совпадают — см. § 156). Для ее дифференциала Ω (снова при $V = \text{const}$) имеем

$$d\Omega = -S\,dT - N\,d\mu + \alpha\,d\mathfrak{s}. \tag{154.3}$$

Термодинамические величины (такие, как E, Ω, S и т. п.) рассматриваемой системы можно представить в виде суммы двух частей — объемной и поверхностной. Такое разделение, однако, не однозначно, так как числа частиц в каждой из фаз определены лишь с точностью до числа частиц, находящихся в переходном слое между фазами; то же самое относится и к объемам фаз. Между тем эта неопределенность — как раз того же порядка величины, что и интересующие нас поверхностные

эффекты. Мы сделаем разделение однозначным, подчинив его следующему естественному условию: объемы V_1 и V_2 обеих фаз определяются так, чтобы наряду с равенством $V_1 + V_2 = V$ (где V — полный объем системы) имело место также и равенство

$$n_1 V_1 + n_2 V_2 = N,$$

где N — полное число частиц в системе, а $n_1 = n_1(\mu, T)$ и $n_2 = n_2(\mu, T)$ — объемные плотности числа частиц в каждой из фаз (рассматриваемых как неограниченные). Эти два равенства фиксируют выбор объемов V_1, V_2 (и чисел частиц $N_1 = n_1 V_1$, $N_2 = n_2 V_2$), а тем самым и значения объемных частей всех других термодинамических величин. Будем отмечать объемные части индексом 0, а поверхностные — индексом s; для числа частиц имеем по принятому нами определению $N_s = 0$.

Из (154.3) имеем при постоянных T и μ (а потому и постоянном α) $d\Omega = \alpha\, d\mathfrak{s}$; поэтому ясно, что $\Omega_s = \alpha\mathfrak{s}$. Таким образом,

$$\Omega = \Omega_0 + \alpha\mathfrak{s}. \tag{154.4}$$

Поскольку энтропия $S = -\left(\dfrac{\partial\Omega}{\partial T}\right)_{\mu,\mathfrak{s}}$, то ее поверхностная часть [1])

$$S_s = -\frac{\partial\Omega_s}{\partial T} = -\mathfrak{s}\frac{d\alpha}{dT}. \tag{154.5}$$

Далее находим поверхностную свободную энергию; поскольку $F = \Omega + N\mu$, и $N_s = 0$, то

$$F_s = \alpha\mathfrak{s}. \tag{154.6}$$

Поверхностная же энергия

$$E_s = F_s + TS_s = \left(\alpha - T\frac{d\alpha}{dT}\right)\mathfrak{s}. \tag{154.7}$$

Количество тепла, поглощающееся при обратимом изотермическом изменении площади поверхности от $\mathfrak{s}_1$ до $\mathfrak{s}_2$, равно

$$Q = T(S_{s2} - S_{s1}) = -T\frac{d\alpha}{dT}(\mathfrak{s}_2 - \mathfrak{s}_1). \tag{154.8}$$

[1]) Коэффициент α в равновесии есть функция всего одной независимой переменной; для такой функции понятия частных производных по μ и по T сами не себе не имеют смысла. Однако тем самым, что мы положили

$$N_s = -\left(\frac{\partial\Omega_s}{\partial\mu}\right)_T = 0,$$

мы формально приняли, что $(\partial\alpha/\partial\mu)_T = 0$; в этих условиях, очевидно, имеет место

$$\frac{d\alpha}{dT} = \left(\frac{\partial\alpha}{\partial T}\right)_\mu,$$

что и использовано в (154.5).

Сумма тепла Q и работы $R = \alpha(\mathfrak{s}_2 - \mathfrak{s}_1)$ при этом же процессе равна, как и следовало, изменению энергии $E_{s2} - E_{s1}$.

К поверхностному натяжению между жидкостью и ее паром можно применить качественно закон соответственных состояний (§ 84). В духе этого закона следует ожидать, что безразмерное отношение α к составленной из критических температуры и давления величине с размерностью эрг/см^2 будет универсальной функцией от приведенной температуры $\dfrac{T}{T_{\text{кр}}}$:

$$\frac{\alpha}{(T_{\text{кр}} P_{\text{кр}}^2)^{1/3}} = f\Big(\frac{T}{T_{\text{кр}}}\Big) \tag{154.9}$$

(при температурах, существенно ниже критической, это отношение равно примерно 4).

В критической точке жидкая и газообразная фазы становятся тождественными, поверхность раздела между ними перестает существовать и коэффициент поверхностного натяжения должен обратиться в нуль. Основываясь на представлениях флуктуационной теории критической точки, можно выразить закон этого обращения в нуль в терминах введенных в § 148 критических индексов.

По мере приближения к критической точке ширина переходного слоя между обеими фазами возрастает, приобретая макроскопические размеры. В достаточной близости к критической точке эта ширина должна быть порядка величины корреляционного радиуса флуктуаций r_c. Для того чтобы получить поверхностное натяжение, достаточно умножить теперь ширину r_c на характерную величину плотности термодинамического потенциала, точнее — его сингулярной части, связанной с критическими явлениями. Эта плотность $\propto (-t)^{2-\alpha}$ (см. примеч. на с. 587)[1]). Таким образом, коэффициент поверхностного натяжения $\propto r_c(-t)^{2-\alpha}$; заметив, что $r_c \propto (-t)^{-\nu}$ согласно (148.6) и что $2 - \alpha = \nu d = 3\nu$ согласно (149.2), находим окончательно

$$\alpha \propto (T_{\text{кр}} - T)^{2\nu} \tag{154.10}$$

(*B. Widom*, 1965). Фактически $2\nu \approx 1{,}3$[2]).

[1]) Обозначение поверхностного натяжения и критического индекса α одной буквой вряд ли может привести к недоразумениям.

[2]) Ширина переходного слоя совпадает с корреляционным радиусом также и в теории Ван-дер-Ваальса, и потому закон $\propto (-t)^{2-\alpha-\nu}$ для поверхностного натяжения (без использования соотношения (149.2)) был бы справедлив и в этой теории. С $\alpha = 0$, $\nu = 1/2$ получилось бы $(-t)^{3/2}$.

§ 155. Поверхностное натяжение кристаллов

Поверхностное натяжение анизотропного тела — кристалла — различно для различных его граней; можно сказать, что оно является функцией от направления грани (т. е. ее индексов Миллера). Выясним характер этой зависимости [1]).

Для упрощения рассуждений будем рассматривать двумерную кристаллическую решетку, изображенную на рис. 77 в виде квадратной сетки. Роль кристаллических плоскостей играют при

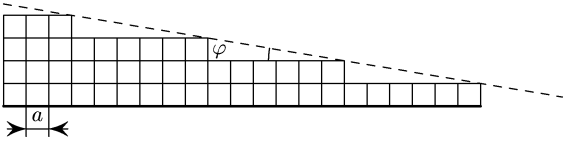


Рис. 77

этом прямые, проходящие через узлы решетки.

Пусть α_0 — поверхностное натяжение для грани, имеющей индекс (01). Рассмотрим грань, пересекающуюся с первой под малым углом φ. Она имеет индекс $(0n)$ с большим n. Поверхность кристалла, ограниченная этой гранью, имеет вид «ступенек» большой длины и заданной высоты, как это показано на рис. 77. (Штриховая линия — грань (16).) Для определенности мы считаем высоту равной периоду решетки a. Тогда на единицу длины приходится $1/(na)$ — ступенек. Наличие каждой ступеньки приводит к появлению некоторой добавочной поверхностной энергии. Обозначим ее буквой β. При достаточно большом n ступеньки расположены настолько далеко друг от друга, что их взаимодействием можно пренебречь. Добавочная по сравнению с α_0 часть поверхностного натяжения определится тогда просто произведением β на число ступенек, приходящихся на единицу длины: $\beta/(na)$.

Если ввести угол φ, образуемый гранью $(1n)$ с гранью (01), то при достаточно больших n имеем $\varphi \approx 1/n$, так что поверхностное натяжение грани $(1n)$ можно написать в виде

$$\alpha = \alpha_0 + (\beta/a)\varphi.$$

При стремлении φ к нулю (т. е. n к бесконечности) отношение $(\alpha - \alpha_0)/\varphi$ стремится, следовательно, к конечному пределу,

[1]) Подробнее см.: *Ландау Л. Д.* О равновесной форме кристаллов.// Сборник, посвященный семидесятилетию акад. А. Ф. Иоффе.— М.: Изд-во АН СССР, 1950. – С. 44; *Ландау Л. Д.*//Собрание трудов.— М.: Наука, 1969.— Т. 2, статья 70.

который можно рассматривать как производную

$$\frac{d\alpha}{d\varphi} = \frac{\beta}{\alpha}.$$

Рассмотрим теперь грань с индексами $(1n)$, наклоненную к грани (01) в обратную сторону, т. е. с отрицательным n. Поскольку число ступенек равно теперь $\dfrac{1}{|n|a}$ те же рассуждения дадут для изменения поверхностного натяжения величину $\dfrac{\beta}{|n|a}$, так что

$$\alpha = \alpha_0 - \frac{\beta}{a}\varphi$$

и производная будет равна

$$\frac{d\alpha}{d\varphi} = -\frac{\beta}{a}.$$

Таким образом, поверхностное натяжение является весьма своеобразной функцией направления грани. С одной стороны, разность значений α для двух кристаллических плоскостей со сколь угодно близкими направлениями тоже сколь угодно мала, т. е. поверхностное натяжение может быть представлено в виде непрерывной функции направления грани. С другой стороны, эта функция имеет при каждом значении φ две различные производные — в направлении увеличения и в направлении уменьшения угла φ.

Предположим, что нам известно поверхностное натяжение как функция направления граней. Возникает вопрос, как с помощью этой функции определить равновесную форму (огранку) кристалла; подчеркнем, что наблюдаемая в обычных условиях огранка определяется условиями роста кристалла и отнюдь не является равновесной. Равновесная форма определяется условием минимальности свободной энергии F (при заданных T, N и объеме V кристалла), или, что то же, условием минимальности ее поверхностной части. Последняя равна

$$F_s = \oint \alpha \, d\mathfrak{s},$$

где интеграл берется по всей поверхности кристалла (для изотропного тела $\alpha = \text{const}$, $F_s = \alpha\mathfrak{s}$ и равновесная форма определяется просто условием минимальности полной площади $\mathfrak{s}$, т. е. является сферой).

Пусть $z = z(x, y)$ — уравнение поверхности кристалла, и введем обозначения

$$p = \frac{\partial z}{\partial x}, \quad q = \frac{\partial z}{\partial y}$$

для производных, определяющих направление поверхности в каждой ее точке; α может быть выражено в виде их функции $\alpha = \alpha(p, q)$. Равновесная форма определится условием

$$\int \alpha(p,q)\sqrt{1+p^2+q^2}\,dx\,dy = \min \tag{155.1}$$

при дополнительном условии

$$\int z\,dx\,dy = \text{const} \tag{155.2}$$

(постоянство объема). Эта вариационная задача приводит к дифференциальному уравнению

$$\frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial f}{\partial p} + \frac{\partial}{\partial y}\frac{\partial f}{\partial q} = 2\lambda, \tag{155.3}$$

где введено обозначение

$$f(p,q) = \alpha(p,q)\sqrt{1+p^2+q^2}, \tag{155.4}$$

а λ — постоянная.

Далее имеем по определению $dz = p\,dx + q\,dy$; вводя вспомогательную функцию

$$\zeta = px + qy - z, \tag{155.5}$$

имеем для нее $d\zeta = x\,dp + y\,dq$ или

$$x = \frac{\partial \zeta}{\partial p}, \quad y = \frac{\partial \zeta}{\partial q}, \tag{155.6}$$

причем ζ рассматривается здесь как функция от p и q. Переписав производные по x и y в (155.3) в виде якобианов, умножив обе части равенства на $\partial(x, y))/\partial(p, q)$ и воспользовавшись (155.6), получим уравнение

$$\Big[\partial\Big(\frac{\partial f}{\partial p}, \frac{\partial \zeta}{\partial q}\Big)\Big]/\partial(p,q) + \Big[\partial\Big(\frac{\partial \zeta}{\partial p}, \frac{\partial f}{\partial q}\Big)\Big]/\partial(p,q) = 2\lambda\Big[\partial\Big(\frac{\partial \zeta}{\partial p}, \frac{\partial \zeta}{\partial q}\Big)\Big]/\partial(p,q).$$

Это уравнение имеет интеграл

$$f = \lambda\zeta = \lambda(px + qy - z),$$

или

$$z = \frac{1}{\lambda}\Big(p\frac{\partial f}{\partial p} + q\frac{\partial f}{\partial q} - f\Big). \tag{155.7}$$

Но это есть не что иное, как уравнение огибающей поверхности семейства плоскостей

$$px + qy - z = \frac{1}{\lambda}\alpha(p,q)\sqrt{1+p^2+q^2} \tag{155.8}$$

(где p, q играют роль параметров).

Полученный результат может быть сформулирован в виде следующего геометрического построения. На каждом радиусе-векторе, проведенном из начала координат, откладываем отрезок, длина которого пропорциональна $\alpha(p,q)$, где p, q определяют направление радиуса-вектора[1]). Через концы отрезков проводятся перпендикулярные к ним плоскости; огибающая этих плоскостей и дает равновесную форму кристалла (*Г. В. Вульф*).

Можно показать (см. цитированную на с. 593 статью), что своеобразный характер функции α, описанный в начале параграфа, может привести к тому, что определяемая этим правилом равновесная поверхность кристалла будет содержать плоские участки, соответствующие кристаллическим плоскостям всех направлений. Величина плоских участков быстро уменьшается с увеличением индексов Миллера. Практически это означает, что равновесная поверхность будет состоять из небольшого числа плоских участков, которые, однако, не пересекаются под углами, а соединены закругленными участками.

§ 156. Поверхностное давление

Условие равенства давлений двух соприкасающихся фаз мы обосновывали (§ 12) равенством сил, действующих на поверхности раздела со стороны обеих фаз. При этом, как и везде, пренебрегалось поверхностными эффектами. Между тем ясно, что если поверхность раздела не плоская, то при ее смещении меняется, вообще говоря, ее площадь, а потому и поверхностная энергия. Другими словами, наличие искривленной поверхности раздела между фазами приводит к появлению дополнительных сил, и в результате давления обеих фаз уже не будут одинаковыми; их разность называют *поверхностным давлением*.

Эта величина определяется условием механического равновесия: сумма сил, действующих на каждую из фаз на границе их раздела, должна быть равна нулю.

Рассмотрим две изотропные фазы (две жидкости или жидкость и пар). Будем считать, что одна из фаз (фаза 1) представляет собой шар, погруженный в другую фазу. Тогда давления постоянны вдоль каждой из фаз.

Произведем бесконечно малое обратимое смещение поверхности раздела при постоянном полном объеме системы. Согласно сказанному в начале § 154, работу, затраченную при этом

[1]) Три направляющих косинуса радиуса-вектора пропорциональны соответственно p, q, -1.

процессе, можно записать в виде

$$dR = -P_1 dV_1 - P_2 dV_2 + \alpha d\mathfrak{s} = -(P_1 - P_2)dV_1 + \alpha\, d\mathfrak{s}, \quad (156.1)$$

где индексы 1 и 2 относятся к двум фазам. Условие механического равновесия выражается равенством нулю этой работы:

$$dR = -(P_1 - P_2)dV_1 + \alpha\, d\mathfrak{s} = 0.$$

Наконец, подставив сюда $V_1 = \frac{4\pi}{3}r^3$, $\mathfrak{s} = 4\pi r^2$ (где r — радиус шара), получим искомую формулу

$$P_1 - P_2 = \frac{2\alpha}{r}. \quad (156.2)$$

В случае плоской поверхности раздела ($r \to \infty$) оба давления, как и следовало ожидать, совпадают.

Формула (156.2), полученная из условия механического равновесия, определяет лишь разность давлений в обеих фазах. В рассматриваемом случае, когда фазы одного и того же вещества находятся между собой в полном термодинамическом равновесии, можно вычислить каждое из них в отдельности. Действительно, давления P_1 и P_2 удовлетворяют уравнению $\mu_1(P_1, T) = \mu_2(P_2, T)$. Общее же давление обеих фаз при плоской поверхности раздела между ними (обозначим его P_0) определяется при той же температуре из соотношения $\mu_1(P_0, T) = \mu_2(P_0, T)$. Вычтя второе равенство почленно из первого, имеем

$$\mu_1(P_1, T) - \mu_1(P_0, T) = \mu_2(P_2, T) - \mu_2(P_0, T). \quad (156.3)$$

Предполагая разности

$$\delta P_1 = P_1 - P_0, \quad \delta P_2 = P_2 - P_0$$

относительно малыми и разлагая по ним обе части равенства (156.3), находим

$$v_1 \delta P_1 = v_2 \delta P_2, \quad (156.4)$$

где v_1, v_2 — молекулярные объемы (см. (24.12)). Присоединив сюда формулу (156.2), переписанную в виде $\delta P_1 - \delta P_2 = 2\alpha/r$, найдем искомые δP_1 и δP_2 в виде

$$\delta P_1 = \frac{2\alpha}{r}\frac{v_2}{v_2 - v_1}, \quad \delta P_2 = \frac{2\alpha}{r}\frac{v_1}{v_2 - v_1}. \quad (156.5)$$

Для капли жидкости в паре имеем $v_1 \ll v_2$; рассматривая пар как идеальный газ, имеем $v_2 = T/P_2 \approx T/P_0$ и в результате находим

$$\delta P_{\text{ж}} = \frac{2\alpha}{r}, \quad \delta P_{\text{г}} = \frac{2v_{\text{ж}}\alpha}{rT} P_0 \quad (156.6)$$

(для ясности пишем индексы «ж» и «г» вместо 1 и 2). Мы видим, что давление пара над каплей превышает давление насыщенного пара над плоской поверхностью жидкости, увеличиваясь с уменьшением радиуса капли.

При достаточно малых размерах капли, когда $\delta P_{\text{г}}/P_0$ уже не мало, формулы (156.6) становятся непригодными, так как ввиду сильной зависимости объема пара от давления недопустимо произведенное при переходе от (156.3) к (156.4) разложение. Для жидкости ввиду ее малой сжимаемости влияние изменения давления незначительно и левую часть уравнения (156.3) можно по-прежнему заменить на $v_{\text{ж}}\delta P_{\text{ж}}$. В правой же части подставляем химический потенциал пара в виде $\mu = T\ln P_{\text{г}} + \chi(T)$ и находим

$$\delta P_{\text{ж}} = P_{\text{ж}} - P_0 = \frac{T}{v_{\text{ж}}}\ln\frac{P_{\text{г}}}{P_0}.$$

Поскольку в данном случае $\delta P_{\text{ж}} \gg \delta P_{\text{г}}$, то разность $P_{\text{ж}} - P_0$ можно заменить на $P_{\text{ж}} - P_{\text{г}}$, и, используя формулу (156.2) для поверхностного давления, получаем окончательно

$$\ln\frac{P_{\text{г}}}{P_0} = \frac{2\alpha v_{\text{ж}}}{rT}. \tag{156.7}$$

Для пузырька пара в жидкости аналогичным образом получаются те же формулы (156.6), (156.7) с обратными знаками в них.

§ 157. Поверхностное натяжение растворов

Рассмотрим теперь поверхность раздела между жидким раствором и газообразной фазой; речь может идти о каком-либо газе и его растворе в жидкости, о жидком растворе и его паре и т. п.

Подобно тому как это было сделано в § 154, произведем разделение всех термодинамических величин рассматриваемой системы на объемные и поверхностные части; способ разделения фиксируется условиями $V = V_1 + V_2$, $N = N_1 + N_2$ для объема и числа частиц растворителя. Другими словзми, весь объем V системы делится целиком между двумя фазами, причем так, что, умножив V_1 и V_2 на соответствующие объемные плотности чисел частиц растворителя, мы получим в сумме как раз полное число N частиц растворителя в системе. Таким образом, по определению поверхностная часть $N_s = 0$.

Наряду с другими величинами будет представлено в виде суммы двух частей и число частиц растворенного вещества: $n = n_0 + n_s$. Можно сказать, что n_0 есть количество растворенного вещества, которое было бы заключено в объемах V_1 и V_2, будь оно распределено в них с постоянной вдоль каждого из них

концентрацией, равной объемной концентрации соответствующего раствора. Определенное таким образом число n_0 может быть как больше, так и меньше истинного полного числа частиц растворенного вещества n. Если $n_s = n - n_0 > 0$, то это значит, что растворенное вещество скапливается с повышенной концентрацией в поверхностном слое (так называемая положительная *адсорбция*). Если же $n_s < 0$, то это значит, что в поверхностном слое имеется пониженная по сравнению с объемной концентрация (*отрицательная адсорбция*).

Коэффициент поверхностного натяжения раствора является функцией уже не одной, а двух независимых переменных. Поскольку производная от потенциала Ω по химическому потенциалу (взятая с обратным знаком) дает соответствующее число частиц, то n_s можно получить путем дифференцирования $\Omega_s = \alpha\mathfrak{s}$ по химическому потенциалу μ' растворенного вещества[1]):

$$n_s = -\frac{\partial\Omega_s}{\partial\mu'} = -\mathfrak{s}\Big(\frac{\partial\alpha}{\partial\mu'}\Big)_T. \tag{157.1}$$

Предположим, что давление газообразной фазы настолько мало, что его влиянием на свойства жидкой фазы можно пренебречь. Тогда производную от α в (157.1), которая должна быть взята вдоль кривой равновесия фаз при заданной температуре, можно заменить производной, взятой при постоянном — равном нулю — давлении (и постоянной T). Рассматривая α как функцию температуры и концентрации c раствора, можно переписать формулу (157.1) в виде

$$n_s = -\mathfrak{s}\Big(\frac{\partial\alpha}{\partial c}\Big)_T\Big(\frac{\partial c}{\partial\mu'}\Big)_{T,P}. \tag{157.2}$$

Но согласно термодинамическому неравенству (96.7) производная $(\partial\mu'/\partial c)_{T,P}$ всегда положительна. Поэтому из (157.2) следует, что n_s и $(\partial\alpha/\partial c)_T$ имеют противоположные знаки. Это значит, что если растворенное вещество повышает поверхностное натяжение (α возрастает с увеличением концентрации раствора), то оно адсорбируется отрицательно. Вещества же, понижающие поверхностное натяжение, адсорбируются положительно.

[1]) Коэффициент α есть теперь функция двух независимых переменных, например μ' и T; производная же $\partial\Omega_s/\partial\mu'$ должна браться при постоянных T и химическом потенциале μ растворителя. Но принятое нами условие

$$N_s = -\Big(\frac{\partial\Omega_s}{\partial\mu}\Big)_{\mu',T} = 0$$

означает, что мы формально положили $(\partial\alpha/\partial\mu)_{\mu',T} = 0$, что и дает возможность написать равенство (157.1) (ср. примеч. на с. 591).

Если раствор слабый, то химический потенциал растворенного вещества имеет вид $\mu' = T\ln c + \psi(P,T)$, и, подставляя это выражение в (157.2), найдем

$$n_s = -\mathfrak{s}\frac{}{T}\Big(\frac{\partial\alpha}{\partial c}\Big)_T. \tag{157.3}$$

Аналогичная формула

$$n_s = -\mathfrak{s}\frac{P}{T}\Big(\frac{\partial\alpha}{\partial P}\Big)_T \tag{157.4}$$

получается для адсорбции газа (с давлением P) жидкой поверхностью.

Если слабым является не только раствор, но и адсорбция из него, то можно разложить α в ряд по степеням c и написать приближенно:

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 c,$$

где α_0 — поверхностное натяжение на границе двух фаз чистого растворителя. Из (157.3) находим тогда: $\alpha_1 = -n_s T/\mathfrak{s}c$, так что

$$\alpha - \alpha_0 = -\frac{n_s T}{\mathfrak{s}}. \tag{157.5}$$

Обратим внимание на сходство этой формулы с формулой Вант-Гоффа для осмотического давления (роль объема играет здесь площадь поверхности).

§ 158. Поверхностное натяжение растворов сильных электролитов

Изменение поверхностного натяжения жидкости при растворении в ней сильного электролита может быть вычислено в общем виде для слабых растворов (*L. Onsager, N. Samaras,* 1934).

Обозначим через $w_a(x)$ дополнительную энергию, которую имеет ион (рода a) в связи с наличием свободной поверхности, от которой ион находится на расстоянии x ($w_a(x)$ стремится к нулю при $x \to \infty$). Концентрация ионов вблизи поверхности отличается от концентрации c_a в глубине раствора множителем

$$\exp(-w_a/T) \approx 1 - w_a/T.$$

Поэтому вклад поверхности в полное число этих ионов в жидкости равен

$$n_{as} = -\frac{\mathfrak{s}c_a}{vT}\int_0^\infty w_a\,dx \tag{158.1}$$

(v — молекулярный объем растворителя).

Для вычисления поверхностного натяжения исходим из соотношения

$$\mathfrak{s}d\alpha = -\sum_a n_{as} d\mu'_a, \tag{158.2}$$

где суммирование производится по всем родам ионов в растворе. Для слабых растворов ($\mu'_a = T\ln c_a + \psi_a$)

$$\mathfrak{s}d\alpha = -T\sum_a \frac{n_{as}}{c_a} dc_a. \tag{158.3}$$

Подставляя сюда (158.1), находим

$$d\alpha = \frac{1}{v}\sum_a dc_a \int_0^\infty w_a\, dx. \tag{158.4}$$

Как будет видно из дальнейшего, основной вклад в интеграл возникает от расстояний x, больших по сравнению с межмолекулярными расстояниями, но малых по сравнению с дебаевским радиусом $1/\varkappa$[1]).

Энергия w_a складывается из двух частей:

$$w_a = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon(\varepsilon+1)}\frac{e^2 z_a^2}{4x} + ez_a\varphi(x). \tag{158.5}$$

Первый член связан с так называемой «силой изображения», действующей на заряд ez_a, расположенный в среде с диэлектрической постоянной ε на расстоянии x от ее поверхности. В силу неравенства $x \ll 1/\varkappa$ экранирующий эффект ионного облака вокруг заряда не оказывает влияния на эту энергию. Во втором члене $\varphi(x)$ обозначает изменение (связанное с наличием поверхности) потенциала поля, создаваемого всеми остальными ионами в растворе. Это член, однако, в данном случае несуществен, поскольку он выпадает при подстановке (158.5) в (158.4) в силу электронейтральности раствора ($\sum c_a z_a = 0$, а потому и $\sum z_a dc_a = 0$).

Таким образом, произведя интегрирование в (158.4), найдем

$$d\alpha = \frac{(\varepsilon-1)e^2}{4\varepsilon(\varepsilon+1)v}\sum_a \ln\frac{1}{\varkappa a_a} d(z_a^2 c_a).$$

Логарифмическая расходимость интеграла на обоих пределах подтверждает сделанное выше утверждение об области интегрирования. В качестве верхнего предела мы выбрали, конечно,

[1]) Выражение для $\varkappa^2$ в растворе отличается от (78.8) лишь множителем ε в знаменателе.

радиус экранирования $1/\varkappa$, а в качестве нижнего предела — некоторую величину a_a порядка атомных размеров (но различную для разных родов ионов). Вспомнив, что $\varkappa^2$ пропорционально сумме $\sum z_a^2 c_a$, мы видим, что полученное выражение представляет собой полный дифференциал и может быть поэтому непосредственно проинтегрировано, давая в результате

$$\alpha - \alpha_0 = \frac{(\varepsilon-1)e^2}{8\varepsilon(\varepsilon+1)v} \sum_a c_a z_a^2 \ln \frac{\lambda_a z_a^2}{\sum\limits_b c_b z_b^2}, \tag{158.6}$$

где α_0 — поверхностное натяжение чистого растворителя, а λ_a — безразмерные постоянные.

Эта формула решает поставленную задачу. Обратим внимание на то, что растворение сильного электролита повышает поверхностное натяжение жидкости.

§ 159. Адсорбция

Под *адсорбцией* в узком смысле слова понимают те случаи, когда растворяемое вещество концентрируется на поверхности конденсированной фазы (адсорбента)[1]), практически не проникая в его объем. Образующуюся таким образом адсорбционную пленку можно характеризовать *поверхностной концентрацией* γ, определяемой как количество частиц адсорбированного вещества, приходящееся на единицу площади поверхности. При малых давлениях газа, из которого происходит адсорбция, концентрация γ должна быть пропорциональна давлению[2]); при больших же давлениях увеличение γ замедляется, стремясь к предельному значению, соответствующему образованию *мономолекулярной пленки* с плотно расположенными молекулами адсорбируемого вещества.

Пусть μ' — химический потенциал адсорбированного вещества. Тем же способом, как это было сделано в § 96 для объемных растворов, можно получить для адсорбции термодинамическое неравенство

$$\left(\frac{\partial \mu'}{\partial \gamma}\right)_T > 0, \tag{159.1}$$

вполне аналогичное неравенству (96.7). С другой стороны, согласно (157.1) имеем

$$\gamma = -\left(\frac{\partial \alpha}{\partial \mu'}\right)_T = -\left(\frac{\partial \alpha}{\partial \gamma}\right)_T \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu'}\right)_T, \tag{159.2}$$

[1]) Для определенности мы имеем в виду адсорбцию из газообразной фазы.

[2]) Это правило, однако, практически не выполняется для адсорбции на поверхности твердого тела ввиду того, что эта поверхность фактически не бывает достаточно однородной.

и ввиду неравенства (159.1) отсюда следует, что

$$\left(\frac{\partial\alpha}{\partial\gamma}\right)_T < 0, \tag{159.3}$$

т. е. поверхностное натяжение убывает с увеличением поверхностный концентрации.

Минимальная работа, которую надо затратить для образования адсорбционной пленки, равна соответствующему изменению термодинамического потенциала Ω:

$$R_{\min} = \mathfrak{s}(\alpha - \alpha_0). \tag{159.4}$$

где α_0 — поверхностное натяжение на чистой поверхности. Отсюда находим, согласно (91.4), теплоту адсорбции

$$Q = -\mathfrak{s}T^2\left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{\alpha-\alpha_0}{T}\right)_P. \tag{159.5}$$

Адсорбционную пленку можно рассматривать как двумерную термодинамическую систему, которая может быть как изотропной, так и анизотропной, несмотря на изотропию обеих объемных фаз[1]). Возникает вопрос о возможных типах симметрии пленки.

В конце §137 уже было указано, что хотя существование двумерной кристаллической решетки со сколь угодно большими размерами невозможно (ввиду размытия ее тепловыми флуктуациями), пленка может все же проявлять твердокристаллические свойства, если она ограничена сравнительно небольшими размерами. Но и размытая структура остается, как было отмечено в конце §138, анизотропной. Типы симметрии таких анизотропных пленок должны классифицироваться по точечным группам. При этом повороты вокруг осей и отражения в плоскостях должны, разумеется, совмещать плоскость пленки саму с собой и оставлять к тому же неизменным взаимное расположение двух фаз, на границе которых находится пленка. Последнее означает, что невозможна плоскость симметрии, совпадающая с плоскостью пленки. Таким образом, пленка может обладать только перпендикулярной к ее плоскости осью симметрии и проходящими через эту ось плоскостями симметрии. Другими словами, возможные типы симметрии пленки исчерпываются точечными группами $\boldsymbol{C}_n$ и $\boldsymbol{C}_{nv}$.

[1]) Мы имеем здесь в виду адсорбцию на поверхности жидкости: адсорбция на твердой поверхности в данном аспекте не представляет интереса ввиду отмеченной выше фактической ее неоднородности.

Отметим, что в принципе возможна также анизотропия поверхности раздела между двумя изотропными фазами (жидкость и пар) одного и того же чистого вещества.

Подобно тому, как это имеет место у трехмерных тел, у двумерных пленок тоже возможно существование различных фаз. Условия равновесия двух фаз пленки требуют равенства, наряду с их температурами и химическими потенциалами, также и их поверхностных натяжений. Последнее условие соответствует условию равенства давлений в случае объемных фаз и выражает собой просто требование компенсации сил, с которыми действуют друг на друга обе фазы.

§ 160. Смачивание

Рассмотрим адсорбцию на поверхности твердого тела из пара адсорбируемого вещества с давлением, близким к давлению насыщения. Равновесная концентрация γ определяется условием равенства химического потенциала адсорбированного вещества μ' и химического потенциала пара $\mu_{\text{г}}$. При этом могут иметь место различные случаи, смотря по характеру зависимости μ' от γ.

Представим себе, что количество адсорбированного вещества постепенно возрастает и адсорбционный слой переходит в макроскопически толстую жидкую пленку. Поверхностная концентрация γ приобретает при этом условный смысл величины, пропорциональной толщине пленки l: $\gamma = \rho l/m$, где m — масса молекулы, а ρ — плотность жидкости. При возрастании толщины пленки химический потенциал ее вещества стремится к $\mu_{\text{ж}}$ — химическому потенциалу массивной жидкости. Условимся отсчитывать значение μ' (при заданных P и T) от этого предельного значения, т. е. будем ниже писать $\mu' + \mu_{\text{ж}}$ вместо μ', таким образом, по определению; $\mu' \to 0$ при $\gamma \to \infty$.

Химический потенциал пара можно представить в виде

$$\mu_{\text{г}} = \mu_{\text{ж}}(T) + T \ln \frac{P}{P_0},$$

где $P_0(T)$ — давление насыщенного пара; здесь использовано то обстоятельство, что насыщенный пар, по определению, находится в равновесии с жидкостью, т. е. при $P = P_0$ должно быть $\mu_{\text{г}} = \mu_{\text{ж}}$ [1]). Поверхностная концентрация определяется условием $\mu' + \mu_{\text{ж}} = \mu_{\text{г}}$, т. е.

$$\mu'(\gamma) = T \ln \frac{P}{P_0}. \tag{160.1}$$

[1]) Жидкость рассматриваем как несжимаемую, т. е. пренебрегаем зависимостью ее химического потенциала от давления.

Если это уравнение удовлетворяется несколькими значениями γ, то устойчивому состоянию отвечает то из них, для которого минимален потенциал Ω_s. Отнеся его к 1 см^2 поверхности, мы получим величину, которую можно назвать (в общем случае любой толщины пленки) «эффективным коэффициентом поверхностного натяжения» α на границе твердого тела и пара, учитывающим существование прослойки между ними. Именно, интегрируя соотношение (159.2), напишем:

$$\alpha(\gamma) = \int_{\gamma}^{\infty} \gamma \frac{d\mu'}{d\gamma} d\gamma + \alpha_{\text{гж}} + \alpha_{\text{жг}}. \tag{160.2}$$

Постоянная выбрана таким образом, чтобы при $\gamma \to \infty$ функция $\alpha(\gamma)$ переходила в сумму поверхностных натяжений на границах «массивных» фаз твердое тело — жидкость и жидкость — газ.

Напомним также, что необходимым условием термодинамической устойчивости состояния является неравенство (159.1), справедливое при любых γ.

Рассмотрим теперь некоторые типичные случаи, которые могут иметь место в зависимости от характера функции $\mu'(\gamma)$. На изображаемых ниже графиках (рис. 78) сплошная кривая представляет вид этой функции в области макроскопически толстых пленок жидкости, а штриховая — в области адсорбционных пленок «молекулярной толщины». Разумеется, изображение функции в этих двух областях в одном масштабе на одном графике, строго говоря, невозможно, и в этом смысле графики имеют условный характер.

В первом из изображаемых случаев (рис. 78 *а*) функция $\mu'(\gamma)$ в области макроскопических толщин пленки монотонно убывает с ростом γ (т. е. толщины пленки). Что касается области молекулярных размеров, то здесь функция $\mu'(\gamma)$ всегда стремится при $\gamma \to 0$ к $-\infty$ по закону $\mu' = T \ln \gamma$, соответствующему «слабому раствору» адсорбируемого вещества на поверхности. Равновесная концентрация определяется, согласно (160.1), точкой пересечения кривой с горизонтальной прямой $\mu' = \text{const} \leqslant 0$. В данном случае это имеет место лишь в области молекулярных концентраций, т. е. должна произойти обычная молекулярная адсорбция, о которой шла речь в предыдущем параграфе.

Если $\mu'(\gamma)$ есть монотонно возрастающая, везде отрицательная функция (рис. 78), то в равновесии на поверхности адсорбента образуется жидкая пленка макроскопической толщины.

В частности, при давлении $P = P_0$ (насыщенный пар) должна возникнуть пленка настолько большой толщины, что свойства

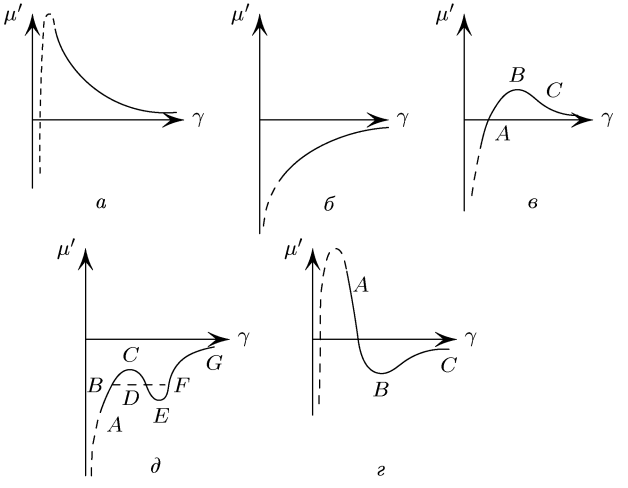


Рис. 78

вещества в ней уже не отличаются от свойств массивной жидкости, так что насыщенный пар будет соприкасаться со своей же жидкой фазой. В таком случае говорят, что жидкость полностью смачивает данную твердую поверхность.

Возможны в принципе и более сложные случаи. Так, если функция $\mu'(\gamma)$ проходит через нуль и обладает максимумом (рис. 78), то мы будем иметь случай смачивания, но с образованием пленки, устойчивой лишь при толщинах, меньших определенного предела. В равновесии с насыщенным паром находится пленка конечной толщины, соответствующая точке A. Это состояние отделено от другого устойчивого состояния — равновесия твердой стенки с массивной жидкостью — метастабильной областью AB и областью полной неустойчивости BC.

Кривая изображенного на рис. 78 *г* типа соответствует пленке, неустойчивой в определенном интервале толщин. Прямая BF, отсекающая равные площади BCD и DEF, соединяет точки B и F с одинаковыми (при одинаковых μ') значениями α (как это легко видеть из (160.2)). Устойчивым пленкам отвечают ветви AB и FG; интервал CE полностью неустойчив, а интервалы BC и EF метастабильны.

Обе границы области неустойчивости (точки B и F) в этом случае отвечают макроскопическим толщинам пленки. Неустойчивости в интервале от некоторой макроскопической толщины

до молекулярной должна была бы соответствовать кривая изображенного на рис. 78 *д* типа. Однако такая кривая будет скорее всего приводить просто к случаю несмачивания. Действительно, границе устойчивости соответствовала бы такая точка на ветви BC, в которой горизонтальная прямая отсекала бы одинаковые площади под верхней и над нижней частями кривой. Но это, вообще говоря, невозможно: последняя площадь, связанная с ван-дер-ваальсовыми силами (см. ниже), мала по сравнению с первой, связанной со значительно большими силами на молекулярных расстояниях. Это значит, что поверхностное натяжение на всей ветви BC будет больше, чем то, которое соответствовало бы молекулярной адсорбции на твердой поверхности, и потому пленка будет метастабильной.

Химический потенциал жидкой пленки (отсчитываемый от значения $\mu_{\text{ж}}$) характеризует отличие энергии вещества в пленке от его энергии в массивной жидкости. Ясно поэтому, что μ' определяется силами взаимодействия между атомами на расстояниях, больших по сравнению с атомными размерами — расстояниях $\sim l$ (так называемые ван-дер-ваальсовы силы). Потенциал $\mu'(l)$ может быть вычислен в общем виде, причем результат выражается через диэлектрические проницаемости твердой стенки и жидкости (см. том IX).

§ 161. Краевой угол

Рассмотрим соприкосновение трех тел — твердого, жидкости и газа (или твердого и двух жидких); отличая их соответственно индексами 1, 2 и 3, обозначим коэффициенты поверхностного натяжения на их границах через α_{12}, α_{13}, α_{23} (рис. 79).

К линии соприкосновения всех трех тел приложены три силы поверхностного натяжения, каждая из которых направлена внутрь поверхности раздела между соответствующими двумя телами. Обозначим через θ угол между поверхностью жидкости и плоской поверхностью твердого тела — так называемый *краевой угол*. Значение этого угла определяется условием механического равновесия: равнодействующая трех сил поверхностного натяжения не должна иметь составляющей вдоль поверхности твердого тела:

$$\alpha_{13} = \alpha_{12} + \alpha_{23}\cos\theta,$$

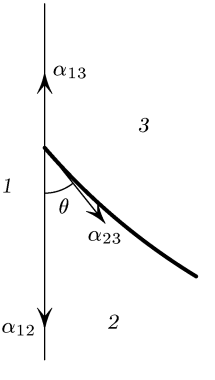


Рис. 79

откуда

$$\cos\theta = (\alpha_{13} - \alpha_{12})/\alpha_{23}. \tag{161.1}$$

Если $\alpha_{13} > \alpha_{12}$, т. е. поверхностное натяжение между газом и твердым телом больше, чем между твердым телом и жидкостью, то $\cos\theta > 0$ и краевой угол — острый (как на рис. 79). Если же $\alpha_{13} < \alpha_{12}$, то краевой угол — тупой.

Из выражения (161.1) видно, что во всяком реальном случае устойчивого соприкосновения должно обязательно выполняться неравенство

$$|\alpha_{13} - \alpha_{12}| \leqslant \alpha_{23}; \tag{161.2}$$

в противном случае условие равновесия привело бы к бессмысленному мнимому значению угла θ. С другой стороны, если понимать под α_{12}, α_{13}, α_{23} значения соответствующих коэффициентов для каждой пары тел самой по себе, в отсутствие третьего тела, то вполне может оказаться, что условие (161.2) не соблюдается. В действительности, однако, надо иметь в виду, что при соприкосновении трех различных веществ на поверхности раздела каждых двух из них может, вообще говоря, образовываться адсорбционная пленка третьего вещества, понижающая поверхностное натяжение. Получающиеся в результате коэффициенты α во всяком случае будут удовлетворять неравенству (161.2), и такая адсорбция непременно произойдет, если без нее это неравенство не выполняется.

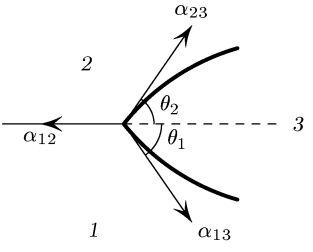


Рис. 80

Если жидкость полностью смачивает твердую поверхность, то на последней образуется не адсорбционная, а макроскопически толстая жидкая пленка. В результате газ будет соприкасаться везде с одним и тем же жидким веществом, а поверхностное натяжение между твердым телом и газом вообще выпадет из рассмотрения. Условие механического равновесия даст просто $\cos\theta = 1$, т. е. краевой угол будет равен нулю.

Аналогичные соображения справедливы для соприкосновения трех тел, из которых ни одно не является твердым — капля жидкости (*3* на рис. 80) на поверхности другой жидкости (*1*), граничащей с газом (*2*). Краевые углы θ_1 и θ_2 в этом случае определяются равенством нулю равнодействующей трех сил поверхностного натяжения, т. е. векторной суммы:

$$\alpha_{12} + \alpha_{13} + \alpha_{23} = 0. \tag{161.3}$$

При этом, очевидно, каждая из величин α_{12}, α_{13}, α_{23} должна быть не больше суммы и не меньше разности двух других.

§ 162. Образование зародышей при фазовых переходах

Если вещество находится в метастабильном состоянии, то рано или поздно оно перейдет в другое — устойчивое. Например, переохлажденный пар с течением времени конденсируется в жидкость; перегретая жидкость превращается в пар. Этот переход совершается следующим образом. В однородной фазе образуются благодаря флуктуациям небольшие скопления другой фазы; например, в паре образуются капельки жидкости. Если пар является устойчивой фазой, то эти капельки всегда неустойчивы и с течением времени исчезают. Если же пар переохлажден, то при достаточно больших размерах появившихся в нем капелек последние с течением времени будут продолжать расти, делаясь как бы центрами конденсации пара. Достаточно большие размеры капельки необходимы для того, чтобы скомпенсировать энергетически невыгодный эффект появления поверхности раздела между жидкостью и паром [1]).

Таким образом, существует определенный минимальный критический размер, которым должен обладать возникающий в метастабильной фазе, как говорят, *зародыш* новой фазы, для того чтобы он стал центром образования этой фазы. Поскольку для размеров, меньших и больших критического, устойчива одна или другая фаза, то «критический зародыш» находится в неустойчивом равновесии с метастабильной фазой. Ниже идет речь о вероятности возникновения именно таких зародышей [2]). Начало фазового перехода определяется вероятностью возникновения зародышей именно этих минимально необходимых размеров. (Подробнее см. том X.)

Рассмотрим образование зародышей в изотропных фазах — образование капелек жидкости в переохлажденном паре или пузырьков пара в перегретой жидкости. Зародыш можно считать шарообразным, так как благодаря очень малым размерам влиянием поля тяжести на его форму можно полностью пренебречь. Для зародыша, находящегося в равновесии с окружающей его средой, имеем, согласно (156.2),

$$P' - P = 2\alpha/r,$$

откуда радиус зародыша

$$r_{\text{кр}} = 2\alpha/(P' - P) \tag{162.1}$$

[1]) Следует иметь в виду, что описываемый механизм образования новой фазы может реально осуществляться лишь в достаточно чистом веществе. На практике же центрами образования новой фазы обычно являются всякого рода загрязнения — пылинки, ионы и т. п.

[2]) Расчет вероятности возникновения зародышей произвольной величины, демонстрирующий описанные соотношения, — см. задачу 2.

(буквы со штрихом и без штриха относятся везде соответственно к зародышу и к основной, метастабильной фазе).

Согласно общей формуле (112.1) вероятность w флуктуационного возникновения зародыша пропорциональна $\exp(-R_{\min}/T)$, где $R_{\min}$ — минимальная работа, которую необходимо затратить для его образования. Поскольку температура и химический потенциал зародыша совпадают со значениями этих величин для окружающей среды (основной фазы), то эта работа дается изменением потенциала Ω в процессе. До образования зародыша объем метастабильной фазы был равен $V+V'$, а ее потенциал $\Omega=-P(V+V')$. После образования зародыша объема V' потенциал Ω всей системы равен $-PV-P'V'+\alpha\mathfrak{s}$. Поэтому

$$R_{\min}=-(P'-P)V'+\alpha\mathfrak{s}. \tag{162.2}$$

Для шарообразного зародыша $V=\frac{4}{3}\pi r^3$, $\mathfrak{s}=4\pi r^2$, и, заменяя r его выражением из (162.1), находим

$$R_{\min}=\frac{16\pi\alpha^3}{3(P'-P)^2}. \tag{162.3}$$

Обозначим, как и в § 156, символом P_0 давление обеих фаз (при данной температуре T) при плоской поверхности раздела между ними; другими словами, P_0 есть то давление, для которого данное T есть обычная точка фазового перехода, от которой отсчитывается перегрев или переохлаждение. Если метастабильная фаза лишь слабо перегрета или переохлаждена, то разности $\delta P=P-P_0$, $\delta P'=P'-P_0$ относительно малы и связаны соотношением (156.4)

$$v'\delta P'=v\,\delta P, \tag{162.4}$$

где v' и v — молекулярные объемы зародыша и метастабильной фазы. Написав в формуле (162.3) $\delta P'-\delta P$ вместо $P'-P$ и выразив $\delta P'$ через δP из (162.4), найдем вероятность образования зародыша в слабо перегретой или переохлажденной фазе:

$$w\propto\exp\{-16\pi\alpha^3v'^2/[3T(v-v')^2(\delta P)^2]\}. \tag{162.5}$$

Если речь идет об образовании пузырьков пара в перегретой жидкости, то в этой формуле можно пренебречь v по сравнению с v', и тогда

$$w\propto\exp\{-16\pi\alpha^3/[3T(\delta P)^2]\}. \tag{162.6}$$

Для образования же капелек жидкости в переохлажденном паре можно пренебречь в (162.5) v' по сравнению с v, а для v подставить $v=T/P\approx T/P_0$. Это дает

$$w\propto\exp\{-16\pi\alpha^3v'^2P_0^2/[3T^3(\delta P)^2]\}. \tag{162.7}$$

Степень метастабильности можно определять, вместо δP, разностью $\delta T = T - T_0$ температуры T метастабильной фазы (в равновесии с которой находится зародыш) и температуры T_0 равновесия обеих фаз при плоской поверхности раздела. Согласно формуле Клапейрона–Клаузйуса δT и δP связаны соотношением

$$\delta P = \frac{q}{T_0(v - v')}\delta T,$$

где q — молекулярная теплота перехода из метастабильной фазы в фазу зародыша. Подставив δP в (162.5), получим вероятность образования зародыша в виде

$$w \propto \exp\{-16\pi\alpha^3 v'^2 T_0/[3q^2(\delta T)^2]\}. \qquad (162.8)$$

Если насыщенный пар соприкасается с твердой поверхностью (стенки сосуда), полностью смачиваемой данной жидкостью, то конденсация пара будет происходить без образования зародышей, непосредственно на этой поверхности. Образование жидкой пленки на твердой поверхности в этом случае не связано с затратой работы на образование поверхности, а потому существование метастабильной фазы (переохлаждение пара) невозможно.

По такой же причине невозможен, вообще говоря, перегрев твердого тела с открытой поверхностью. Дело в том, что жидкости обычно полностью смачивают поверхность твердой фазы того же вещества, а это означает, что образование жидкого слоя на поверхности плавящегося тела не связано с затратой работы на образование новой поверхности.

Образование зародышей внутри кристалла при плавлении может, однако, иметь место при надлежащих условиях нагрева — если тело нагревается изнутри, а его поверхность поддерживается при температуре ниже точки плавления. Вероятность образования зародышей зависит при этом от упругих деформаций, сопровождающих возникновение капелек жидкости внутри твердого тела.

Задачи

1. Определить вероятность образования зародыша жидкости на твердой поверхности при известном (отличном от нуля) значении краевого угла θ.

Решение. Зародыш будет иметь форму шарового сегмента с радиусом основания $r\sin\theta$ (r — радиус соответствующего шара). Его объем равен

$$V = \frac{\pi r^3}{3}(1 - \cos\theta)^2(2 + \cos\theta),$$

поверхности его сферической части и основания — соответственно $2\pi r^2(1 - \cos\theta)$ и $\pi r^2 \sin^2\theta$. Используя соотношение (161.1), определяющее

краевой угол, найдем, что изменение Ω_s при образовании зародыша равно

$$\alpha \cdot 2\pi r^2(1-\cos\theta) - \alpha\cos\theta \cdot \pi r^2 \cdot \sin^2\theta = \alpha\pi r^2(1-\cos\theta)^2(2+\cos\theta),$$

где α — коэффициент поверхностного натяжения на границе жидкости и пара. Это изменение Ω_s такое же, какое имело бы место при образовании в паре шарового зародыша с объемом V и с поверхностным натяжением

$$\alpha_{\text{эф}} = \alpha\left(\frac{1-\cos\theta}{2}\right)^{3/2}(2+\cos\theta)^{1/3}.$$

Соответственно искомые формулы для образования зародышей получаются из выведенных в тексте путем замены в них α на $\alpha_{\text{эф}}$.

2. Найти $R_{\min}$ для образования зародыша произвольного размера.

Р е ш е н и е. Рассматривая метастабильную фазу как внешнюю среду, в которой находится зародыш, вычисляем работу его образования по формуле (20.2): $R_{\min} = \Delta(E - T_0S + P_0V)$ или, поскольку процесс происходит в данном случае при постоянной температуре, равной температуре среды, $R_{\min} = \Delta(F + P_0V)$. Для определения этой величины достаточно рассматривать лишь то количество вещества, которое переходит в другую фазу (так как состояние остальной массы вещества в метастабильной фазе остается неизменным). Обозначая снова величины, относящиеся к веществу в исходной и в новой фазах, соответственно буквами без штриха и со штрихом, имеем

$$R_{\min} = [F'(P') + PV' + \alpha\mathfrak{s}] - [F(P) + PV] = \\ = \Phi'(P') - \Phi(P) - (P'-P)V' + \alpha\mathfrak{s} \quad (1)$$

(для зародыша, находящегося в неустойчивом равновесии с метастабильной фазой, было бы $\Phi'(P') = \Phi(P)$ и мы возвратились бы к (162.2)).

Предполагая степень метастабильности малой, имеем: $\Phi'(P') \approx \Phi'(P) + (P'-P)V'$, так что (1) сводится к $R_{\min} = n[\mu'(P) - \mu(P)] + \alpha\mathfrak{s}$, где $n = V'/v'$ — число частиц в зародыше. Для шарообразного зародыша

$$R_{\min} = -\frac{4\pi r^3}{3v'}[\mu(P) - \mu'(P)] + 4\pi r^2\alpha. \quad (2)$$

В области метастабильности $\mu(P) > \mu'(P)$, так что первый (объемный) член отрицателен. Выражение (2) описывает, можно сказать, потенциальный барьер, преодолеваемый при образовании устойчивого зародыша. Оно имеет максимум при значении

$$r = r_{\text{кр}} = \frac{2\alpha v'}{\mu(P) - \mu'(P)},$$

отвечающем критическому размеру зародыша. При $r < r_{\text{кр}}$ энергетически выгодно уменьшение r и зародыш рассасывается; при $r > r_{\text{кр}}$ выгодно увеличение r и зародыш растет [1]).

[1]) Вычисление $R_{\min}$ при $r = r_{\text{кр}}$ приводит, разумеется, к полученной в тексте формуле (162.5), если заметить, что в рассматриваемых условиях $\mu(P) - \mu'(P) \approx (v - v')\delta P$. Отметим, что не имеет смысла применять формулу (112.1) для вероятности при $r > r_{\text{кр}}$ ввиду неустойчивости среды при наличии такого зародыша.

§ 163. Невозможность существования фаз в одномерных системах

Принципиальный интерес имеет вопрос о возможности существования различных фаз в одномерных (линейных) системах, т. е. системах, в которых частицы расположены вблизи некоторой линии. Следующие соображения позволяют дать на этот вопрос отрицательный ответ: термодинамическое равновесие между двумя однородными фазами, соприкасающимися в одной точке (и имеющими сколь угодно большие размеры — длину), оказывается невозможным (*Л. Д. Ландау,* 1950).

Для доказательства этого утверждения представим себе линейную систему, составленную из последовательно расположенных чередующихся отрезков двух различных фаз. Пусть Φ_0 термодинамический потенциал этой системы без учета существования точек соприкосновения между различными фазами; другими словами, это есть термодинамический потенциал суммарных количеств обеих фаз вне зависимости от способа разбиения их на отдельные отрезки. Для учета же влияния указанных точек соприкосновения замечаем, что нашу систему можно формально рассматривать как «раствор» этих точек в обеих фазах. Если этот «раствор» слабый, то термодинамический потенциал Φ системы будет иметь вид

$$\Phi = \Phi_0 + nT\ln(n/eL) + n\psi,$$

где n — число точек соприкосновения на длине L. Отсюда

$$\partial\Phi/\partial n = T\ln(n/L) + \psi.$$

Для достаточно малых «концентраций» n/L (т. е. небольшого числа отрезков различных фаз) $\ln(n/L)$ имеет большое по абсолютной величине отрицательное значение, так что и

$$\partial\Phi/\partial n < 0.$$

Таким образом, Φ уменьшается с увеличением n, а поскольку Φ должно стремиться к минимуму, то это значит, что n будет стремиться увеличиваться (до тех пор, пока производная $\partial\Phi/\partial n$ не сделается положительной). Другими словами, обе фазы будут стремиться перемешиваться в виде все уменьшающихся отрезков, т. е. вообще не смогут существовать как раздельные фазы.

Отметим, однако, что главный — логарифмический — член в выражении для $\partial\Phi/\partial n$ пропорционален температуре. Поэтому высказанное утверждение не относится к абсолютному нулю температур.

НЕКОТОРЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

Шляпка $\hat{}$ над буквой обозначает оператор

Среднее значение величины обозначается чертой над буквой или угловыми скобками $\langle \dots \rangle$ (см. с. 17)

Фазовое пространство

p, q — обобщенные импульсы и координаты

$dp\,dq = dp_1 dp_2 \dots dp_s dq_1 dq_2 \dots dq_s$ — элемент объема фазового пространства (s — число степеней свободы)

$$d\Gamma = \frac{dp\,dq}{(2\pi\hbar)^s}$$

$\int' \dots d\Gamma$ — интеграл по всем физически различным состояниям

Термодинамические величины

Температура T

Объем V

Давление P

Энергия E

Энтропия S

Тепловая функция $W = E + PV$

Свободная энергия $F = E - TS$

Термодинамический потенциал $\Phi = E - TS + PV$

Термодинамический потенциал $\Omega = -PV$

Теплоемкость C_p, C_v (молекулярные теплоемкости c_p, c_v)

Число частиц N

Химический потенциал μ

Коэффициент поверхностного натяжения α

Площадь поверхности раздела $\mathfrak{G}$

Температура во всех формулах предполагается выраженной в энергетических единицах (способ перехода к градусам — см. с. 55, 152).

Ссылки на номера параграфов и формул в других томах этого курса снабжены римскими цифрами: I — том I «Механика» (1988 г.); II — том II «Теория поля» (1988 г.); III — том III «Квантовая механика» (1989 г.); IV — том IV «Квантовая электродинамика» (1989 г.); VII — том VII «Теория упругости» (1987 г.); VIII — том VIII «Электродинамика сплошных сред» (1992 г.); IX — том IX «Статистическая физика, часть 2» (1978 г.); X — том X «Физическая кинетика» (1979 г.).

Предметный указатель [1])

Абсолютно черное тело, 222
Адиабата Пуассона, 154
Азеотропная смесь, 341
Ангармоничность, 177, 232, 248

Барометрическая формула, 142, 315

Винтовые оси, 457
Вириальные коэффициенты, 269, 275
Водород орто- и пара-, 172
Вращающийся газ, 142, 153
Время релаксации, 19

Гравитационный коллапс, 379
Группа
— направлений, 475
— собственной симметрии, 476

Диамагнетизм Ландау, 204
Директор жидкого кристалла, 501
Дисперсионные соотношения, 436
Диссоциация газа, 353

Жидкие кристаллы, 499
— — дискотические, 495
— — нематические, 499
— — смектические, 500
— — холестерические, 500

Закон
— Больцмана, 220
— Генри, 314
— Грюнейзена, 238
— Дюлонга и Пти, 231
— Кирхгофа, 222
— Коновалова, 339
— Кюри, 186
— Паскаля, 62
— распределения, 313
— Рауля, 313
Закон смещения, 219
Звезда волнового вектора, 476

Идеальный раствор, 325
Инварианты Лифшица, 530
Индексы Миллера, 473

Классы
— гемиэдрические, голоэдрические, 468
— тэтартоэдрические, 468
Колебания акустические и оптические, 246
Конденсация
— , поведение теплоемкости, 215
— Бозе–Эйнштейна, 214
Континуальный интеграл, 547
Корреляционный радиус, 506, 541, 551, 582
Коэффициент полезного действия, 80
Кристаллические плоскости, 472

Летучесть, 268

Магнитная структура, 456
Макроскопическое состояние, 28
Малые представления, 477
Масштабные размерности, 557
Матрица плотности осциллятора, 115
Метастабильные состояния, 87, 299
Микроканоническое распределение, 27, 39, 135
Мономолекулярная пленка, 602

Несоизмеримые фазы, 473, 536, 565, 566
Нулевые дефекты, 226

Обменная энергия, 128, 286

[1]) Этот указатель дополняет оглавление книги, не повторяя его. В указатель включены термины и понятия, напосредственно не отраженные в оглавлении.

Обратимость и необратимость, 51, 55, 64
Основные периоды, 459
Особенности ван Хова, 249
Отклик, 430

Парамагнетизм Паули, 204
Плазма, 199, 279, 285
Плоскости зеркального скольжения, 458
Подсистемы, 15, 20
Постоянная
— Больцмана, 55
— Стефана–Больцмага, 219
Потенциал Ω, 95, 134
Правило
— рычага, 293, 339
— сумм, 451
Предельные частоты, 247, 489

Равновесие
— неполное, 28
— статистическое, 19
Радиус дебаевский, 281
Распределение
— большое каноническое, 134
— Планка, 217
Реакция эндотермическая, экзотермическая, 354
Ретроградная конденсация, 341

Сверхструктура, 533
Симофорные группы, 469
Сингонии, 461
Случайная сила, 413, 427
Состояния чистые и смешанные, 34
Статистическая
— независимость, 20
— сумма, 112
Статистический
— ансамбль, 23
— вес
— — состояния, 42
— — уровня, 162

Температура вырождения, 199
Теорема
— вириала, 119
— о малых добавках, 70, 95
Теплоемкость, 66
— при диссоциации, 353
Теплота разбавления, 328
Термодинамически взаимные величины, 384, 416
Термодинамические потенциалы, 69
Термостат, 44
Точка
— Бойля, 267
— инверсии, 268, 274
— Лифшица, 565, 566
— равных концентраций, 334
— тройная, 294, 333

Упорядоченность кристаллов, 226, 509
Уравнение состояния, 72

Фазовое пространство, 14
Физически неприводимое представление, 481
Флуктуации
— квазистационарные, 411
— термодинамические, 411
Флуктуационная область, 543, 557
Флукуация относительная, средняя квадратичная, 21, 389
Формула
— Вант-Гофа, 310
— Вина, 218
— Кубо, 451
— Рэлея–Джинса, 218

Химическая постоянная, 154, 163
Химический потенциал, 94, 165

Цикл Карно, 80

Черные дыры, 100

Эвтектическая точка, 342
Эквивалентные
— векторы, 476
— узлы, 457
Элементарная ячейка, 459
Энтропия смещения, 323
Эргодическая гипотеза, 27
Эффект де-Гааза–ван Альвена, 210
Эффективное сечение, 144