



ИЗДАТЕЛЬСТВО
«МИР»

STATISTICAL MECHANICS

KERSON HUANG

Associate Professor of Physics
Massachusetts Institute of Technology

John Wiley & Sons, Inc., New York — London
1963

КЕРЗОН ХУАНГ

СТАТИСТИЧЕСКАЯ МЕХАНИКА

Перевод с английского
Н. М. ПЛАКИДЫ и В. Т. ХОЗЯИНОВА

Под редакцией
Ю. А. ЦЕРКОВНИКОВА

Издательство «Мир»

Москва 1966

В основе настоящей книги лежит курс лекций по статистической механике профессора Керзона Хуанга, прочитанный им в Массачусетском технологическом институте (США). Автор книги — американский физик-теоретик, известный своими оригинальными исследованиями по статистической механике, которые внесли значительный вклад в развитие этой области теоретической физики. Это обстоятельство обусловило высокий научный уровень книги и современный стиль изложения.

Последовательно и педагогически продуманно в книге изложены основы статистической физики и ряд конкретных вопросов, которые не только наглядно иллюстрируют применение общих методов, но и представляют большой научный интерес.

В конце каждой главы помещены интересные задачи, во многом способствующие закреплению изученного материала, что особенно ценно для студентов и аспирантов, а также для тех, кто изучает статистическую физику самостоятельно. Как основной курс, так и задачи могут оказаться весьма полезными лекторам и преподавателям вузов, читающим соответствующие курсы или ведущим семинарские занятия по этой дисциплине. Наконец, книга представляет интерес и для научных работников — физиков, химиков, инженеров, имеющих дело с применениями статистической механики и желающих восстановить в памяти ее основные результаты.

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА ПЕРЕВОДА

Предлагаемая читателю в русском переводе книга известного американского физика-теоретика Керзона Хуанга представляет собой курс статистической механики, предназначенный главным образом для студентов. Она была создана на основе годового курса лекций, читавшегося автором в Массачусетском технологическом институте (США). До настоящего времени у нас и за границей вышло в свет несколько хороших книг по статистической механике. Однако в большинстве из них не получил отражения громадный прогресс, достигнутый в последние годы в области теории систем многих частиц, особенно в связи с разработкой эффективных методов исследования, основанных на применении методов квантовой теории поля. Автор предлагаемой книги сам внес значительный вклад в развитие статистической физики. Это обусловило высокий научный уровень и современный стиль изложения и, естественно, повлияло на отбор материала.

Книга состоит из трех основных частей и приложений. Первая часть является введением к систематическому изложению статистической механики. Она посвящена термодинамике и классической кинетической теории. Большое внимание уделяется H -теореме Больцмана. Такое введение обусловлено педагогическими соображениями и позволяет автору на примере классической кинетической теории разъяснить принципы, лежащие в основе статистической механики. Кроме того, главы, посвященные классической кинетической теории, имеют и самостоятельный интерес, так как в них кратко и ясно изложены вопросы, связанные с выводом уравнений гидродинамики, а также метод Энскога и Чепмена для решения кинетического уравнения Больцмана.

Во второй части книги автор переходит к систематическому изложению статистической механики на основе метода Гиббса. В этой части рассмотрены вопросы, касающиеся идеальных и неидеальных квантовых и классических систем. Здесь читатель может познакомиться с методом групповых разложений, с современной постановкой квантовой задачи многих тел, с проблемой фазовых переходов, являющейся одной из важнейших в статистической механике.

Третья часть посвящена приложениям результатов общей теории к некоторым специальным проблемам. В ней рассмотрены модель Изинга и предложенное Онсагером решение задачи Изинга для двумерного случая, а также вопросы, касающиеся жидкого гелия и неидеального бозе-газа. Подробное рассмотрение этих задач не только

превосходно иллюстрирует применение современных методов, но ценно и само по себе, поскольку указанные вопросы относятся к числу тех, которые активно разрабатываются в настоящее время и имеют большой научный интерес. В приложениях рассмотрены некоторые вспомогательные теоремы и изложен метод вторичного квантования, являющийся основой применения методов квантовой теории поля в статистической механике.

В целом книга К. Хуанга является весьма содержательным курсом. Благодаря удачному подбору и расположению материала она позволяет читателю, начав с основ статистической механики, с наименьшей затратой времени войти в круг вопросов, интересующих современного исследователя, и познакомиться с основными применяемыми в настоящее время методами.

Краткое и четкое изложение специальных вопросов делает книгу полезной не только для студентов и аспирантов, но и для научных работников, так как дает им возможность быстро восстановить в памяти или изучить заново интересующие их разделы статистической механики. Книга будет полезна также для преподавателей и лекторов. Она „опробована“ автором на студенческой аудитории и поэтому обладает значительными педагогическими достоинствами. Помещенные в конце каждой главы весьма содержательные задачи представляют собой готовый материал для проведения со студентами семинарских занятий по теме, изложенной в данной главе.

Как уже отмечалось выше, научные интересы автора определенным образом отразились на содержании книги, особенно в той ее части, которая посвящена приложениям. Так, большое внимание уделяется проблеме сверхтекучести, над которой автор много работал, но не отражены вопросы, связанные со сверхпроводимостью. В книге не изложен метод функций Грина и диаграммная техника, широко применяемые в современной статистической механике. Однако после того, как читатель усвоит содержание книги, ему уже нетрудно будет познакомиться с этими вопросами по оригинальным статьям или монографиям¹⁾.

Перевод дается полностью — без сокращений и изменений. Имеющаяся в книге литература в необходимых случаях дополнена редактором перевода ссылками на отдельные важные работы; кроме того, исправлены замеченные опечатки американского издания.

Перевод выполнили Н. М. Плакида (предисловие, гл. 1—6) и В. Т. Хозяинов (гл. 7—19 и приложения).

Ю. Церковников

¹⁾ См., например, В. Л. Бонч-Бруевич, С. В. Тябликов, Метод функций Грина в статистической механике, М., 1961; А. А. Абрикосов, Л. П. Горьков, И. Е. Дзялошинский, Методы квантовой теории поля в статистической механике, М., 1962. Простое изложение основ метода функций Грина дано в обзорной статье Д. Н. Зубарева [Усп. физич. наук, 71, 71 (1930)].

ПРЕДИСЛОВИЕ

Эта книга возникла на основе годового курса лекций по статистической механике, который я читал в Массачусетском технологическом институте. Она предназначена в основном для студентов старших курсов и аспирантов-физиков.

Целью этой книги является изложение статистической механики как органической части теоретической физики — дисциплины, задача которой состоит в описании явлений природы на основе одной объединяющей все теории. Такой теорией в настоящее время является квантовая механика.

Это не означает, однако, что книга целиком посвящена выводу статистической механики из квантовой механики; такой способ изложения не способствовал бы изучению предмета. Более того, подобного вывода пока не существует.

В настоящей книге в качестве отправной точки при изложении статистической механики берутся определенные феноменологические постулаты, связь которых с квантовой механикой я попытался выявить максимально ясно и получить из них определенные физические следствия по возможности наиболее простым и непосредственным образом.

Изложению собственно статистической механики предшествует краткое, но логически замкнутое изложение термодинамики и классической кинетической теории газов. Такой порядок с педагогической точки зрения диктуется двумя причинами. Во-первых, термодинамика успешно описывает значительную часть макроскопических явлений, рассматриваемых в статистической механике. При этом термодинамическое описание основывается не на молекулярной динамике, а на нескольких простых и интуитивно очевидных постулатах, сформулированных в рамках привычных понятий. Когда читатель ознакомится с термодинамикой, задача статистической механики сведется к объяснению термодинамики. Во-вторых, классическая кинетическая теория газов является единственным известным частным случаем, когда термодинамика может быть выведена из основных принципов, т. е. молекулярной динамики. Изучение этого частного случая поможет нам понять, почему способ описания, принятый в статистической механике, оказывается пригодным.

Значительная часть книги посвящена некоторым приложениям статистической механики. Выбор последних диктовался их интересом для

физиков, ценностью их как иллюстрации вычислительных методов, а также моими личными вкусами.

Для чтения первой половины книги читатель должен хорошо знать классическую механику и иметь некоторые интуитивные представления о термодинамике и кинетической теории. Для чтения второй части книги необходимо владение методами квантовой механики. Математическая подготовка, требуемая от читателя, не превышает той, которая нужна при изучении классической и квантовой механики.

Некоторые места книги, напечатанные мелким шрифтом, при первом чтении могут быть опущены. В конце большинства глав помещены задачи. Они иллюстрируют или дополняют материал, изложенный в тексте. Серьезный читатель должен рассматривать их как неотъемлемую часть курса.

Возможно, что материал этой книги не может быть полностью изучен в течение одного года. Поэтому полезно привести список глав, образующих «костяк» книги. Это гл. 3, 4, 7, 8 (из этой главы можно исключить § 5—7), а также гл. 9, 11 и 12.

Я благодарен моей жене за составление указателя и проф. Клейну за полезные замечания, сделанные им при чтении рукописи книги.

Керзон Хуанг

Кембридж, Массачусетс,
февраль 1963 г.

**А. ТЕРМОДИНАМИКА
И КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ**

ЗАКОНЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

§ 1. ВВОДНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Термодинамика является феноменологической теорией макроскопических систем. Поэтому ее основные понятия берутся непосредственно из эксперимента. Ниже приводится перечень основных понятий, которые оказалось удобно ввести на основании опытных наблюдений. Мы будем предельно краткими, поскольку предполагается, что читатель знаком с этими понятиями.

а. *Термодинамическая система* — любая макроскопическая система.

б. *Термодинамические параметры* — измеримые макроскопические величины, связанные с системой, например давление P , объем V , температура T , магнитное поле B . Они определяются экспериментально.

в. *Термодинамическое состояние* определяется совокупностью значений всех термодинамических параметров, необходимых для описания системы.

г. *Термодинамическое равновесие* — термодинамическое состояние системы, которое не меняется со временем.

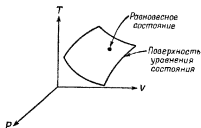
д. *Уравнение состояния* — функциональное соотношение между термодинамическими параметрами системы, находящейся в равновесии. Если P , V и T — термодинамические параметры системы, то уравнение состояния имеет вид

$$f(P, V, T) = 0;$$

таким образом, число независимых переменных в системе уменьшается с трех до двух. Предполагается, что функция f задается как одна из характеристик системы. Обычно состояние такой системы изображается точкой в трехмерном P — V — T -пространстве. Уравнение состояния определяет тогда поверхность в этом пространстве, как показано на фиг. 1. Любая точка на этой поверхности представляет равновесное состояние системы. В термодинамике под состоянием системы всегда подразумевают равновесное состояние, если не оговорено обратное.

е. *Термодинамический процесс* представляет собой изменение состояния системы. Если начальное состояние было равновесным, то процесс может быть вызван только изменением внешних условий.

Процесс называется *квазистатическим*, если внешние условия меняются так медленно, что в любой момент времени систему можно считать равновесной. Процесс называется *обратимым*, если при изменении внешних условий в обратном порядке система проходит в обратном порядке те же состояния, что и при прямом процессе. Обратимые процессы являются квазистатическими, но обратное утверждение не всегда верно. Например, бесконечно медленное расширение газа в пустоту является квазистатическим, но необратимым процессом.



Фиг. 1. Геометрическое представление уравнения состояния.

ж. *P—V-диаграмма* системы представляет собой проекцию точек поверхности, определяемой уравнением состояния, на плоскость *P—V*. Каждая точка *P—V*-диаграммы соответствует, таким образом, равновесному состоянию системы. Обратимый процесс изображается непрерывной линией на *P—V*-диаграмме. Линии, соответствующие обратимым процессам определенных типов, имеют специальные названия: *изотерма*, *адиабата* и т. д. Необратимый процесс не может быть изображен таким способом.

з. Понятие *работы* взято из механики. Например, для системы с параметрами *P*, *V* и *T* работа *dW*, совершаемая ею при увеличении объема на *dV*, определяется равенством

$$dW = P dV,$$

которое нетрудно обобщить на другие случаи.

и. *Теплота* — энергия, поглощаемая однородной системой при увеличении температуры, если при этом работа не производится. Если ΔQ — малое количество тепла, поглощенное системой, а ΔT — обусловленное этим малое изменение температуры, то *теплоемкость системы C* определяется соотношением

$$\Delta Q = C \Delta T.$$

Теплоемкость зависит от свойств системы и является одной из ее характеристик. Из опыта известно, что при одной и той же раз-

ности температур ΔT величина ΔQ может быть различной при разных способах нагревания системы. Следовательно, теплоемкость зависит от способа нагревания. Обычно рассматривают теплоемкости C_V и C_P , соответствующие нагреванию при постоянном объеме и давлении. Теплоемкость единицы массы или грамм-молекулы вещества называют *удельной теплоемкостью*.

к. *Термостат* — система настолько большая, что при поглощении или выделении любого конечного количества тепла температура ее не меняется.

л. Система называется *теплоизолированной*, если невозможен ее теплообмен с внешней средой. Тепловую изоляцию системы можно обеспечить, если заключить ее в *адиабатическую оболочку*. Любой процесс, происходящий при тепловой изоляции системы, называется адиабатическим.

м. Термодинамические величины называются *экстенсивными*, если они пропорциональны количеству вещества рассматриваемой системы, и *интенсивными*, если они не зависят от количества вещества. Отметим важный опытный факт: все термодинамические величины с хорошим приближением являются либо экстенсивными, либо интенсивными.

н. *Идеальный газ* является важной идеализированной термодинамической системой. Из экспериментов известно, что при достаточном разрежении все газы ведут себя одинаковым образом. Идеализированная система, обладающая свойствами предельно разреженных газов, и представляет собой идеальный газ. Параметрами идеального газа являются давление P , температура T , объем V и число молекул N . При постоянной температуре уравнение состояния определяется законом Бойля

$$\frac{PV}{N} = \text{const.}$$

Значение постоянной зависит от используемой шкалы температур.

о. Уравнение состояния идеального газа определяет шкалу температур — *шкалу температур идеального газа* T :

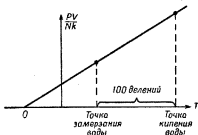
$$PV = NkT,$$

где $k = 1,38 \cdot 10^{-16}$ эрг/град — постоянная Больцмана.

Значение этой постоянной определяется выбором единицы измерения температуры, которой в данном случае является градус Цельсия. Эта шкала универсальна вследствие того, что свойства идеального газа не зависят от его природы. Начало отсчета температуры $T = 0$ здесь выбрано пока произвольно. Позднее мы увидим, что, согласно второму закону термодинамики, этот выбор в действительности имеет абсолютный смысл.

Чтобы построить шкалу температур идеального газа, поступим следующим образом. Измерим величину PV/Nk для идеального газа

при температурах кипения воды и замерзания воды. Отметим эти две точки на графике и проведем через них прямую линию, как показано на фиг. 2. Точку пересечения этой прямой с осью абсцисс примем за начало отсчета температуры. Единицу измерения температуры выберем так, чтобы интервал между температурами кипения и замерзания воды содержал сто единиц. Полученная таким образом шкала представляет собой шкалу Кельвина ($^{\circ}\text{K}$). Чтобы воспользоваться этой шкалой, тело, температуру которого мы хотим измерить,



Фиг. 2. Шкала температур идеального газа.

нужно привести в тепловой контакт с идеальным газом (роль которого, например, может играть газообразный гелий при достаточно низкой плотности), измерить далее величину PV/Nk идеального газа и определить температуру по графику на фиг. 2. Уравнение состояния идеального газа можно записать в другой, эквивалентной форме:

$$PV = nRT,$$

где n — число молей (грамм-молекул) газа и R — газовая постоянная,

$$R = 8,315 \text{ дж/град} = 1,986 \text{ кал/град} = 0,0821 \text{ л} \cdot \text{атм/град}.$$

Значение ее определяется постоянной Больцмана и числом Авогадро:

$$N_0 = 6,203 \cdot 10^{23} \text{ атом/моль}.$$

Большую часть перечисленных понятий можно достаточно глубоко уяснить лишь с точки зрения молекулярной теории. Пока что мы будем вынуждены удовлетвориться определением их, взятым из эксперимента.

В дальнейшем мы введем термодинамические законы, которые можно рассматривать как аксиомы для построения математической модели, описывающей термодинамические свойства. Из этих аксиом можно вывести строгие следствия, однако необходимо помнить, что модель может лишь приближенно соответствовать реальной физичес-

кой картине; термодинамические законы могут и не быть строгими следствиями молекулярных законов, которые мы считаем основными физическими законами природы. Термодинамические законы являются, таким образом, лишь удобным феноменологическим обобщением макроскопических наблюдений, поэтому они должны правильно (хотя, может быть, и приближенно) описывать реальные физические процессы. Связь между термодинамическими и молекулярными законами будет обсуждаться позднее, при рассмотрении кинетической теории.

Математический аппарат термодинамики может быть построен на основе ряда аксиом, как это обычно принято в математике. Тем не менее ввиду сказанного выше такой способ изложения мало дает для понимания физической стороны предмета.

§ 2. ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Пусть ΔQ — полное количество тепла, поглощенное системой при произвольном термодинамическом процессе, а ΔW — полная работа, произведенная при этом системой. Первый закон термодинамики гласит, что величина ΔU , определяемая равенством

$$\Delta U = \Delta Q - \Delta W, \quad (1.1)$$

одинакова для всех процессов, в результате которых система переходит из данного начального состояния в данное конечное.

Это сразу позволяет определить функцию состояния U , называемую внутренней энергией. Ее значение для любого состояния можно найти следующим образом. Будем считать исходным произвольное фиксированное состояние. Тогда внутренняя энергия некоторого состояния определяется разностью $\Delta Q - \Delta W$ при *любом* процессе, в результате которого система переходит из исходного состояния в рассматриваемое. Найденная таким образом внутренняя энергия определяется с точностью до произвольной аддитивной постоянной. Из эксперимента известно, что внутренняя энергия U является экстенсивной величиной. Это следует из того, что молекулярные силы обладают насыщением, т. е. энергия системы удваивается, если удваивается ее масса.

Экспериментальным обоснованием первого закона является опыт Джоуля, который доказал эквивалентность механической и тепловой энергий, продемонстрировав возможность полного превращения механической работы в тепло. Если тепло рассматривать как одну из форм энергии, то его необходимо учитывать и при формулировке закона сохранения энергии. Первый закон термодинамики как раз и является, в частности, законом сохранения тепловой и механической энергий.

Для процессов с бесконечно малым изменением термодинамических параметров первый закон сводится к утверждению, что дифференциал

$$dU = dQ - dW \quad (1.2)$$

является полным. Это значит, что существует функция U , дифференциал которой равен dU , или интеграл $\int dU$ не зависит от пути интегрирования, а определяется лишь пределами интегрирования. Этими свойствами не обладают, очевидно, приращения dQ и dW .

Рассмотрим дифференциал $df = g(A, B)dA + h(A, B)dB$. Этот дифференциал будет полным, если выполнится условие $\partial g/\partial B = \partial h/\partial A$. Обсудим некоторые следствия того, что дифференциал dU является полным. Рассмотрим систему с параметрами P, V, T . Любую пару из этих трех переменных можно выбрать в качестве независимых переменных, полностью определяющих состояние системы. Тогда третий параметр определяется уравнением состояния. Мы можем, например, считать $U = U(P, V)$. В этом случае

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V dP + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P dV. \quad (1.3)^1$$

Из условия, что dU является полным дифференциалом, сразу же получаем

$$\frac{\partial}{\partial V} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V \right]_P = \frac{\partial}{\partial P} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P \right]_V. \quad (1.4)$$

Выбирая в качестве независимых переменных последовательно пары переменных (P, V) , (P, T) и (V, T) , мы легко получаем следующие выражения для тепла, поглощенного системой при бесконечно малом изменении переменных (при котором $dW = PdV$):

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V dP + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P + P \right] dV, \quad (1.5)$$

$$dQ = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right] dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T + P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \right] dP, \quad (1.6)$$

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P \right] dV. \quad (1.7)$$

Полученные выражения для dQ в таком виде практически мало пригодны, так как входящие в них частные производные обычно неизвестны и не могут быть непосредственно измерены. Они будут преобразованы к более удобному виду, когда мы рассмотрим второй закон термодинамики.

¹) Символ $(\partial U/\partial P)_V$ означает частную производную от U по P при постоянном V .

Из уравнений для dQ можно сразу же получить следующие соотношения:

$$C_V \equiv \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \quad (1.8)$$

$$C_P \equiv \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P, \quad (1.9)$$

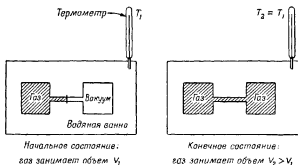
где величина $H = U + PV$ называется энтальпией системы.

Рассмотрим некоторые приложения первого закона термодинамики.

а. Обсуждение опыта Джоуля по свободному расширению газа. В этом опыте исследуется свободное расширение идеального газа в пустоту. Начальное и конечное состояния изображены на фиг. 3.

Результаты опыта: $T_1 = T_2$.

Следствия опыта. Поскольку газ не совершает работы над внешней средой, то $\Delta W = 0$. Изменение температуры равно нулю:



Фиг. 3. Опыт Джоуля по расширению газа в пустоту.

$\Delta T = 0$, следовательно, и $\Delta Q = 0$. Таким образом, согласно первому закону термодинамики, изменение внутренней энергии газа $\Delta U = 0$. Иными словами, два состояния идеального газа, характеризующиеся одинаковой температурой, но разным объемом, имеют одну и ту же внутреннюю энергию. Поскольку температуру и объем можно выбрать в качестве независимых переменных и поскольку внутренняя энергия U является функцией состояния, мы приходим к выводу, что для идеального газа внутренняя энергия U является функцией только температуры. К этому выводу можно прийти также и теоретически на основе второго закона термодинамики, не обращаясь к специальному эксперименту.

б. *Внутренняя энергия идеального газа.* Поскольку U зависит только от T , то из (1.8) получаем

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{dU}{dT}.$$

Предполагая, что теплоемкость C_V не зависит от температуры, найдем

$$U = C_V T + \text{const.}$$

Произвольную аддитивную постоянную можно положить равной нулю.

в. *Разность теплоемкостей $C_P - C_V$ для идеального газа.* Энтальпия идеального газа является функцией только температуры

$$H = U + PV = (C_V + Nk)T.$$

Следовательно, из (1.9) получаем

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = \frac{dH}{dT} = C_V + Nk,$$

или

$$C_P - C_V = Nk.$$

Таким образом, идеальный газ выгодней нагревать при постоянном объеме, чем при постоянном давлении. Интуитивно это очевидно: при постоянном объеме не производится работа, и вся тепловая энергия идет на увеличение внутренней энергии.

§ 3. ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Формулировка второго закона

Из опыта известно, что существуют такие процессы, которые удовлетворяют закону сохранения энергии и в то же время никогда не происходят в природе. Например, никто никогда не видел, чтобы камень, лежащий на полу, вдруг самопроизвольно охладился и подпрыгнул к потолку, превратив, таким образом, отданную тепловую энергию в потенциальную. Второй закон как раз и включает в термодинамику подобные опытные факты. Приведем две эквивалентные формулировки второго закона термодинамики, из которых будет видно, что экспериментальной основой его являются хорошо известные, постоянно наблюдаемые свойства макроскопических систем.

Формулировка Кельвина. Не существует такого термодинамического процесса, *единственным* результатом которого было бы превращение некоторого количества тепла, полученного из термостата, целиком в работу.

Формулировка Клаузиуса. Не существует такого термодинамического процесса, *единственным* результатом которого была бы

передача некоторого количества тепла, полученного от менее нагретого тела, более нагретому телу.

Основной смысл этих формулировок заключен в слове „единственный“. Достаточно одного примера, чтобы показать, в чем состоит суть дела. Идеальный газ, расширяющийся обратимо и изотермически, совершает некоторую работу. Поскольку в этом процессе изменение внутренней энергии $\Delta U = 0$, то работа, совершенная газом, равна количеству тепла, поглощенного газом при расширении. Следовательно, некоторое количество тепла полностью перешло в работу. Однако это не единственный результат процесса, так как в конечном состоянии объем газа увеличился. Такой процесс допускается вторым законом термодинамики.

Формулировка Кельвина эквивалентна формулировке Клаузиуса. Для доказательства этого достаточно показать, что если формулировка Кельвина неверна, то неверна и формулировка Клаузиуса, и наоборот.

Докажем сначала, что *если неверна формулировка Кельвина, то неверна и формулировка Клаузиуса*. Предположим, что формулировка Кельвина неверна. Тогда мы можем получить некоторое количество тепла из термостата при температуре T_1 и полностью превратить его в работу без каких-либо других изменений в системе. Теперь мы можем превратить эту работу в тепло, которое мы сообщим термостату с температурой $T_2 > T_1$ опять без каких-либо других изменений в системе. (Практически это можно сделать так же, как в опыте Джоуля по доказательству эквивалентности тепловой и механической энергий.) Конечным результатом этого двухступенчатого процесса будет передача тепла от менее нагретого тела к более нагретому без каких-либо других изменений в системе и окружающих телах. Следовательно, формулировка Клаузиуса несправедлива.

Докажем теперь, что *из несправедливости формулировки Клаузиуса следует несправедливость формулировки Кельвина*. Предварительно дадим определение *тепловой машины*. Будем называть тепловой машиной термодинамическую систему, которая может совершать циклический процесс (т. е. процесс, у которого конечное состояние совпадает с начальным), причем в течение этого процесса в системе происходят только следующие изменения:

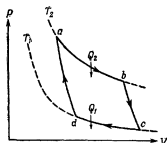
- поглощение некоторого количества тепла $Q_2 > 0$ из термостата с температурой T_2 ;
- выделение некоторого количества тепла $Q_1 > 0$ в термостат с температурой T_1 , причем $T_1 < T_2$;
- совершение некоторой работы $W > 0$.

Предположим, что формулировка Клаузиуса неверна. Возьмем некоторое количество тепла Q_2 из термостата с температурой T_1 и сообщим его термостату с температурой $T_2 > T_1$. Заставим теперь тепловую машину работать, подобрав ее параметры так, чтобы за

один цикл она поглощала как раз количество тепла Q_2 из термостата с температурой T_2 . Тогда конечным результатом одного циклического процесса будет выделение некоторого количества тепла из термостата с температурой T_1 и превращение его целиком в работу без каких-либо других изменений в системе. Отсюда следует, что неверна и формулировка Кельвина. Этим завершается доказательство эквивалентности обеих формулировок второго закона термодинамики.

Машина Карно

Тепловая машина, совершающая указанный выше циклический процесс обратимым способом, называется *машиной Карно*. В машине Карно произвольное рабочее тело совершает обратимый циклический процесс, изображенный на $P - V$ -диаграмме на фиг. 4. Здесь ab — изотерма для температуры T_2 , вдоль которой система получает некоторое количество тепла Q_2 ; bc — адиабата; cd — изотерма для температуры $T_1 < T_2$, вдоль которой система отдает некоторое количество тепла Q_1 ; da — адиабата. Машину Карно можно также изобразить



Фиг. 4. Машина Карно.

в виде схемы, показанной в нижней части фиг. 4. Работа, совершаемая системой за один цикл, согласно первому закону термодинамики, равна

$$W = Q_2 - Q_1,$$

поскольку для любого циклического процесса $\Delta U = 0$. Коэффициент полезного действия (к. п. д.) машины определяется следующим образом:

$$\eta = \frac{W}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2}.$$

Покажем, что если $W > 0$, то $Q_1 > 0$ и $Q_2 > 0$. Доказательство состоит в следующем. Очевидно, что $Q_1 \neq 0$, иначе мы сразу же приходим к противоречию со вторым законом термодинамики в формулировке Кельвина. Предположим, что $Q_1 < 0$. Это значит, что машина поглощает некоторое количество тепла Q_2 из термостата при

температуре T_2 и некоторое количество тепла $-Q_1$ из термостата при температуре T_1 и превращает полное количество тепла $Q_2 - Q_1$ в работу. Теперь мы можем превратить эту работу, которая, по предположению, положительна, в тепло и передать его термостату при температуре T_2 без каких-либо других изменений в системе. Конеч-

ным результатом этих процессов является передача некоторого положительного количества тепла $-Q_1$ от термостата при температуре T_1 к термостату при температуре T_2 без каких-либо других изменений в системе. Так как по предположению $T_2 > T_1$, то это невозможно, согласно формулировке Клаузиуса. Следовательно, $Q_1 > 0$. Поскольку $W = Q_2 - Q_1$ и $W > 0$, то отсюда непосредственно следует, что $Q_2 > 0$; это и требовалось доказать.

Точно так же можно показать, что если $W < 0$, то $Q_1 < 0$ и $Q_2 < 0$. В этом случае машина совершает циклический процесс в обратном порядке и становится холодильником.

Следующая теорема показывает важность введения понятия машины Карно.

Теорема Карно. К. п. д. тепловой машины, работающей в заданном интервале температур, не может быть больше к. п. д. машины Карно, работающей в том же интервале температур.

Доказательство. Пусть машина Карно C и произвольная тепловая машина X работают между термостатами при температурах T_2 и T_1 ($T_2 > T_1$), как показано на фиг. 5. Согласно первому закону термодинамики, мы имеем

$$W = Q_2 - Q_1, \quad W' = Q_2' - Q_1'.$$

Предположим, что

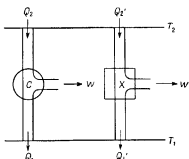
$$\frac{Q_2}{Q_2'} = \frac{N'}{N},$$

где N' и N — целые числа. Мы можем с любой степенью точности удовлетворить этому равенству, выбрав N' и N достаточно большими. Заставим теперь машину Карно совершить N циклов в обратном направлении, а машину X , наоборот, N' циклов в прямом направлении. В результате этих процессов получим

$$W_{\text{полн}} = N'W' - NW.$$

$$(Q_2)_{\text{полн}} = N'Q_2' - NQ_2 = 0,$$

$$(Q_1)_{\text{полн}} = N'Q_1' - NQ_1.$$



Фиг. 5. Схема, используемая при доказательстве теоремы Карно.

С другой стороны, мы можем также написать

$$W_{\text{полн}} = (Q_2)_{\text{полн}} - (Q_1)_{\text{полн}} = - (Q_1)_{\text{полн}}.$$

Чтобы не прийти к противоречию со вторым законом в формулировке Кельвина, мы должны потребовать выполнения условия

$$W_{\text{полн}} \leq 0,$$

откуда получаем

$$(Q_1)_{\text{полн}} \geq 0.$$

Другими словами, мы должны иметь

$$N'Q'_1 - NQ_1 \geq 0,$$

$$Q_2Q'_1 - Q'_2Q_1 \geq 0,$$

$$\frac{Q_1}{Q_2} \leq \frac{Q'_1}{Q'_2}.$$

Следовательно,

$$\left(1 - \frac{Q_1}{Q_2}\right) \geq \left(1 - \frac{Q'_1}{Q'_2}\right),$$

что и требовалось доказать. Так как X — произвольная тепловая машина, то она может быть и машиной Карно. Таким образом, мы получаем тривиальное следствие: все машины Карно, работающие между одними и теми же термостатами, имеют одинаковый к. п. д.

Абсолютная шкала температур

Полученное следствие из теоремы Карно дает способ определения абсолютной шкалы температур. Он состоит в следующем. Если к. п. д. машины Карно, работающей между термостатами при абсолютных температурах θ_1 и θ_2 ($\theta_2 > \theta_1$), равен η , то

$$\frac{\theta_1}{\theta_2} = 1 - \eta.$$

Так как $0 \leq \eta \leq 1$, то абсолютная температура любого термостата всегда положительна. Чтобы получить равномерную шкалу температур, объединим несколько машин Карно, каждая из которых совершает одну и ту же работу W , так, чтобы тепло, выделяемое одной

из них, поглощалось другой, как это изображено на фиг. 6. Очевидно, что для любого n мы имеем

$$Q_{n+1} - Q_n = W,$$

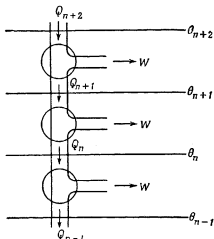
$$\frac{Q_n}{Q_{n+1}} = \frac{\theta_n}{\theta_{n+1}}.$$

Последнее равенство можно записать в виде

$$\frac{\theta_n}{Q_n} = \frac{\theta_{n+1}}{Q_{n+1}} = x.$$

Следовательно, величина $x \equiv \theta_n/Q_n$ не зависит от номера n . Нетрудно видеть, что величина

$$\theta_{n+1} - \theta_n = xW$$



Фиг. 6. Определение абсолютной шкалы температур с помощью последовательно включенных машин Карно.

также не зависит от n . Таким образом, шкала температур равномерна. Выбирая $xW = 1^\circ \text{K}$, получаем абсолютную шкалу температур Кельвина. Следует отметить следующие ее особенности:

а. Определение абсолютной шкалы температур не связано с какими-либо особыми свойствами термометрического вещества. Абсолютная шкала определяется законом, общим для всех систем, — вторым законом термодинамики.

б. Предельная температура $\theta = 0$, самая низкая температура шкалы, называется абсолютным нулем. В действительности не

существует машины Карно, у которой температура холодильника была бы равна нулю, так как это противоречило бы второму закону термодинамики. Абсолютный нуль существует лишь как некоторая предельная температура.

в. Абсолютная шкала температур Кельвина θ эквивалентна шкале температур идеального газа T , если выбрать $T > 0$. Это можно легко доказать, используя идеальный газ в качестве рабочего тела в машине Карно. Далее мы не будем различать эти две шкалы температур и будем обозначать абсолютную температуру буквой T .

§ 4. ЭНТРОПИЯ

Второй закон термодинамики позволяет определить функцию состояния — энтропию S , которая в дальнейшем окажется нам полезной. Ее определение можно ввести на основании следующей теоремы.

Теорема Клаузиуса. Для произвольного циклического процесса, в любой точке которого может быть определена температура системы, выполняется следующее неравенство:

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0.$$

где интегрирование производится по одному циклу рассматриваемого процесса. Равенство выполняется для обратимого циклического процесса.

Доказательство. Обозначим рассматриваемый циклический процесс буквой \mathcal{C} . Разделим весь циклический процесс на n бесконечно малых последовательных процессов, для каждого из которых температуру можно считать постоянной. Предположим, что мы последовательно приводим систему в тепловой контакт с термостатами при температурах T_1, T_2, \dots, T_n . Пусть Q_i — количество тепла, поглощенное системой в i -м последовательном процессе из термостата при температуре T_i . Докажем, что

$$\sum_{i=1}^n \left(\frac{Q_i}{T_i} \right) \leq 0.$$

Доказательство теоремы мы получим, положив $n \rightarrow \infty$. Рассмотрим совокупность n машин Карно $\{C_1, C_2, \dots, C_n\}$, таких, что каждая машина C_i :

- работает между температурами T_i и T_0 ($T_0 \geq T_i$ для всех i);
- поглощает количество тепла $Q_i^{(0)}$ при температуре T_0 ;

в) отдает количество тепла Q_i при температуре T_i . По определению шкалы температур имеем

$$\frac{Q_i^{(a)}}{Q_i} = \frac{T_o}{T_i}.$$

Рассмотрим один цикл комбинированного процесса $\theta + \{C_1 + \dots + C_n\}$. Конечным результатом этого циклического процесса будет поглощение количества тепла

$$Q_o = \sum_{i=1}^n Q_i^{(a)} = T_o \sum_{i=1}^n \left(\frac{Q_i}{T_i} \right)$$

из термостата при температуре T_o и превращение его целиком в работу без каких-либо других изменений в системе. Согласно второму закону термодинамики, это возможно лишь при условии $Q_o \leq 0$. Следовательно,

$$\sum_{i=1}^n \left(\frac{Q_i}{T_i} \right) \leq 0.$$

Это доказывает первую часть теоремы.

Если рассматриваемый процесс θ является обратимым, мы можем совершить его в обратном порядке. Повторяя прежние рассуждения, мы приходим к тому же самому неравенству, с той лишь разницей, что знаки перед Q_i изменятся на обратные:

$$-\sum_{i=1}^n \left(\frac{Q_i}{T_i} \right) \leq 0.$$

Объединяя это неравенство с предыдущим (которое, очевидно, выполняется и для обратимого процесса θ), мы получаем

$$\sum_{i=1}^n \left(\frac{Q_i}{T_i} \right) = 0.$$

Этим завершается доказательство теоремы.

Следствие. Для обратимого процесса значение интеграла

$$\int \frac{dQ}{T}$$

не зависит от пути интегрирования, а определяется лишь начальным и конечным состояниями системы в процессе.

Доказательство. Обозначим начальное состояние через A и конечное состояние через B . Рассмотрим произвольные обратимые

процессы I, II, переводящие систему из A в B , и процесс II', обратный процессу II. Согласно теореме Клаузиуса, имеем

$$\int_I \frac{dQ}{T} + \int_{II'} \frac{dQ}{T} = 0.$$

Но

$$\int_{II'} \frac{dQ}{T} = - \int_{II} \frac{dQ}{T}.$$

Следовательно,

$$\int_I \frac{dQ}{T} = \int_{II} \frac{dQ}{T},$$

что и требовалось доказать.

На основании этого следствия мы можем определить функцию состояния — энтропию S . Это можно сделать следующим образом. Выберем произвольное фиксированное состояние O в качестве исходного. Тогда энтропия $S(A)$ любого состояния A определяется интегралом

$$S(A) \equiv \int_O^A \frac{dQ}{T},$$

где интегрирование производится вдоль любого обратимого процесса, переводящего систему из состояния O в состояние A . Таким образом, энтропия определяется с точностью до произвольной аддитивной постоянной¹⁾. Разность энтропий двух состояний, однако, определяется однозначно

$$S(A) - S(B) = \int_B^A \frac{dQ}{T},$$

где интегрирование производится вдоль любого обратимого процесса, переводящего систему из B в A . Как следует из этой формулы, для любого бесконечно малого *обратимого* процесса изменение

¹⁾ Это определение основано на предположении, что любое равновесное состояние A может быть достигнуто из исходного состояния O с помощью обратимого процесса. Другими словами, поверхность, определяемая уравнением состояния, состоит из одного листа. Если эта поверхность состоит из двух листов, не связанных друг с другом, то наше определение позволяет найти энтропию для состояний на каждом листе с точностью до произвольной аддитивной постоянной. Абсолютное значение этой постоянной, которое оказывается существенным при переходе с одного листа на другой, определяется третьим законом термодинамики, согласно которому при абсолютном нуле температуры энтропия $S = 0$ для всех листов.

энтропии определяется равенством

$$dS = \frac{dQ}{T},$$

где дифференциал dS является полным.

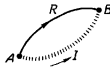
Отметим следующие свойства энтропии:

а) Для любого процесса

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} \leq S(B) - S(A),$$

где равенство имеет место для обратимого процесса.

Доказательство. Рассмотрим произвольные обратимый процесс R и необратимый процесс I , связывающие состояния A и B ,



Фиг. 7. Обратимый (R) и необратимый (I) переходы из состояния A в B .

как показано на фиг. 7. Для процесса R справедливость утверждения вытекает из определения энтропии S . Рассмотрим теперь циклический процесс, состоящий из процесса I и процесса, обратного R . Из теоремы Клаузиуса имеем

$$\int_I \frac{dQ}{T} - \int_R \frac{dQ}{T} \leq 0,$$

или

$$\int_I \frac{dQ}{T} \leq \int_R \frac{dQ}{T} = S(B) - S(A),$$

что и требовалось доказать.

б) Энтропия теплоизолированной системы никогда не убывает.

Доказательство. Теплоизолированная система не может обмениваться теплом с окружающей средой. Поэтому для нее $dQ = 0$ для любого процесса. Из предыдущего свойства мы сразу же получаем

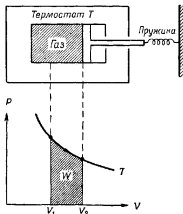
$$S(B) - S(A) \geq 0.$$

Равенство выполняется для обратимого процесса.

Отсюда непосредственно следует, что равновесным состоянием теплоизолированной системы при заданных внешних параметрах является состояние с максимальным значением энтропии.

Для выяснения физического смысла энтропии рассмотрим следующий пример. Пусть 1 моль идеального газа расширяется изотермически от объема V_1 до объема V_2 двумя способами: в первом случае происходит обратимое изотермическое расширение, во втором — необратимое расширение в пустоту. Вычислим изменение энтропии газа и окружающей среды в обоих случаях.

Обратимое изотермическое расширение. Процесс иллюстрируется фиг. 8. На P — V -диаграмме представлено состояние газа



Фиг. 8. Обратимое изотермическое расширение идеального газа.

(но не окружающей среды). Поскольку газ идеальный, внутренняя энергия $U = U(T)$. Следовательно, $\Delta U = 0$. Количество тепла, полученное газом, равно произведенной им работе, которая определяется заштрихованной площадью на P — V -диаграмме

$$\Delta Q = RT \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Следовательно,

$$(\Delta S)_{\text{газ}} = \int \frac{dQ}{T} = \frac{\Delta Q}{T} = R \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Термостат отдает количество тепла $-\Delta Q$. Таким образом,

$$(\Delta S)_{\text{терм}} = -\frac{\Delta Q}{T} = -R \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Изменение полной энтропии газа и термостата равно нулю. Работа, совершенная газом,

$$W = \Delta Q = RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

переходит в потенциальную энергию пружины, прикрепленной к поршню. Эта энергия может быть использована для сжатия газа в обратном процессе.

Свободное расширение газа в пустоту. Этот процесс иллюстрируется фиг. 3. Начальное и конечное состояния газа такие же, как и при обратимом изотермическом расширении. Поэтому изменение энтропии газа $(\Delta S)_{\text{газ}}$ имеет такую же величину, как и в предыдущем случае, поскольку энтропия является функцией состояния.

Итак,

$$(\Delta S)_{\text{газ}} = R \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Так как термостат не обменивался теплом с газом, то мы имеем

$$(\Delta S)_{\text{терм}} = 0;$$

отсюда следует, что энтропия всей системы — газа и термостата, возрастает на величину

$$(\Delta S)_{\text{полн}} = R \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

По сравнению с предыдущим случаем некоторое количество энергии, равное

$$W = T (\Delta S)_{\text{полн}},$$

как бы „теряется“; эту энергию можно было бы использовать, если бы расширение газа было обратимым. Этот пример иллюстрирует тот факт, что необратимость обычно связана с „потерями“ и отмечается ростом энтропии всей рассматриваемой системы. По этой причине энтропию данного состояния можно рассматривать как меру „недоступности“ энергии этого состояния для использования.

Здесь уместно отметить, что теплопроводность является необратимым процессом и, следовательно, сопровождается увеличением энтропии. Предположим, что по куску металла за 1 сек проходит количество тепла Q от термостата при температуре T_2 к термостату при температуре T_1 . Полное увеличение энтропии всей рассматриваемой системы за 1 сек равно

$$Q \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) > 0.$$

Обратимая передача тепла возможна только с помощью машины Карно, работающей между двумя термостатами.

В заключение обсудим вопрос об энтропии Вселенной. Энтропия Вселенной, если ее рассматривать как изолированную систему, не может уменьшаться. Более того, повседневный опыт дает нам многочисленные доказательства того, что во Вселенной происходят непрерывные изменения, большая часть которых протекает необратимым образом. Следовательно, энтропия всей Вселенной непрерывно растет, что должно неизбежно привести к „тепловой смерти“ — состоянию с максимальным значением энтропии. Действительно ли нашу Вселенную ждет такая судьба? Если для Вселенной точно выполняется второй закон термодинамики, то положительный ответ неизбежен. Однако в нашей Вселенной это не так, но установить это в рамках самой термодинамики невозможно.

Наша Вселенная подчиняется молекулярным законам, инвариантность которых относительно обращения времени исключает возможность существования таких естественных процессов, которые позволяли бы провести строгое разграничение между прошедшим и будущим, и поэтому на поставленный выше вопрос следует ответить отрицательно. Дело в том, что второй закон термодинамики не может быть точным законом природы.

При этом возникает новый вопрос: в каком смысле и в каких пределах справедлив второй закон термодинамики? Мы обсудим этот вопрос при изучении кинетической теории (см. гл. 4, § 4) и увидим, что второй закон термодинамики справедлив лишь „в среднем“ и в макроскопических явлениях отклонения от этого закона настолько редки, что во всех практических случаях ими можно пренебречь.

§ 5. НЕКОТОРЫЕ НЕПОСРЕДСТВЕННЫЕ СЛЕДСТВИЯ ВТОРОГО ЗАКОНА ТЕРМОДИНАМИКИ

Рассмотрим теперь следствия второго закона термодинамики, основанные на том, что dS является полным дифференциалом. Вспомним сначала одно из уравнений для величины dQ — уравнение (1.7):

$$dQ = C_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] dV.$$

Полагая $dQ = T dS$, получаем

$$dS = \left(\frac{C_V}{T} \right) dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] dV. \quad (1.10)$$

Поскольку dS является полным дифференциалом, то должно выполняться равенство

$$\left(\frac{\partial}{\partial V} \right)_T \left(\frac{C_V}{T} \right) = \left(\frac{\partial}{\partial T} \right)_V \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + \frac{P}{T} \right]. \quad (1.11)$$

Учитывая, что теплоемкость $C_V = (\partial U / \partial T)_V$, и выполняя дифференцирование в правой части равенства, после некоторых преобразований приходим к соотношению

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P. \quad (1.12)$$

Теперь легко вычислить производную $(\partial U / \partial V)_T$ для идеального газа. Используя уравнение состояния $P = NkT/V$, находим

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{NkT}{V} - P = 0.$$

Следовательно, внутренняя энергия U является функцией только температуры. Этот результат уже был получен с помощью первого закона термодинамики на основании опыта Джоуля по свободному расширению идеального газа. Теперь мы видим, что он логически вытекает из второго закона.

Подстановка (1.12) в (1.10) дает

$$T dS = C_V dT + T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV. \quad (1.13)$$

Преобразуя подобным же образом другое выражение для dQ , а именно выражение (1.6), получаем

$$T dS = C_P dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP. \quad (1.14)$$

Уравнения (1.13) и (1.14) можно преобразовать таким образом, что они будут содержать лишь легко измеримые величины. Для этого необходимо доказать следующее математическое утверждение.

Лемма. Пусть величины x , y , z связаны функциональной зависимостью $f(x, y, z) = 0$. Если w является функцией любой пары из этих трех переменных, то справедливы следующие соотношения:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_w \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_w = \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_w, \quad (a)$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{1}{(\partial y / \partial x)_z}, \quad (b)$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1. \quad (в)$$

Доказательство очевидно.

Определим следующие величины, которые легко измеряются экспериментально:

$$\alpha \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (\text{коэффициент теплового расширения}), \quad (1.15)$$

$$\kappa_T \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \quad (\text{изотермическая сжимаемость}), \quad (1.16)$$

$$\kappa_S \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S \quad (\text{адиабатическая сжимаемость}). \quad (1.17)$$

Используя лемму, получаем

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\frac{1}{(\partial T/\partial V)_P (\partial V/\partial P)_T} = \frac{(\partial V/\partial T)_P}{-(\partial V/\partial P)_T} = \frac{\alpha}{\kappa_T}. \quad (1.18)$$

Уравнения (1.13) и (1.14) теперь можно записать в требуемом виде

$$TdS = C_V dT + \frac{\alpha T}{\kappa_T} dV, \quad (1.19)$$

$$TdS = C_P dT - \alpha TV dP. \quad (1.20)$$

Эти уравнения обычно называют TdS -уравнениями.

Попытаемся теперь выразить разность теплоемкостей $C_P - C_V$ через другие экспериментально измеримые величины. Приравняв правые части уравнений (1.13) и (1.14), получаем

$$C_V dT + T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV = C_P dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP.$$

Выбирая в качестве независимых переменных P и V , запишем

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV + \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP.$$

Подстановка этого выражения в предыдущее равенство дает

$$\left[(C_P - C_V) \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \right] dV + \left[(C_P - C_V) \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right] dP = 0.$$

Так как дифференциалы dV и dP являются независимыми, коэффициенты при каждом из них в отдельности должны равняться нулю. Приравняв первый коэффициент нулю, находим

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

где было использовано тождество (в) доказанной выше леммы. Следовательно,

$$C_P - C_V = \frac{TV\alpha^2}{\kappa_T}. \quad (1.21)$$

Отсюда видно, что $(C_P - C_V) > 0$, если $\kappa_T \geq 0$. Из опыта известно, что для большинства веществ изотермическая сжимаемость $\kappa_T \geq 0$, хотя это не следует ни из первого, ни из второго законов термодинамики. Этот факт доказывается в статистической механике, исходя из природы межмолекулярных сил, и носит название теоремы Ван Хоа.

В заключение рассмотрим отношение теплоемкостей $\gamma \equiv C_P/C_V$. Уравнения (1.13) и (1.14) справедливы и для адиабатических про-

цессов, для которых $dS = 0$. В результате получаем следующие выражения для теплоемкостей C_V и C_P :

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

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

Поделим одно выражение на другое:

$$\frac{C_P}{C_V} = - \frac{(\partial V / \partial T)_P (\partial P / \partial T)_S}{(\partial P / \partial T)_V (\partial V / \partial T)_S} = - \frac{(\partial V / \partial T)_P}{(\partial P / \partial T)_V} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S = \frac{(\partial V / \partial P)_T}{(\partial V / \partial P)_S}. \quad (1.22)$$

Решая совместно (1.21) и (1.22), получаем выражения для теплоемкостей

$$C_V = \frac{TV\alpha^2\kappa_S}{(\kappa_T - \kappa_S)\kappa_T}. \quad (1.23)$$

$$C_P = \frac{TV\alpha^2}{\kappa_T - \kappa_S}. \quad (1.24)$$

§ 6. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

Введем две вспомогательные функции состояния: свободную энергию Гельмгольца A (или просто свободную энергию) и термодинамический потенциал Гиббса G (или просто термодинамический потенциал). Они определяются следующим образом:

$$A = U - TS, \quad (1.25)$$

$$G = A + PV. \quad (1.26)$$

Эти функции полезны при определении состояния равновесия неизолированной системы. Рассмотрим каждую из них в отдельности.

Физический смысл свободной энергии A определяется тем ее свойством, что в изотермическом процессе изменение свободной энергии есть взятая с обратным знаком максимальная работа, которую может совершить система. Чтобы убедиться в этом, рассмотрим произвольный изотермический процесс с начальным состоянием A и конечным состоянием B . Согласно второму закону, имеем

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} \leq S(B) - S(A),$$

или, так как температура T постоянна,

$$\frac{\Delta Q}{T} \leq \Delta S,$$

где ΔQ — количество тепла, полученного системой в этом процессе, а $\Delta S = S(B) - S(A)$. Используя первый закон термодинамики, перепишем последнее неравенство в виде

$$W \leq -\Delta U + T \Delta S, \quad (1.27)$$

где W — произведенная системой работа. Поскольку в правой части неравенства стоит как раз величина $-\Delta A$, мы получаем

$$W \leq -\Delta A, \quad (1.28)$$

что и требовалось доказать. Равенство справедливо для обратимых процессов.

Предположим, что $W = 0$; тогда из (1.28) получим важную теорему.

Теорема. Если система не совершает работу и находится при постоянной температуре, то ее свободная энергия не возрастает.

Следствие. Если система не совершает работу и находится при постоянной температуре, то ее состоянием равновесия является состояние с минимальной свободной энергией.

Для обратимого процесса с бесконечно малым изменением параметров легко получить

$$dA = -P dV - S dT, \quad (1.29)$$

откуда вытекают соотношения

$$P = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T, \quad (1.30)$$

$$S = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V, \quad (1.31)$$

которые относятся к типу соотношений, называемых обычно соотношениями Максвелла. Если функция $A(V, T)$ известна, то соотношения (1.30) и (1.31) определяют давление P и энтропию S .

В качестве примера определения состояния равновесия по минимуму свободной энергии рассмотрим газ, находящийся в цилиндре при постоянной температуре. Подвижной поршень делит весь объем газа V на две части, имеющие соответственно объемы V_1 и V_2 и давления P_1 и P_2 . Предположим, что поршень может свободно передвигаться по цилиндру, и постараемся определить его равновесное положение. В соответствии с тем, что установленным принципом минимальности свободной энергии при равновесии положение поршня должно быть таким, чтобы свободная энергия газа была минимальной. Предположим, что равновесие установилось. Тогда при небольших изменениях положения поршня свободная энергия не должна меняться, так как она минимальна, т. е. $\delta A = 0$. Но свободная энер-

гия A представляет собой функцию V_1 , V_2 и T . Учитывая это обстоятельство, получаем

$$0 = \delta A = \left(\frac{\partial A}{\partial V_1} \right)_T \delta V_1 + \left(\frac{\partial A}{\partial V_2} \right)_T \delta V_2.$$

Так как полный объем системы $V = V_1 + V_2$ остается постоянным, то $\delta V_1 = -\delta V_2$. Следовательно,

$$\left[\left(\frac{\partial A}{\partial V_1} \right)_T - \left(\frac{\partial A}{\partial V_2} \right)_T \right] \delta V_1 = 0.$$

Поскольку вариация δV_1 произвольна, коэффициент при ней должен быть равен нулю. Таким образом, мы приходим к условию равновесия

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V_1} \right)_T = \left(\frac{\partial A}{\partial V_2} \right)_T,$$

которое с использованием (1.30) записывается в виде

$$P_1 = P_2.$$

Этот результат интуитивно очевиден.

Рассмотрим теперь свойства потенциала Гиббса. Следующая теорема показывает важность этой функции.

Теорема. Если система находится при постоянных температуре и давлении, то ее потенциал Гиббса не возрастает.

Следствие. Если система находится при постоянных температуре и давлении, то ее состоянием равновесия является состояние с минимальным значением потенциала Гиббса.

Доказательство. Для любого процесса при постоянной температуре

$$W \leq -\Delta A.$$

Предположим далее, что и давление в системе остается постоянным, тогда работа $W = P \Delta V$. В этом случае получаем

$$P \Delta V + \Delta A \leq 0,$$

или

$$\Delta G \leq 0,$$

что и требовалось доказать.

Для любого обратимого процесса с бесконечно малым изменением параметров

$$dG = -S dT + V dP. \quad (1.32)$$

откуда опять получаем соотношения типа соотношений Максвелла

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P, \quad (1.33)$$

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T. \quad (1.34)$$

Еще два соотношения Максвелла можно получить, рассматривая дифференциал энтальпии

$$\begin{aligned} H &= U + PV, \\ dH &= T dS + V dP, \end{aligned} \quad (1.35)$$

откуда следует

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S, \quad (1.36)$$

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P. \quad (1.37)$$

Наконец, из первого закона термодинамики

$$dU = -P dV + T dS$$

следуют соотношения Максвелла

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \quad (1.38)$$

и

$$P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S. \quad (1.39)$$

Таким образом, мы получили восемь соотношений Максвелла, которые очень удобны при термодинамических вычислениях¹⁾.

§ 7. ТРЕТИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Второй закон термодинамики позволяет нам определить энтропию системы с точностью до произвольной аддитивной постоянной. При этом определение энтропии обуславливалось существованием обратимого процесса, связывающего произвольно выбранное исходное состояние O с данным состоянием A . Такой обратимый процесс всегда

¹⁾ Восемь соотношений Максвелла удобно представить диаграммой



Читатель легко определит правило, согласно которому получается любое соотношение Максвелла.

существует, если состояния O и A лежат на одном и том же листе поверхности, описываемой уравнением состояния. Если мы имеем дело с двумя различными системами или метастабильными фазами одной системы, то эта поверхность может состоять из нескольких не связанных друг с другом листов. В таких случаях может не существовать обратимого процесса, о котором мы говорили выше. Следовательно, второй закон термодинамики однозначно не определяет разность энтропий двух состояний A и B , если эти состояния относятся к разным системам. В 1905 г. Нернст сформулировал правило, с помощью которого можно определить энтропию в таких случаях. В дальнейшем это правило получило название *третьего закона термодинамики*.

Энтропия любой системы при абсолютном нуле температуры является универсальной постоянной, которую можно положить равной нулю.

Общность этого утверждения состоит в том, что, во-первых, оно относится к любой системе и, во-вторых, утверждается, что $S = 0$ при $T = 0$ независимо от того, какие значения принимают другие параметры, от которых зависит энтропия. Таким образом, третий закон термодинамики позволяет однозначно определить энтропию любого состояния для любой системы.

Из третьего закона непосредственно следует, что теплоемкость любой системы должна стремиться к нулю при стремлении к нулю температуры. Рассмотрим произвольный обратимый процесс R , связывающий состояние системы при абсолютном нуле с состоянием A , энтропию которого мы вычисляем. Пусть $C_R(T)$ — теплоемкость системы в этом процессе R . Тогда, согласно второму закону,

$$S(A) = \int_0^{T_A} C_R(T) \frac{dT}{T}. \quad (1.40)$$

Но, согласно третьему закону,

$$S(A) \rightarrow 0 \quad \text{при} \quad T_A \rightarrow 0. \quad (1.41)$$

Следовательно, мы должны иметь

$$C_R(T) \rightarrow 0 \quad \text{при} \quad T \rightarrow 0. \quad (1.42)$$

В частности, C_R может представлять собой C_V или C_P . Соотношение (1.42) экспериментально подтвердилось для всех систем, исследованных до сих пор.

Менее очевидное следствие третьего закона состоит в том, что при абсолютном нуле коэффициент теплового расширения любой системы равен нулю. Это можно показать следующим образом.

Из уравнения (1.20) вытекают равенства

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T}, \quad (1.43)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \quad (1.44)$$

Объединяя их, находим

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P. \quad (1.45)$$

Из (1.44) и (1.40) получаем выражение для коэффициента теплового расширения

$$\begin{aligned} V\alpha &\equiv \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\frac{\partial}{\partial P} \int_0^T C_P \frac{dT}{T} = \\ &= -\int_0^T \left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T \frac{dT}{T}, \quad (1.46) \end{aligned}$$

где интегрирование производится при постоянном давлении. Используя (1.45), перепишем это соотношение в виде

$$V\alpha = \int_0^T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P dT = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]_{T=0}. \quad (1.47)$$

Следовательно,

$$\alpha \rightarrow 0 \text{ при } T \rightarrow 0. \quad (1.48)$$

Подобным же образом можно показать, что

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \rightarrow 0 \text{ при } T \rightarrow 0. \quad (1.49)$$

Объединяя это с (1.48), приходим к выводу, что угол наклона касательной к кривой плавления на $P-T$ -диаграмме равен нулю при $T=0$.

Экспериментально установлено, что при низкой температуре теплоемкость C_P можно представить в виде

$$C_P = T^x (a + bT + cT^2 + \dots), \quad (1.50)$$

где x — положительная постоянная, а коэффициенты a , b , c , ... зависят от давления. Дифференцируя по давлению разложение (1.50), получаем

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = T^x (a' + b'T + c'T^2 + \dots). \quad (1.51)$$

Подставляя это выражение в (1.46), находим

$$V\alpha = - \int_0^T dT (a'T^{x-1} + b'T^x + \dots) = \\ = -T^x \left(\frac{a'}{x} + \frac{b'T}{x+1} + \frac{c'T^2}{x+2} + \dots \right).$$

Следовательно, величина $V\alpha/C_p$ при $T \rightarrow 0$ стремится к конечному пределу:

$$\frac{V\alpha}{C_p} \rightarrow \text{const} \quad \text{при } T \rightarrow 0. \quad (1.52)$$

Отсюда вытекает, что с помощью конечных изменений термодинамических параметров невозможно охладить систему до абсолютного нуля. Например, из уравнения (1.20) мы находим, что при изменении давления на dP в адиабатическом процессе температура меняется на

$$dT = \left(\frac{V\alpha}{C_p} \right) T dP. \quad (1.53)$$

Согласно (1.52), изменение давления P , необходимое для изменения температуры на конечную величину, должно неограниченно возрастать при $T \rightarrow 0$.

Третий закон термодинамики иногда формулируют в виде постулата о недостижимости абсолютного нуля температуры. Это утверждение не связано со вторым законом термодинамики, поскольку из последнего следует лишь невозможность существования машины Карно с температурой холодильника, равной нулю¹⁾. Вопрос о возможности охлаждения системы от некоторой более высокой температуры до абсолютного нуля является самостоятельным вопросом. Согласно (1.53), ответ на него определяется поведением теплоемкости системы, о котором второй закон термодинамики ничего не говорит.

Когда техника экспериментов при низких температурах была еще недостаточно развита, существовало мнение, что теплоемкость систем остается постоянной при стремлении температуры к абсолютному нулю, как это предсказывает классическая кинетическая теория [т. е. $x=0$ в разложении (1.50)]. Если бы это действительно было так, то недостижимость абсолютного нуля следовала бы автоматически

¹⁾ Согласно второму закону термодинамики, для всех обратимых процессов $dQ = T dS$, где dS — полный дифференциал. Следовательно, $dQ = 0$ при $T = 0$. Таким образом, все процессы при абсолютном нуле являются адиабатическими. Даже если мы получим систему при абсолютном нуле температуры, то ее невозможно будет нагреть до более высокой температуры с помощью обратимого процесса. Следовательно, мы не можем сконструировать машину Карно с температурой холодильника, равной абсолютному нулю.

из (1.53). Поэтому этот вопрос не привлекал большого внимания до начала нашего столетия, когда было обнаружено, что теплоемкости стремятся к нулю при низких температурах. Теперь мы видим, что даже если теплоемкость обращается в нуль при абсолютном нуле, он все же остается недостижимым.

Когда мы перейдем к изложению квантовой статистической механики, то увидим, что третий закон термодинамики является макроскопическим проявлением квантовых свойств (см. гл. 9, § 4). Приведенные выше рассуждения, которые носят несколько абстрактный характер, приобретают вполне конкретное содержание и ясный физический смысл, если их излагать на основе квантовой статистической механики. Поэтому важное значение третьего закона термодинамики определяется не этими абстрактными рассуждениями, а его практической применимостью. Мы закончим обсуждение третьего закона термодинамики, рассмотрев одно из его приложений.

Свободная энергия системы, определяемая выражением

$$A = U - TS, \quad (1.54)$$

согласно третьему закону, может быть записана в виде

$$A = U - T \int_0^T \frac{C_V}{T'} dT', \quad (1.55)$$

где интегрирование производится при постоянном объеме. В этом выражении нет произвольной аддитивной постоянной, если не учитывать произвольную постоянную в выражении для внутренней энергии U :

$$U = \int_0^T C_V dT' + \text{const.} \quad (1.56)$$

Последние две формулы позволяют нам определить функции U и A с точностью до одной и той же произвольной постоянной, если экспериментально известна функция C_V .

В качестве иллюстрации практического применения этих формул рассмотрим вопрос об определении температуры плавления кварца. Устойчивой фазой кварца при низких температурах является твердое кристаллическое состояние. Однако жидкую (стеклообразную) фазу можно переохладить и она будет находиться в метастабильном состоянии значительно ниже температуры плавления. Поэтому прямое определение точки плавления затруднительно. Однако ее можно определить косвенно, используя выражение (1.55). Предположим, что удельная теплоемкость c_V обеих фаз кварца — жидкой и твердой — измерена в некотором интервале температур при фиксированном объеме. Обозначим через Δc_V разность этих теплоемкостей, которая

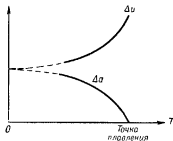
является функцией температуры. Тогда разность внутренних энергий двух фаз на единицу массы получается при численном интегрировании величины Δc_V при постоянном объеме V :

$$\Delta u = \int \Delta c_V dT'.$$

Используя (1.56), для разности свободных энергий двух фаз на единицу массы получаем

$$\Delta a = \Delta u - T \int_0^T \frac{\Delta c_V}{T'} dT'.$$

Откладывая Δu и Δa как функции T при фиксированном V , получаем график, примерный вид которого показан на фиг. 9. Точка



Фиг. 9. Определение точки плавления с помощью третьего закона термодинамики.

плавления определяется температурой, при которой $\Delta a = 0$, так как условием равновесия фаз при фиксированных T и V является равенство свободных энергий на единицу массы. Практически температуру, при которой $\Delta a = 0$, можно определить либо путем интегрирования непосредственно до этой точки, либо с помощью экстраполяции.

Задачи

1.1. Найти уравнение адиабаты для идеального газа.

1.2. а) Тепловая машина совершает циклический процесс, изображенный на $T-S$ -диаграмме на фиг. 10, где A — площадь заштрихованной области и B — площадь, лежащая ниже заштрихованной. Показать, что к. п. д. этой машины ниже к. п. д. машины Карно, работающей между максимальной и минимальной температурами, достигаемыми в этом циклическом процессе.

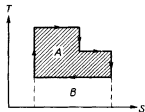
б) Показать, что к. п. д. любой обратимой тепловой машины не может быть больше к. п. д. машины Карно, работающей между максимальной и минимальной температурами, достигаемыми в этой машине.

1.3. Реальный газ совершает свободное расширение в пустоту. Используя необходимые уравнения, показать, что изменение температуры газа ΔT связано с изменением его объема ΔV формулой

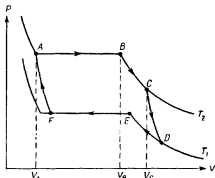
$$\Delta T = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U \Delta V,$$

где ΔT , ΔV — малые величины. Объяснить, в частности, почему эта формула имеет тот же вид, что и в случае обратимого процесса, хотя рассматриваемый процесс является необратимым.

1.4. На P — V -диаграмме (фиг. 11) изображены две изотермы для 1 моля некоторого вещества, которое может совершать фазовый переход газ—жидкость. Изотермы соответствуют абсолютным температурам T_2 и T_1 . Система



Фиг. 10. К задаче 1.2.



Фиг. 11. К задаче 1.4.

совершает один цикл обратимого циклического процесса $ABCDEF$, изображенного на диаграмме. Заданы следующие условия: а) процессы ABC и DEF — изотермические, б) процессы FA и CD — адиабатические, в) газообразная фаза ($BCDE$) является идеальным газом; в точке A имеется только жидкая фаза, г) теплота парообразования в процессе AB равна $L = 200$ кал/моль, $T_2 = 300^\circ \text{K}$, $T_1 = 150^\circ \text{K}$, $V_A = 0,5$ л, $V_B = 1$ л, $V_C = 2,71828$ л.

Определить полную работу, совершаемую системой в этом процессе.

1.5. Система обладает следующими свойствами:

1) работа, совершаемая при изотермическом расширении при температуре T_0 от объема V_0 до V , равна

$$W = RT_0 \ln \frac{V}{V_0};$$

2) энтропия определяется формулой

$$S = R \frac{V_0}{V} \left(\frac{T}{T_0} \right)^a,$$

где V_0 , T_0 и a — фиксированные постоянные.

а. Определить свободную энергию системы.

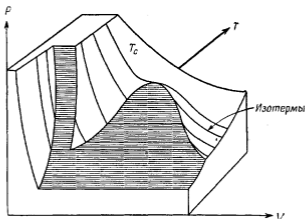
б. Найти уравнение состояния системы.

в. Определить работу, совершаемую системой в изотермическом процессе при произвольной температуре T .

НЕКОТОРЫЕ ПРИЛОЖЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ

§ 1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

На фиг. 12 изображена поверхность, определяемая уравнением состояния некоторой типичной системы, причем заштрихованные цилиндрические поверхности представляют собой области фазового перехода. Соответствующие этой системе $P-V$ - и $P-T$ -диаграммы приведены на фиг. 13. Воспользуемся вторым законом термодинамики для описания этих фазовых переходов.

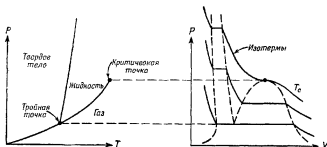


Фиг. 12. Поверхность уравнения состояния типичной системы (не в масштабе).

Рассмотрим переход между жидкой и газообразной фазами. Этот фазовый переход, как изображено на фиг. 14, происходит при постоянной температуре и давлении. Это давление $P(T)$ называется давлением насыщенного пара при температуре T . Пусть вся система первоначально находилась в жидкой фазе (состояние 1). Если системе сообщить некоторое количество тепла, то часть жидкости перейдет в газ; испарение будет продолжаться до тех пор, пока система не перейдет в состояние 2 — полностью газообразное

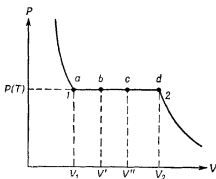
состояние, как схематически изображено на фиг. 15. Необходимо отметить следующие важные особенности:

а) в течение всего фазового перехода давление P и температура T остаются постоянными;



Фиг. 13. $P-V$ - и $P-T$ -диаграммы для типичной системы (не в масштабе).

б) в смеси газ — жидкость состояние жидкости совпадает с ее состоянием в точке 1, а состояние газа совпадает с его состоянием в точке 2.

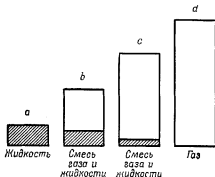


Фиг. 14. Изотерма фазового перехода.

Таким образом, для полного описания фазового перехода достаточно знать лишь свойства системы в состояниях 1 и 2. В течение всего фазового перехода изотерма на $P-V$ -диаграмме горизонтальна. Газообразная фаза имеет меньшую плотность, чем жидкая фаза, поэтому, когда некоторое количество жидкости переходит в газ, полный объем системы увеличивается, хотя давление P и тем-

температура T остаются неизменными. Такой переход называется фазовым переходом первого рода.

Зависимость давления насыщенного пара $P(T)$ от температуры может быть найдена с помощью второго закона термодинамики. Рассмотрим равновесие смеси газ — жидкость при температуре T и давлении пара $P(T)$. Пусть масса жидкости равна m_1 , а масса газа m_2 . Если система находится в равновесии при заданных T и $P(T)$, то потенциал Гиббса этой системы должен иметь минимальное значение.



Фиг. 15. Схематическая иллюстрация фазового перехода первого рода.

Температура и давление в системе остаются постоянными в течение всего процесса перехода. Полный объем системы меняется при изменении отношения количества вещества в обеих фазах, так как фазы имеют различную плотность.

Это значит, что при небольшой вариации любых параметров системы, за исключением T и P , первая вариация потенциала Гиббса δG равна нулю. Рассмотрим вариацию состава смеси, связанную с переходом некоторого количества жидкости δm в газ, так что

$$-\delta m_1 = \delta m_2 = \delta m. \quad (2.1)$$

В пренебрежении поверхностными эффектами потенциал Гиббса всей смеси газ — жидкость может быть представлен в виде

$$G = m_1 g_1 + m_2 g_2. \quad (2.2)$$

где g_1 — потенциал Гиббса на единицу массы для жидкости в состоянии 1, а g_2 — то же для газа в состоянии 2. Эти потенциалы обычно называют *химическими потенциалами*. Они не зависят от полного количества вещества в данной фазе, но могут зависеть от плотности вещества (которая, однако, не меняется при переходе некоторого количества вещества из одной фазы в другую). Таким образом, мы имеем

$$\delta G = 0 = -(g_1 - g_2) \delta m.$$

Следовательно, условие равновесия фаз имеет вид

$$g_1 = g_2. \quad (2.3)$$

Как мы увидим дальше, это условие определяет давление насыщенного пара.

Химические потенциалы $g_1(P, T)$ и $g_2(P, T)$ являются функциями состояния соответственно для жидкости и газа. Напомним, что для каждой фазы выполняются соотношения

$$\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_P = -s, \quad (2.4)$$

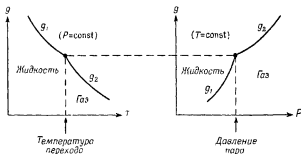
$$\left(\frac{\partial g}{\partial P}\right)_T = v, \quad (2.5)$$

где s и v — соответственно энтропия и объем на единицу массы. Мы видим, что первые производные функций g_1 и g_2 не равны друг другу при температуре и давлении фазового перехода:

$$\left[\frac{\partial (g_2 - g_1)}{\partial T}\right]_P = -(s_2 - s_1) < 0, \quad (2.6)$$

$$\left[\frac{\partial (g_2 - g_1)}{\partial P}\right]_T = v_2 - v_1 > 0. \quad (2.7)$$

Поэтому этот переход и называется фазовым переходом первого рода. Поведение функций $g_1(P, T)$ и $g_2(P, T)$ качественно изображено на фиг. 16.



Фиг. 16. Химические потенциалы g_1 и g_2 для двух фаз при фазовом переходе первого рода.

Для определения давления насыщенного пара поступим следующим образом. Введем величины:

$$\Delta g = g_2 - g_1, \quad \Delta s = s_2 - s_1, \quad \Delta v = v_2 - v_1; \quad (2.8)$$

все они взяты при температуре T и давлении P фазового перехода. Согласно условию равновесия, T и P должны быть выбраны так,

что $\Delta g = 0$. Поделив (2.6) на (2.7), получим

$$\frac{(\partial \Delta g / \partial T)_P}{(\partial \Delta g / \partial P)_T} = -\frac{\Delta s}{\Delta v}. \quad (2.9)$$

Из соотношения

$$\left(\frac{\partial \Delta g}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{\Delta g} \left(\frac{\partial P}{\partial \Delta g}\right)_T = -1$$

находим

$$\frac{(\partial \Delta g / \partial T)_P}{(\partial \Delta g / \partial P)_T} = -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\Delta g}. \quad (2.10)$$

Это соотношение справедливо ввиду того, что здесь Δg является функцией T и P и, следовательно, должно существовать соотношение вида $f(T, P, \Delta g) = 0$. Производная

$$\frac{dP(T)}{dT} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\Delta g=0} \quad (2.11)$$

в точности равна производной от давления насыщенного пара по температуре при условии фазового равновесия, так как величина Δg фиксирована и равна нулю. Объединяя (2.9) — (2.11), получаем

$$\frac{dP(T)}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v}. \quad (2.12)$$

Величина

$$l = T \Delta s \quad (2.13)$$

называется *скрытой теплотой перехода*. Таким образом,

$$\frac{dP(T)}{dT} = \frac{l}{T \Delta v}. \quad (2.14)$$

Это уравнение известно под названием *уравнение Клапейрона*. Оно определяет давление насыщенного пара в любом фазовом переходе первого рода.

Возможны также такие фазовые переходы, при которых $s_2 - s_1 = 0$ и $v_2 - v_1 = 0$. При этом первые производные химического потенциала оказываются непрерывными в точке фазового перехода. Такой переход уже не является фазовым переходом первого рода и не описывается уравнением Клапейрона; его изотермы не будут иметь горизонтальной части на $P - V$ -диаграмме. Эренфест ввел определение фазового перехода n -го рода как такого перехода, для которого в точке фазового перехода

$$\frac{\partial^n g_1}{\partial T^n} \neq \frac{\partial^n g_2}{\partial T^n} \quad \text{и} \quad \frac{\partial^n g_1}{\partial P^n} \neq \frac{\partial^n g_2}{\partial P^n},$$

а все производные более низкого порядка равны друг другу. Не

считая хорошо известного фазового перехода газ — жидкость, известен только один пример фазового перехода, который удовлетворял бы схеме Эренфеста, — это фазовый переход второго рода в сверхпроводниках. Вместе с тем имеется много примеров фазовых переходов, которые не могут быть описаны этой схемой. Наиболее известными из них являются фазовый переход в ферромагнетиках в точке Кюри, фазовый переход, связанный с упорядочиванием в бинарных сплавах, λ -переход в жидком гелии. Во всех этих случаях удельная теплоемкость логарифмически расходится в точке фазового перехода. Так как удельная теплоемкость связана со второй производной функции g , в этих случаях поведение систем не может характеризоваться производными более высокого порядка, поскольку они не существуют. Таким образом, схема Эренфеста не является наиболее общей классификацией фазовых переходов.

§ 2. РОЛЬ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЭФФЕКТОВ В ЯВЛЕНИИ КОНДЕНСАЦИИ

Если мы производим изотермическое сжатие газа, то в некоторой точке O , показанной на $P-V$ -диаграмме на фиг. 17, должна начаться его конденсация. При дальнейшем сжатии давление в системе должно оставаться постоянным. В действительности же давление иногда продолжает расти, как показано пунктирной кривой на фиг. 17; однако состояния системы на этой кривой не являются стабильными, так как при малейшем сотрясении системы давление скачком уменьшается до нормального давления насыщенного пара. Подобно этому если происходит расширение жидкости за точку O' , то иногда изменение ее состояния соответствует пунктирной кривой, изображенной на фиг. 17, но эти состояния также не будут состояниями устойчивого равновесия. Эти явления известны как пересыщение пара и перегрев жидкости. Они объясняются поверхностными эффектами, которыми мы ранее пренебрегали. Качественно обсудим теперь роль поверхностных эффектов, вызывающих пересыщение пара.

Ранее мы определили давление насыщенного пара как такое давление, при котором газ может сосуществовать в равновесии с бесконечно большим объемом жидкости того же вещества. Обозначим теперь это давление через $P_{\infty}(T)$. С другой стороны, давление $P_r(T)$, при котором газ может сосуществовать в равновесии с каплей конечного радиуса r той же жидкости, не равно давлению насыщенного пара $P_{\infty}(T)$, а больше его. Различие давлений $P_{\infty}(T)$ и $P_r(T)$ связано с поверхностным натяжением в капле жидкости. Прежде чем переходить к качественному описанию механизма конденсации, определим давление $P_r(T)$.

Предположим, что капля жидкости находится во внешней среде, которая оказывает на нее давление P . Тогда работа, совершаемая

капель при расширении, определяется эмпирической формулой

$$dW = P dV - \gamma da, \quad (2.15)$$

где da — увеличение поверхности капли и γ — коэффициент поверхностного натяжения. Первый закон термодинамики принимает теперь вид

$$dU = dQ - P dV + \gamma da. \quad (2.16)$$

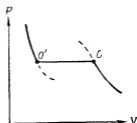
Интегрируя, получаем следующее выражение для внутренней энергии капли радиусом r :

$$U = \frac{4}{3} \pi r^3 u_\infty + 4\pi\gamma r^2, \quad (2.17)$$

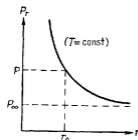
где u_∞ — внутренняя энергия на единицу объема бесконечно большой капли. Соответственно потенциал Гиббса равен

$$G = \frac{4}{3} \pi r^3 g_\infty + 4\pi\gamma r^2.$$

Рассмотрим каплю радиусом r , находящуюся в равновесии с газом при температуре T и давлении P . При заданных значениях T и P



Фиг. 17. Пересыщение пара и перегрев жидкости.



Фиг. 18. Зависимость давления, при котором жидкая капля может находиться в равновесии с паром, от ее радиуса r .

радиус r должен быть таким, чтобы потенциал Гиббса всей системы имел минимальное значение. Это условие определяет связь между давлением P и радиусом r при заданной температуре T . Пусть масса капли равна M_1 , а масса газа M_2 . Потенциал Гиббса всей системы имеет вид

$$G_{\text{полн}} = M_2 g_2 + M_1 g_1 + 4\pi\gamma r^2, \quad (2.18)$$

где g_2 и g_1 — соответственно химические потенциалы бесконечно больших объемов газа и жидкости. Пусть вследствие испарения

радиус капли слегка изменился, так что $\delta M_1 = -\delta M_2$. Условие равновесия имеет вид

$$\delta G_{\text{полн}} = 0 = \delta M_1 \left(-g_2 + g_1 + 8\pi\gamma r \frac{\partial r}{\partial M_1} \right). \quad (2.19)$$

Так как

$$\frac{\partial r}{\partial M_1} = \frac{1}{4\pi\rho r^2}, \quad (2.20)$$

где ρ — плотность жидкости в капле, то мы получаем следующее условие равновесия:

$$g_2 - g_1 = \frac{2\gamma}{\rho r}. \quad (2.21)$$

Дифференцируя обе части уравнения по давлению P при постоянной температуре и используя соотношение Максвелла $(\partial g/\partial P)_T = 1/\rho$, получаем

$$\frac{1}{\rho'} - \frac{1}{\rho} = -\frac{2\gamma}{\rho r^2} \left(\frac{\partial r}{\partial P} \right)_T - \frac{2\gamma}{\rho^2 r} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T, \quad (2.22)$$

где ρ' — плотность газа. Пусть газ настолько разрежен, что его можно считать идеальным. Тогда

$$\rho' = \left(\frac{m}{kT} \right) P, \quad (2.23)$$

где m — масса атома газа. Далее, величиной $1/\rho$ можно пренебречь по сравнению с $1/\rho'$ и не учитывать сжимаемость жидкости $(\partial\rho/\partial P) \approx 0$. Таким образом, получаем уравнение

$$\left(\frac{\partial r}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{kT}{m} \right) \frac{\rho r^2}{2\gamma P}. \quad (2.24)$$

Интегрируя это уравнение, определяем давление P как функцию радиуса капли r при данной температуре T

$$P_r(T) = P_\infty(T) \exp\left(\frac{2\gamma m}{\rho kT} \frac{1}{r} \right). \quad (2.25)$$

Как раз это выражение нам и нужно было определить. На фиг. 18 приведен график функции $P_r(T)$.

Теперь мы можем качественно описать начало процесса конденсации газа. Согласно (2.25), при данных T и P в равновесии с газом может находиться капля жидкости только определенного радиуса r . Для каплей большего радиуса внешнее давление оказывается слишком высоким. Чтобы это давление понизилось, часть газа должна сконденсироваться на каплях, что приведет к еще большему увеличению их размеров. Наоборот, для капель, радиус которых меньше равновесного, давление оказывается слишком низким. В результате эти

капли будут испаряться, т. е. уменьшаться и в конце концов исчезнут. Таким образом, если исключить такой маловероятный случай, когда все капли имеют один и тот же радиус r_0 , то средний размер капель будет увеличиваться. Рост капель может происходить только при конденсации части газа, что вызывает уменьшение давления. Таким образом, возникает самоподдерживающийся процесс, приводящий к постепенному увеличению размеров капель до тех пор, пока не образуется одна капля жидкости, имеющая бесконечно большие размеры. При этом давление газа упадет до величины P_∞ — равновесного давления насыщенного пара.

Как мы заметили, нестабильность системы вызывается присутствием капель, размер которых больше критического. Критический размер уменьшается по мере увеличения степени пересыщения пара (поскольку P_r при этом увеличивается), вследствие чего вероятность появления капель размером больше критического возрастает. Наконец, когда давление P_r настолько возрастает, что критический размер становится порядка радиуса молекулы, вероятность образования капель с размером, превышающим критический, приближается к единице, так как такие капли возникают уже при случайном образовании связанного состояния нескольких молекул в результате хаотических столкновений. Дальнейшее пересыщение пара уже невозможно.

Очевидно, что таким же образом можно описать явление перегрева жидкости, только при этом вместо капель жидкости необходимо рассматривать поведение маленьких пузырьков газа.

§ 3. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ВАН ДЕР ВААЛЬСА

Ван дер Ваальс попытался найти простой качественный способ учета эффектов молекулярного взаимодействия в уравнении состояния разреженного газа. В результате он получил уравнение состояния, которое носит название уравнения ван дер Ваальса.

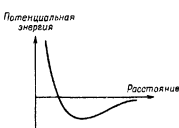
Для большинства веществ потенциальная энергия взаимодействия двух молекул как функция межмолекулярного расстояния качественно может быть представлена в виде, изображенном на фиг. 19. Часть потенциальной энергии, соответствующая притяжению, обусловлена взаимной электрической поляризацией двух молекул, а соответствующая отталкиванию, обусловлена кулоновским отталкиванием перекрывающихся электронных оболочек молекул. Ван дер Ваальс несколько идеализировал задачу, заменив потенциал отталкивания реальных молекул бесконечно большим потенциалом отталкивания твердых шариков. При этом потенциальная энергия взаимодействия принимает вид, изображенный на фиг. 20. Таким образом, каждая молекула рассматривается как твердая упругая сфера диаметром d , окруженная полем сил притяжения. Поэтому роль сил притяжения и отталкивания может обсуждаться независимо.

Основной эффект, связанный с взаимной непроницаемостью молекул, состоит в том, что некоторый объем вокруг каждой молекулы оказывается недоступным для проникновения других молекул. Если V — полный объем, занимаемый системой, то эффективный объем, в котором могут находиться молекулы, будет меньше V на некоторую величину, определяемую суммой всех таких объемов, недоступных для проникновения молекул, т. е.

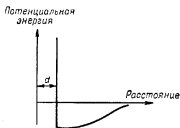
$$V_{\text{эфф}} = V - b, \quad (2.26)$$

где b — характерная для данного вещества постоянная, которая зависит от диаметра молекул и их числа.

Качественно наличие потенциала притяжения приводит к тому, что система стремится к образованию связанного состояния. Если



Фиг. 19. Типичный потенциал взаимодействия между молекулами.



Фиг. 20. Идеализированный потенциал взаимодействия между молекулами.

притяжение достаточно сильное, то система N тел будет находиться в связанном состоянии, которое не требует для своего удержания внешней оболочки. Следовательно, мы можем предположить, что притяжение приводит к уменьшению давления, которое оказывает система на внешние стенки. Степень уменьшения давления пропорциональна числу пар молекул, находящихся вблизи стенки в слое толщиной порядка радиуса взаимодействия. Эта величина примерно пропорциональна N^2/V^2 . Поскольку число частиц N и радиус действия межмолекулярных сил постоянны, то истинное давление P в системе может быть разложено на две части

$$P = P_{\text{кинет}} - \frac{a}{V^2}, \quad (2.27)$$

где a — другая характерная постоянная системы и $P_{\text{кинет}}$ — давление, определяемое уравнением состояния.

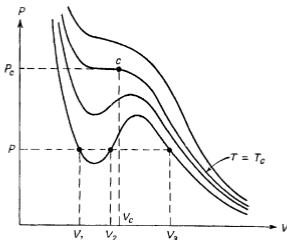
Ван дер Ваальс предположил, что для 1 моля вещества справедливо следующее уравнение состояния:

$$V_{\text{эфф}} P_{\text{кинет}} = RT,$$

где R — газовая постоянная. Следовательно, уравнение состояния имеет вид

$$(V - b) \left(P + \frac{a}{V^2} \right) = RT. \quad (2.28)$$

Это так называемое уравнение состояния ван дер Ваальса. Несколько изотерм, соответствующих этому уравнению состояния, показано на фиг. 21. При некоторой температуре T_c , называемой критической температурой, изгиб на изотерме пропадает. Точка перегиба c называется критической точкой. Соответствующие ей давление P_c , объем V_c



Фиг. 21. Изотермы, описываемые уравнением состояния ван дер Ваальса.

и температура T_c могут быть выражены через постоянные a и b следующим образом. При заданных T и P уравнение (2.28) в общем случае имеет три корня относительно переменной V (например, значения V_1, V_2, V_3 , показанные на фиг. 21). По мере увеличения температуры T эти корни сближаются и при $T = T_c$ сливаются в одной точке V_c . Следовательно, вблизи критической точки уравнение состояния должно иметь вид

$$(V - V_c)^3 = 0,$$

или

$$V^3 - 3V_c V^2 + 3V_c^2 V - V_c^3 = 0. \quad (2.29)$$

Это уравнение необходимо теперь сопоставить с уравнением (2.28), в котором следует положить $T = T_c$ и $P = P_c$:

$$(V - b) \left(P_c + \frac{a}{V^2} \right) = RT_c$$

или

$$V^3 - \left(b + \frac{RT_c}{P_c} \right) V^2 + \frac{a}{P_c} V - \frac{ab}{P_c} = 0. \quad (2.30)$$

Таким образом, мы сразу получаем систему уравнений

$$3V_c = b + \frac{RT_c}{P_c},$$

$$3V_c^2 = \frac{a}{P_c},$$

$$V_c^3 = \frac{ab}{P_c},$$

решение которых определяет критическую точку

$$RT_c = \frac{8a}{27b},$$

$$P_c = \frac{a}{27b^2}, \quad (2.31)$$

$$V_c = 3b.$$

Следовательно, постоянные ван дер Ваальса a и b можно найти экспериментально, измеряя две из трех величин T_c , P_c и V_c .

Будем измерять давление P в единицах P_c , температуру T в единицах T_c и объем V в единицах V_c :

$$\bar{P} = \frac{P}{P_c}, \quad \bar{T} = \frac{T}{T_c}, \quad \bar{V} = \frac{V}{V_c}. \quad (2.32)$$

Тогда уравнение состояния ван дер Ваальса принимает вид

$$\left(\bar{P} + \frac{3}{\bar{V}^2} \right) \left(\bar{V} - \frac{1}{3} \right) = \frac{8}{3} \bar{T}. \quad (2.33)$$

Это уравнение замечательно тем, что оно не содержит ни одной постоянной, характеризующей данное вещество. Если бы предположение ван дер Ваальса было справедливо, то уравнение (2.33) выполнялось для всех систем. Утверждение, что уравнение состояния, записанное в приведенных переменных \bar{P} , \bar{T} и \bar{V} , является универсальным уравнением для всех систем, называется *законом соответственных состояний*.

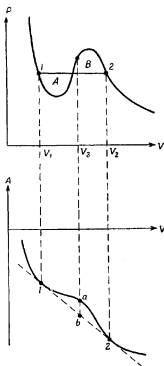
Рассматривая изотермы, описываемые уравнением состояния ван дер Ваальса, мы замечаем, что состояния в области изгиба типичной изотермы не имеют физического смысла, поскольку им должна соот-

ветствовать отрицательная сжимаемость. Появление этого изгиба может быть связано с тем, что мы сделали неявное предположение о гомогенности системы и не приняли во внимание возможность существования двух фаз. Чтобы обойти эту трудность, можно воспользоваться так называемым *правилом Максвелла*, или *построением Максвелла*. Прежде всего выясним, могут ли в системе, описываемой уравнением ван дер Ваальса, находиться в равновесии два различных состояния. Сразу же очевидно, что это возможно лишь в том случае, когда оба состояния характеризуются одним и тем же давлением P и температурой T . Следовательно, в качестве таких возможных состояний необходимо рассматривать только состояния, подобные изображенным на фиг. 21 для объемов V_1 , V_2 , V_3 . Воспользуемся далее условием минимума свободной энергии. Пусть температура и полный объем системы фиксированы. Предполагая, что система может состоять как из одной гомогенной фазы, так и из нескольких фаз, определим истинное равновесное состояние из условия минимума свободной энергии.

Свободную энергию можно вычислить, интегрируя величину $-PdV$ вдоль изотермы:

$$A(T, V) = - \int_{T=\text{const}} P dV. \quad (2.34)$$

Интегрирование можно провести графически, как показано на фиг. 22. Нетрудно видеть, что состояния 1 и 2 могут существовать одновременно, поскольку для них значения T и P одинаковы. Далее, точка b , которая лежит между точками 1 и 2 на общей касательной, проходящей через эти точки, соответствует состоянию, в котором часть системы находится в состоянии 1 и часть — в состоянии 2, так как свободная энергия в этой точке, очевидно, является линейной комбинацией свободных энергий состояний 1 и 2. Отметим, что точка b лежит ниже точки a , которая определяет свободную энергию гомогенной системы при тех же значениях T и V . Следовательно, состоя-



Фиг. 22. Построение Максвелла.

ние b , содержащее две фазы, является истинным равновесным состоянием системы. Таким образом, на изотерме между точками 1 и 2 система распадается на две фазы, причем давление остается неизменным. Другими словами, в системе происходит фазовый переход первого рода. На $P-V$ -диаграмме точки 1 и 2 располагаются таким образом, что площади A и B оказываются равными друг другу. Чтобы показать это, выпишем все условия, определяющие положение точек 1 и 2.

$$\text{Условие равенства давлений: } -\frac{\partial A}{\partial V_1} = -\frac{\partial A}{\partial V_2}.$$

$$\text{Уравнение общей касательной: } \frac{A_2 - A_1}{V_2 - V_1} = \frac{\partial A}{\partial V_1}.$$

Комбинируя, можем записать

$$\left(-\frac{\partial A}{\partial V_1}\right)(V_2 - V_1) = -(A_2 - A_1),$$

или

$$P_1(V_2 - V_1) = \int_{V_1}^{V_2} P dV.$$

Из последнего равенства непосредственно следует равенство площадей: $A = B$. Это геометрическое построение известно как построение Максвелла.

Уравнение состояния ван дер Ваальса и построение Максвелла являются поучительными примерами, но они имеют чисто эвристическое обоснование. Предположения, которые использованы при выводе уравнения ван дер Ваальса, очевидно, годятся только для данного случая. То же самое можно сказать и о предположениях, которые лежат в основе построения Максвелла.

В частности, при построении Максвелла мы пользуемся теми участками изотермы, которые были исключены из рассмотрения, так как им не соответствуют физические состояния. Здесь было бы неуместно критиковать построение Максвелла за логическую непоследовательность; если бы мы придерживались строго логического построения, то уравнение состояния ван дер Ваальса не следовало бы даже обсуждать. Если же, однако, рассматривать уравнение состояния ван дер Ваальса как чисто эвристический способ описания, то построение Максвелла может быть принято на том же основании. Вопрос о логической согласованности можно ставить только в том случае, когда мы будем иметь полную теорию для определения уравнения состояния системы. Эту теорию дает статистическая механика, где можно показать, что точное вычисление уравнения состояния любой системы всегда приводит к результату $\partial P/\partial V \leq 0$. Что касается

логической несогласованности, то следует помнить, что нет необходимости пользоваться построением Максвелла, если возможно провести точные вычисления.

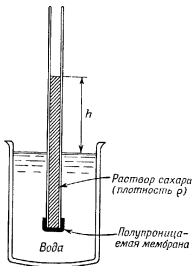
§ 4. ОСМОТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ

Если мы закроем один конец стеклянной трубки полупроницаемой мембраной, которая проницаема для воды, но не для сахара, растворенного в воде, наполним эту трубку раствором сахара и погрузим закрытый конец ее в стакан с водой, то мы обнаружим, что раствор сахара поднимется на высоту h над уровнем воды в стакане, как это изображено на фиг. 23. Это показывает, что давление в растворе сахара выше давления в чистой воде при той же температуре на величину ρgh . Это давление обусловлено только присутствием сахара; оно называется *осмотическим давлением*, производимым сахаром в растворе. Именно благодаря этому давлению живая клетка, состоящая в основном из воды, может поглощать сахар, если ее поместить в раствор сахара¹⁾. Осмотическое давление P' , которое создают n_1 моль растворенного вещества в очень разбавленном растворе, имеющем температуру T и объем V , экспериментально определяется формулой

$$P' = \frac{n_1 RT}{V}. \quad (2.35)$$

Получим эту формулу с помощью второго закона термодинамики.

Рассмотрим раствор, содержащий n_0 моль растворителя и n_1 моль растворенного вещества, причем $n_1/n_0 \ll 1$. Свободная энергия раствора, согласно определению, равна $A = U - TS$. Найдем сначала внутреннюю энергию раствора. Она является функцией переменных T, P, n_0, n_1 . Далее, предполагается, что она должна быть однородной



Фиг. 23. Осмотическое давление.

¹⁾ Имеется в виду, что оболочка клетки проницаема для сахара. — Прим. ред.

функцией переменных n_0 и n_1 , т. е. если n_0 и n_1 одновременно увеличиваются в несколько раз, то внутренняя энергия увеличивается во столько же раз. Производя разложение в ряд Тейлора, мы можем написать

$$U(T, P, n_0, n_1) = U(T, P, n_0, 0) + n_1 \left(\frac{\partial U}{\partial n_1} \right)_{n_1=0} + \dots$$

Учитывая свойство однородности внутренней энергии как функции числа молей, перепишем это разложение с точностью до членов первого порядка

$$U(T, P, n_0, n_1) = n_0 u_0(T, P) + n_1 u_1(T, P). \quad (2.36)$$

Подобно этому объем, занимаемый раствором, представим в виде

$$V(T, P, n_0, n_1) = n_0 v_0(T, P) + n_1 v_1(T, P). \quad (2.37)$$

где u_0 и v_0 — соответственно внутренняя энергия и объем на 1 моль чистого растворителя. Вместе с тем u_1 и v_1 не имеют столь простой интерпретации.

Определим теперь энтропию раствора. Предположим, что раствор совершает бесконечно малый обратимый переход при постоянных n_0 и n_1 . Изменение энтропии является полным дифференциалом

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} (dU + P dV) = n_0 \left[\frac{1}{T} (du_0 + P dv_0) + \frac{n_1}{n_0} \frac{1}{T} (du_1 + P dv_1) \right].$$

Поскольку величина n_1/n_0 произвольна, каждый из дифференциалов

$$ds_0 = \frac{1}{T} (du_0 + P dv_0), \quad ds_1 = \frac{1}{T} (du_1 + P dv_1)$$

в отдельности должен быть полным дифференциалом. Следовательно, энтропия имеет вид

$$S(T, P, n_0, n_1) = n_0 s_0(T, P) + n_1 s_1(T, P) + \lambda(n_0, n_1), \quad (2.38)$$

где постоянная интегрирования $\lambda(n_0, n_1)$ не зависит от P и T . Поэтому мы можем определить $\lambda_0(n_0, n_1)$, выбирая температуру T столь высокой, а давление P столь низким, что раствор при этих условиях полностью испаряется и превращается в смесь двух идеальных газов, энтропию которой можно вычислить в явном виде. Как мы увидим, осмотическое давление полностью обусловлено членом $\lambda(n_0, n_1)$.

Энтропия на 1 моль идеального газа при данных T и P равна

$$s(T, P) = c_p \ln T - R \ln P + K, \quad (2.39)$$

где K — численная постоянная. Энтропия смеси n_0 и n_1 моль идеальных газов равна

$$S_{\text{ид}}(T, P, n_0, n_1) = (n_0 c_{p_0} + n_1 c_{p_1}) \ln T - n_0 R \ln P_0 - n_1 R \ln P_1 + n_0 K_0 + n_1 K_1, \quad (2.40)$$

где P_0 и P_1 — парциальные давления двух газов. Чтобы выразить энтропию через полное давление P , воспользуемся соотношениями

$$\begin{aligned} P &= P_0 + P_1, \\ \frac{P_0}{n_0} &= \frac{P_1}{n_1}, \end{aligned} \quad (2.41)$$

согласно которым

$$\begin{aligned} P_0 &= \frac{n_0 P}{n_0 + n_1} \approx P, \\ P_1 &= \frac{n_1 P}{n_0 + n_1} \approx \frac{n_1}{n_0} P. \end{aligned} \quad (2.42)$$

Таким образом,

$$\begin{aligned} S_{\text{ид}}(T, P, n_0, n_1) &= (n_0 c_{p_0} + n_1 c_{p_1}) \ln T - \\ &- (n_0 + n_1) R \ln P - n_1 R \ln \frac{n_1}{n_0} + n_0 K_0 + n_1 K_1. \end{aligned} \quad (2.43)$$

Сравнивая это выражение с (2.38), получаем

$$\lambda(n_0, n_1) = -n_1 R \ln \frac{n_1}{n_0} + n_0 K_0 + n_1 K_1. \quad (2.44)$$

Первый член в правой части известен как *энтропия смешения*, так как он возникает только за счет смешения двух газов без учета их взаимодействия. Энтропия смешения как раз и определяет осмотическое давление. Теперь мы можем записать свободную энергию раствора в виде

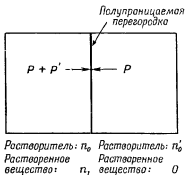
$$A(T, P, n_0, n_1) = n_0 a_0(T, P) + n_1 a_1(T, P) + n_1 RT \ln \frac{n_1}{n_0}, \quad (2.45)$$

где a_0 — свободная энергия на 1 моль чистого растворителя. Явные выражения для функций a_1 и a_0 нам не потребуются.

Чтобы определить осмотическое давление, рассмотрим систему, состоящую из раствора и чистого растворителя, разделенных полупроницаемой перегородкой, как это показано на фиг. 24. Давление в растворе, по определению, больше давления в чистом растворителе на величину осмотического давления P' . Полная свободная энергия всей системы равна

$$A = (n_0 + n'_0) a_0 + n_1 a_1 + n_1 RT \ln \frac{n_1}{n_0}. \quad (2.46)$$

Предположим, что произошло обратимое перемещение полупроницаемой мембраны при фиксированной температуре и неизменном объеме всей системы. Тогда величина n_0 изменится на dn_0 , а n'_0 на $-dn_0$, так как чистый растворитель свободно проходит через мембрану.



Фиг. 24. Мысленный эксперимент для определения осмотического давления.

Объем же *раствора* изменится на величину $v_0 dn_0$. Работа, совершаемая всей системой, равна

$$dW = P' v_0 dn_0. \quad (2.47)$$

Согласно второму закону термодинамики, она равна взятому с обратным знаком изменению свободной энергии

$$-dA = \frac{n_1}{n_0} RT dn_0; \quad (2.48)$$

следовательно,

$$P' = \frac{n_1 RT}{n_0 v_0}.$$

Поскольку $n_1/n_0 \ll 1$, то объем $V = n_0 v_0$ фактически равен объему всего раствора. Таким образом,

$$P' = \frac{n_1 RT}{V}. \quad (2.49)$$

Нетрудно видеть, что из-за осмотического давления температура кипения раствора превышает температуру кипения чистого растворителя. Прежде чем определить изменение температуры кипения, найдем разность давлений пара над раствором и чистым растворителем. Это можно сделать с помощью прибора, показанного на фиг. 25, устройство которого ясно из самого рисунка. При условии равновесия системы эта разность давлений пара равна разности давлений пара

в точках B и C . Давление пара в точке C , однако, имеет такую же величину, как и в точке A , поскольку пар покоится. Следовательно,

$$\Delta P_{\text{пар}} = P_B - P_C = P_B - P_A = \rho' gh, \quad (2.50)$$

где ρ' — плотность пара. Вместе с тем осмотическое давление, согласно определению, равно давлению столба раствора высотой h :

$$P' = \rho gh, \quad (2.51)$$

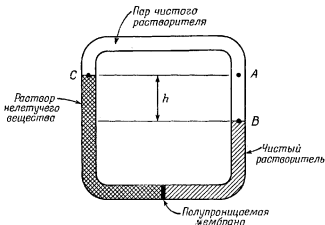
где ρ — плотность раствора. Поделив (2.50) на (2.51), получим

$$\frac{\Delta P_{\text{пар}}}{P'} = \frac{\rho'}{\rho}, \quad (2.52)$$

или, согласно (2.49),

$$\Delta P_{\text{пар}} = \frac{\rho'}{\rho} \frac{n_1}{n_0} \frac{RT}{v_0}, \quad (2.53)$$

где v_0 — молярный объем растворителя. Таким образом, при данной температуре давление пара над раствором ниже давления пара над



Фиг. 25. Установка для определения разности давления пара раствора и чистого растворителя.

чистым растворителем на величину, определяемую формулой (2.53). Смысл этой формулы можно пояснить качественным графиком давления пара (фиг. 26), из которого сразу же видно, что раствор имеет более высокую температуру кипения. Увеличение температуры кипения ΔT можно найти из уравнения Клапейрона, которое определяет наклон кривой давления пара над раствором или чистым раствори-

теlem. В нашем приближении можно считать, что эти кривые имеют одинаковый наклон, который определяется уравнением

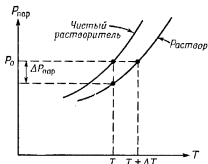
$$\frac{dP}{dT} = \frac{l}{T \Delta v},$$

где l и Δv относятся к чистому растворителю. Следовательно,

$$\Delta T = \frac{\Delta P_{\text{пар}}}{(dP/dT)},$$

или

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{\Delta v}{l} \frac{\rho'}{\rho} \frac{n_1}{n_0} \frac{RT}{v_0}.$$



Фиг. 26. Изменение температуры кипения раствора и чистого растворителя.

Можно предположить далее, что молярный объем раствора пренебрежимо мал по сравнению с молярным объемом пара и что пар является идеальным газом:

$$\Delta v \approx \frac{RT}{P},$$

$$\frac{\rho'}{\rho} = \frac{P v_0}{RT}.$$

В этом приближении получим

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{n_1}{n_0} \frac{RT}{l}, \quad (2.54)$$

где l — теплота испарения на 1 моль чистого растворителя.

Как мы видели, растворенное вещество создает осмотическое давление. В наших рассуждениях мы считали раствором любую смесь веществ, для которой энтропия больше суммы энтропий каждого индивидуального вещества до смешения. Однако термодинамика сама

по себе не может ответить на вопрос о том, что представляет собой энтропия, и поэтому с ее помощью мы не можем определить, какая система является раствором, а какая нет. Например, с чисто термодинамической точки зрения нельзя ответить на вопрос: создает ли суспензия маленьких частиц в воде осмотическое давление? Чтобы ответить на этот вопрос, необходимо иметь определенное представление о строении материи. В зависимости от наших представлений мы можем прийти к различным ответам. Представим себе диалог между двумя учеными, скажем Н. и М., которые придерживаются различных точек зрения о строении материи.

Н. Атомистическая картина строения материи приводит нас к неизбежному выводу о том, что суспензия маленьких частиц в воде создает осмотическое давление. Действительно, не существует качественного различия между такой суспензией и раствором сахара, так как последний является не чем иным, как суспензией отдельных молекул. Если термодинамика предсказывает, что в растворе сахара должно существовать осмотическое давление, то она должна предсказать то же самое и для суспензии частиц.

М. Как я покажу, суспензия маленьких частиц не может создавать осмотического давления. Поэтому Ваши аргументы лишь доказывают, что гипотеза об атомистическом строении материи неверна. Если камень положить в стакан с водой, то никто не станет утверждать, что давление в воде увеличилось. Разобьем камень на две части. Давление в воде все равно останется прежним. Будем дробить камень на все более мелкие части, пока не получим суспензию маленьких его частиц в воде. Давление воды на стенки стакана совершенно не изменится, так как полученная система качественно не отличается от первоначальной.

Н. Согласно атомистической теории, вода также состоит из молекул. Камень, положенный в стакан с водой, испытывает непрерывные удары со стороны молекул воды. В любой конечный интервал времени существует малая, но конечная вероятность того, что под действием молекул воды камень ударится о стенку стакана. Поэтому в принципе камень, положенный в стакан с водой, увеличивает давление на стенки стакана, хотя это увеличение незаметно. Нам необходимо лишь заменить камень молекулами сахара, и тогда те процессы, которые я описал, приведут к наблюдаемому осмотическому давлению в растворе сахара.

М. Но это противоречит здравому смыслу.

Н. Чтобы разрешить спор, я предлагаю провести эксперимент, который позволил бы измерить осмотическое давление в суспензии маленьких частиц.

Конечно, трудно непосредственно измерить осмотическое давление в суспензии частиц, даже если это давление существует. Например,

суспензия из $5 \cdot 10^{10}$ частиц в 1 см^3 при комнатной температуре создавала бы осмотическое давление 10^{-9} атм . Следовательно, необходимо использовать косвенные методы измерения. В 1905 г. Эйнштейн предложил измерять плотность $n(x)$ в вертикальном столбе взвешенных частиц в зависимости от высоты x . Если бы осмотического давления не существовало, то все взвешенные частицы должны были бы в конечном счете упасть на дно. Предполагая, что осмотическое давление существует, мы можем определить $n(x)$ следующим образом. Осмотическое давление на высоте x равно

$$P'(x) = n(x)kT. \quad (2.55)$$

Если $n(x)$ не является постоянной, то существует результирующая сила на единицу объема, действующая на частицы на высоте x и равная

$$F_{\text{осм}}(x) = -kT \frac{dn(x)}{dx}. \quad (2.56)$$

Сила тяжести на единицу объема, с другой стороны, равна

$$F_{\text{тж}}(x) = -mgn(x), \quad (2.57)$$

где m — масса взвешенной частицы. При равновесии эти две силы должны быть равны друг другу¹⁾. Следовательно,

$$\frac{dn(x)}{dx} + \frac{mg}{kT} n(x) = 0, \quad (2.58)$$

откуда сразу же получаем

$$n(x) = n(0)e^{-mgx/kT}. \quad (2.59)$$

Эта формула была проверена экспериментально.

Соотношение (2.59) можно вывести также из чисто кинетических соображений. Если вязкость жидкости равна η , а взвешенная частица имеет радиус r , то, согласно закону Стокса, эта частица, падающая под действием силы тяжести, в конечном счете приобретает установившуюся скорость $mg/6\pi r\eta$. Плотность потока частиц, падающих под действием силы тяжести, равна

$$-\frac{n(x)mg}{6\pi r\eta}.$$

Вместе с тем если плотность $n(x)$ не постоянна, то, согласно кинетической теории, эти частицы должны диффундировать, в результате чего возникнет направленный вверх поток частиц с плотностью, равной

$$D \frac{dn(x)}{dx},$$

¹⁾ Мы предполагаем, что выталкивающей силой можно пренебречь.

где D — коэффициент диффузии. При равновесии эти два потока должны уравниваться друг друга. Следовательно, справедливо уравнение

$$\frac{dn(x)}{dx} + \frac{mg}{6\pi r \eta D} n(x) = 0. \quad (2.60)$$

Сравнивая его с (2.58), получаем

$$D = \frac{kT}{6\pi r \eta}. \quad (2.61)$$

Экспериментальная проверка этого соотношения также подтверждает наличие осмотического давления в суспензии.

Наконец, из различных экспериментов с суспензиями мы можем определить атомные константы, например число Авогадро. В этих экспериментах изучается движение отдельных взвешенных частиц (броуновское движение), рассмотрение которого выходит за рамки настоящей книги.

Задачи

2.1. Какова температура кипения воды на вершине горы, где атмосферное давление составляет $\frac{2}{3}$ от его значения на уровне моря?

2.2. Система, состояние которой определяется параметрами P, V, T , может существовать в двух фазах. При данной температуре T две фазы могут существовать одновременно, если давление равно $P(T)$. Известны следующие свойства этих фаз. При тех температурах и давлениях, когда обе фазы находятся в равновесии,

- 1) удельные объемы обеих фаз равны;
- 2) удельные энтропии обеих фаз равны;
- 3) удельные теплоемкости c_p и коэффициенты объемного расширения α

для двух фаз различны.

а. Определить $dP(T)/dT$ как функцию T .

б. Качественно определить вид кривой равновесия в области перехода на $P-V$ -диаграмме.

Чем отличается описанный переход от обычного фазового перехода газ — жидкость?

Описанный переход называется *фазовым переходом второго рода*.

2.3. В камере Вильсона находится водяной пар при равновесном давлении $P_\infty(T_0)$, соответствующем абсолютной температуре T_0 . Будем считать, что

- 1) водяной пар можно рассматривать как идеальный газ;
- 2) удельным объемом воды можно пренебречь по сравнению с удельным объемом пара;
- 3) теплота конденсации l и отношение теплоемкостей $\gamma = c_p/c_v$ можно считать постоянными: $l = 540 \text{ кал/г}$, $\gamma = 5/2$.

а. Определить равновесное давление пара $P_\infty(T)$ как функцию абсолютной температуры T .

б. Пусть происходит адиабатическое расширение водяного пара до температуры $T < T_0$. Предположим, что водяной пар оказался пересыщенным. Если образовалось небольшое число капель воды (например, под действием ионов, возникших при прохождении α -частицы), то каков равновесный радиус этих капель?

в. Всегда ли в принятом приближении адиабатическое расширение приводит к пересыщению пара?

2.4. Показать, что теплоемкость при постоянном объеме c_V для газа ван дер Ваальса является функцией только температуры.

2.5. Провести построение Максвелла, исходя из условия минимума потенциала Гиббса, а не свободной энергии.

2.6. Имеется открытый сосуд, разделенный на две части вертикальной полупроницаемой перегородкой, проницаемой для воды, но не для сахара, находящегося в растворе. Наполним сосуд водой и растворим сахар в левом его отделении. Уровень раствора сахара будет выше уровня чистой воды благодаря осмотическому давлению. Так как перегородка проницаема для воды, то будет ли вода из раствора сахара просачиваться через перегородку в другое отделение сосуда?

ПРОБЛЕМЫ КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ

§ 1. ФОРМУЛИРОВКА ПРОБЛЕМЫ

Системой, рассматриваемой в классической кинетической теории газов, является разреженный газ, состоящий из N молекул, помещенных в сосуд объемом V . Температура газа предполагается достаточно высокой, а плотность достаточно низкой, так чтобы молекулы можно было рассматривать как локализованные волновые пакеты, размеры которых много меньше среднего межмолекулярного расстояния. Для этого необходимо, чтобы длина волны де Бройля молекулы была бы много меньше среднего расстояния между частицами:

$$\frac{h}{\sqrt{2mkT}} \left(\frac{N}{V}\right)^{1/3} \ll 1. \quad (3.1)$$

При этих условиях каждую молекулу можно рассматривать как классическую частицу с достаточно точно определенными положением в пространстве и импульсом. Кроме того, две молекулы считаются различными друг от друга. Молекулы взаимодействуют друг с другом посредством столкновений, которые характеризуются известным дифференциальным сечением рассеяния σ . Всюду при обсуждении проблем кинетической теории мы будем рассматривать только частный случай системы, состоящей из частиц одного сорта.

Важным упрощением проблемы является пренебрежение атомной структурой стенок сосуда, содержащего рассматриваемый газ. Иначе говоря, реальные стенки сосуда заменяются идеализированными поверхностями, действие которых на падающие молекулы газа сводится к простому упругому отражению.

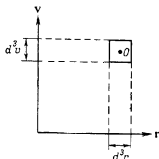
В теории нас не будет интересовать движение отдельных молекул. Вместо этого мы будем интересоваться функцией распределения молекул $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$, определенной таким образом, что произведение

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d^3r d^3v \quad (3.2)$$

дает число молекул, которые в момент времени t находятся в элементе объема d^3r вблизи точки \mathbf{r} и имеют скорости, лежащие в элементе объема d^3v в пространстве скоростей вблизи точки \mathbf{v} . Элементы объемов d^3r и d^3v не следует понимать как бесконечно малые величины в буквальном математическом смысле. Они являются элементами объема, имеющими конечные размеры, достаточно большие для того,

чтобы содержать очень большое число молекул, и в то же время достаточно малые для того, чтобы по сравнению с макроскопическими размерами их можно было по существу считать точками. Возможность такого выбора видна из следующего примера. При обычных условиях в газе содержится около $3 \cdot 10^{19}$ молекул в 1 см^3 . Если выбрать элемент объема $d^3r \approx 10^{-10} \text{ см}^3$, который для нас так мал, что может быть назван точкой, то он все же будет содержать примерно $3 \cdot 10^9$ молекул.

Чтобы сделать определение функции $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ более точным, рассмотрим шестимерное пространство, называемое μ -пространством и



Фиг. 27. Шестимерное μ -пространство молекулы.

определяемое координатами¹⁾ (\mathbf{r}, \mathbf{v}) отдельной молекулы. Схематически μ -пространство изображено на фиг. 27. Точка в этом пространстве представляет состояние молекулы. В любой момент времени состояние всей системы из N молекул представляется N точками в μ -пространстве. Пусть вокруг каждой точки в μ -пространстве построен элемент объема d^3rd^3v , как это показано на фиг. 27 для точки O . Если подсчитать число точек в этом элементе объема, то, по определению, оно будет равно $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)d^3rd^3v$. Если размеры элементов объема выбраны так, что каждый из них содержит очень большое число точек, скажем 10^9 , и если плотность этих точек резко не меняется при переходе от одного элемента к соседнему, то $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ можно рассматривать как непрерывную функцию своих аргументов. Если покрыть все μ -пространство такими элементами объема, то мы приближенно сможем написать

$$\sum f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d^3v d^3r \approx \int f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d^3v d^3r, \quad (3.3)$$

¹⁾ Для краткости координатами молекулы мы называем совокупность пространственных и скоростных координат (\mathbf{r}, \mathbf{v}) .

где суммирование в левой части происходит по всем центрам этих элементов объема, а интеграл в правой части имеет обычный смысл. В дальнейшем эта приближенная замена всегда будет предполагаться.

Определив функцию распределения, запишем для нее условие нормировки

$$\int f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d^3r d^3v = N, \quad (3.4)$$

которое показывает, что в объеме V содержится N молекул. Если молекулы равномерно распределены в пространстве, то f не зависит от координаты \mathbf{r} . Тогда

$$\int f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d^3v = \frac{N}{V}. \quad (3.5)$$

Задача кинетической теории состоит в определении функции распределения $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ для заданного потенциала взаимодействия между молекулами. Предельный вид функции распределения $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ при $t \rightarrow \infty$ определяет все равновесные свойства системы. Поэтому в задаче кинетической теории входит также и построение термодинамики разреженного газа.

Чтобы выполнить эти задачи, прежде всего необходимо найти уравнение, которому удовлетворяет функция распределения. Функция распределения изменяется с течением времени, так как молекулы непрерывно входят и выходят из данного элемента объема в μ -пространстве. Предположим, что столкновения между молекулами отсутствуют (т. е. $\sigma = 0$). Тогда молекула, которая в момент времени t имела координаты (\mathbf{r}, \mathbf{v}) , в момент времени $t + \delta t$ будет иметь координаты $[\mathbf{r} + \mathbf{v}\delta t, \mathbf{v} + (\mathbf{F}/m)\delta t]$, где \mathbf{F} — внешняя сила, действующая на молекулу, и m — масса молекулы. Мы можем считать δt истинной бесконечно малой величиной. Таким образом, все молекулы, которые в момент t содержались в μ -пространстве в элементе объема $d^3r d^3v$ вблизи точки (\mathbf{r}, \mathbf{v}) , в момент времени $t + \delta t$ окажутся в элементе объема $d^3r' d^3v'$ вблизи точки $[\mathbf{r} + \mathbf{v}\delta t, \mathbf{v} + (\mathbf{F}/m)\delta t]$. Следовательно, в отсутствие столкновений мы получаем равенство

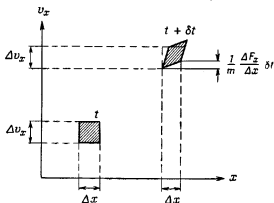
$$f(\mathbf{r} + \mathbf{v}\delta t, \mathbf{v} + \frac{\mathbf{F}}{m}\delta t, t + \delta t) d^3r' d^3v' = f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d^3r d^3v,$$

которое сводится к следующему:

$$f(\mathbf{r} + \mathbf{v}\delta t, \mathbf{v} + \frac{\mathbf{F}}{m}\delta t, t + \delta t) = f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t), \quad (3.6)$$

так как $d^3r d^3v = d^3r' d^3v'$. Равенство элементов объема легко доказать, если предположить, что внешняя сила \mathbf{F} зависит только от положения рассматриваемой точки. В любой момент времени t мы можем выбрать элемент объема $d^3r d^3v$ в виде шестимерного куба.

Тогда будет достаточно доказать, что площадь любой проекции этого куба, например $dx dv_x$, не меняется. Простые вычисления показывают, что эта проекция, первоначально имевшая форму квадрата, через время δt становится параллелограммом той же площади, как это изображено на фиг. 28. Инвариантность элемента объема сохраняется и при более общих условиях, когда вместо переменных \mathbf{r} , \mathbf{v} система описывается обобщенными координатами и импульсами,



Фиг. 28. Инвариантность элемента объема при движении вдоль фазовой траектории в μ -пространстве.

При наличии столкновений (т. е. когда $\sigma > 0$) равенство (3.6) должно быть изменено. Напишем уравнение

$$f\left(\mathbf{r} + \mathbf{v}\delta t, \mathbf{v} + \frac{\mathbf{F}}{m}\delta t, t + \delta t\right) = f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{столк}} \delta t, \quad (3.7)$$

которое определяет член $(\partial f/\partial t)_{\text{столк}}$, учитывающий столкновения. Разлагая левую часть уравнения с точностью до членов первого порядка по δt , мы получаем в пределе $\delta t \rightarrow 0$ уравнение для функции распределения

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{v}}\right) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{столк}}, \quad (3.8)$$

где операторы $\nabla_{\mathbf{r}}$ и $\nabla_{\mathbf{v}}$ являются соответственно градиентами в пространстве координат \mathbf{r} и скоростей \mathbf{v} . Это уравнение не имеет смысла, пока мы явно не определим член столкновений $(\partial f/\partial t)_{\text{столк}}$. Именно при определении этого члена оказывается существенным предположение о том, что система представляет собой разреженный газ.

Явный вид члена $(\partial f/\partial t)_{\text{столк}}$ можно получить, если вернуться к его определению (3.7). Рассмотрим фиг. 29, где квадрат A пред-

ставляет элемент объема μ -пространства вблизи точки $\{r, v, t\}$, а квадрат B — элемент объема вблизи точки $\{r + v \delta t, v + (F/m) \delta t, t + \delta t\}$, причем в дальнейшем δt устремляется к нулю. В течение интервала времени δt некоторые молекулы в элементе объема A будут удалены из него в результате столкновений. Будем считать элемент объема A настолько малым, что любое столкновение молекулы, находящейся в нем, будет приводить к ее выбиванию из этого элемента объема A . Выбитые молекулы не попадут в элемент



Фиг. 29. Элемент объема в μ -пространстве в моменты времени t и $t + \delta t$.

объема B . Вместе с тем имеются такие молекулы, находящиеся вне элемента объема A , которые в результате столкновений в течение интервала времени δt попадут в элемент объема A . Эти молекулы окажутся и в элементе объема B . Таким образом, число молекул в элементе объема B в момент времени $t + \delta t$ при $\delta t \rightarrow 0$ равно первоначальному числу молекул в элементе объема A в момент времени t плюс *полное* изменение числа молекул в A в результате столкновений в течение интервала времени δt . Это утверждение и является содержанием уравнения (3.7) и может быть записано в виде

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{столк}} \delta t = (\bar{R} - R) \delta t, \quad (3.9)$$

где

$$R \delta t d^3r d^3v \text{ — число столкновений в течение времени от } t \text{ до } t + \delta t, \text{ в которых одна из молекул до столкновения лежит в объеме } d^3r d^3v \text{ вблизи точки } (r, v), \quad (3.10)$$

$$\bar{R} \delta t d^3r d^3v \text{ — число столкновений в течение времени от } t \text{ до } t + \delta t, \text{ в которых одна из молекул после столкновения лежит в объеме } d^3r d^3v \text{ вблизи точки } (r, v). \quad (3.11)$$

Строго говоря, мы совершаем здесь небольшую ошибку. Например, в определении (3.10) неявно предполагается, что если молекула относится к числу молекул, о которых говорится в определении, то сталкивающаяся с ней молекула к этому числу не относится. Эта ошибка пренебрежимо мала ввиду малости элемента объема d^3v .

Чтобы продвинуться далее, предположим, что газ является сильно разреженным, так что можно рассматривать только бинарные столкновения и пренебрегать возможностью одновременного столкновения

трех или большего числа молекул. Это значительно упрощает вычисление R и \bar{R} . Естественно перейти теперь к изучению природы бинарных столкновений.

§ 2. БИНАРНЫЕ СТОЛКНОВЕНИЯ

Рассмотрим упругое столкновение в вакууме двух молекул с нулевым спином, имеющих равную массу. Как мы предположили, молекулы являются волновыми пакетами с достаточно хорошо определенными пространственными координатами и скоростями, так что начальные и конечные состояния при столкновениях мы можем описывать классически.

Обозначим скорости молекул до столкновения через \mathbf{v}_1 и \mathbf{v}_2 , а скорости молекул после столкновения — через \mathbf{v}'_1 и \mathbf{v}'_2 . Из закона сохранения импульса и энергии следует

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_1 + \mathbf{v}_2 &= \mathbf{v}'_1 + \mathbf{v}'_2, \\ |\mathbf{v}_1|^2 + |\mathbf{v}_2|^2 &= |\mathbf{v}'_1|^2 + |\mathbf{v}'_2|^2. \end{aligned} \quad (3.12)$$

Вводя новые переменные

$$\begin{aligned} \mathbf{V} &= \frac{1}{2}(\mathbf{v}_1 + \mathbf{v}_2), \\ \mathbf{u} &= (\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1) \end{aligned} \quad (3.13)$$

и определенные таким же образом переменные \mathbf{V}' , \mathbf{u}' , мы перепишем (3.12) в виде

$$\begin{aligned} \mathbf{V} &= \mathbf{V}', \\ |\mathbf{u}| &= |\mathbf{u}'|. \end{aligned} \quad (3.14)$$

Эти условия удобно представить геометрически, как это показано на фиг. 30. Мы видим, что в результате столкновения вектор \mathbf{u} поворачивается и занимает положение \mathbf{u}' , не изменяя своей величины. Поэтому столкновение полностью определяется заданием векторов \mathbf{V} , \mathbf{u} и углов θ , φ , которые вектор \mathbf{u}' образует с вектором \mathbf{u} . Углы θ , φ называются углами рассеяния.

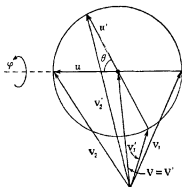
Предположим, что векторы \mathbf{V} и \mathbf{u} несколько изменились и стали равны соответственно $\mathbf{V} + d\mathbf{V}$ и $\mathbf{u} + d\mathbf{u}$ при неизменных углах θ , φ . Иными словами, рассмотрим столкновение, в котором начальное состояние молекул несколько изменено. Тогда \mathbf{V}' и \mathbf{u}' изменятся и будут равны соответственно $\mathbf{V}' + d\mathbf{V}'$ и $\mathbf{u}' + d\mathbf{u}'$. Поскольку $\mathbf{V} = \mathbf{V}'$, то $d\mathbf{V} = d\mathbf{V}'$. Так как θ и φ фиксированы, то $d\mathbf{u} = d\mathbf{u}'$. Следовательно, мы получаем

$$d^3V d^3u = d^3V' d^3u', \quad (3.15)$$

где $d^3V = dV_x dV_y dV_z$ и т. д. Из (3.13) мы сразу же получаем, что $d^3V d^3u = d^3v_1 d^3v_2$; подобное же равенство справедливо для штрихованных переменных. Таким образом, если при фиксированных углах рассеяния мы немного изменим \mathbf{v}_1 и \mathbf{v}_2 , то \mathbf{v}'_1 и \mathbf{v}'_2 изменятся таким образом, что

$$d^3v_1 d^3v_2 = d^3v'_1 d^3v'_2. \quad (3.16)$$

Полная скорость \mathbf{V} не представляет большого интереса. Действительно, если нашу систему координат перемещать с постоянной ско-



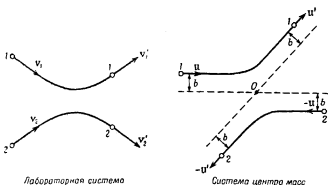
Фиг. 30. Геометрическая интерпретация сохранения энергии и импульса при бинарных столкновениях.

Векторы \mathbf{u} и \mathbf{u}' всегда совпадают с диаметром сферы.

ростью — \mathbf{V} , то в новой системе координат нужно будет рассматривать только относительные скорости \mathbf{u} и \mathbf{u}' . Такая система координат называется системой центра масс. На фиг. 31 показано, как наблюдатель видит процесс столкновения в лабораторной системе координат и в системе центра масс.

В системе центра масс нам достаточно сосредоточить свое внимание на движении одной молекулы, так как вторая молекула движется подобно первой, но в противоположную сторону. Таким образом, проблема сводится к эквивалентной проблеме рассеяния молекулы на фиктивном неподвижном силовом центре, который на фиг. 31 представлен точкой O . Эта молекула приближается к центру O со скоростью \mathbf{u} ; расстояние молекулы до прямой, параллельной ее начальной скорости и проходящей через центр O , называется прицельным параметром b . Выберем систему отсчета так, чтобы центр O был расположен в начале координат, а ось z была направлена параллельно вектору \mathbf{u} . Так как $|\mathbf{u}'| = |\mathbf{u}|$, то конечное состояние моле-

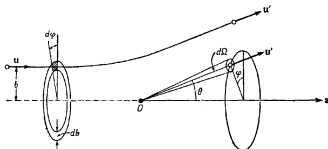
кулы будет определяться углами рассеяния θ и φ , где θ — угол между вектором u' и осью z и φ — азимутальный угол вектора u' относительно оси z , как это изображено на фиг. 32; оба эти угла



Фиг. 31. Процесс бинарного столкновения при наблюдении в лабораторной системе координат и в системе центра масс.

в совокупности обозначаются через Ω . Этим завершается кинематическое описание бинарных столкновений.

Динамика бинарных столкновений описывается дифференциальным сечением рассеяния $\sigma(\Omega)$, к определению которого мы сейчас



Фиг. 32. Рассеяние молекулы на фиксированном силовом центре O .

перейдем. Скорости молекул до столкновения v_1 , v_2 еще не дают однозначного определения столкновения, поскольку они не определяют прицельный параметр. Задавая скорости v_1 и v_2 , мы тем самым задаем целый класс столкновений с одной и той же системой центра масс. На фиг. 32 их можно изобразить траекториями со всеми воз-

возможными прицельными параметрами (и, следовательно, со всеми возможными углами рассеяния). Этот класс столкновений удобно представить себе, если вообразить, что на силовой центр O падает непрерывный пучок частиц с начальной скоростью \mathbf{u} , равномерно распределенных в пространстве.

Обозначим через I число молекул в падающем пучке, пересекающих за 1 сек единичную площадку, ортогональную к направлению пучка. Величина I называется падающим потоком частиц. Дифференциальное сечение рассеяния $\sigma(\Omega)$ определяется таким образом, что

$$I\sigma(\Omega) d\Omega \text{ есть число молекул, рассеиваемых за 1 сек в направлении, лежащем в элементе телесного угла } d\Omega. \quad (3.17)$$

Как видно из фиг. 32,

$$I\sigma(\Omega) d\Omega = Ib db d\varphi. \quad (3.18)$$

Дифференциальное сечение рассеяния $\sigma(\Omega)$ имеет размерность площади; его геометрический смысл состоит в следующем:

$$\begin{array}{l} \text{Число молекул, рассеиваемых в элемент угла } d\Omega \\ \text{за 1 сек} \end{array} = \begin{array}{l} \text{Число молекул в падающем пучке, пересекающих за 1 сек площадку величиной } \sigma(\Omega) d\Omega. \end{array} \quad (3.19)$$

Полное сечение рассеяния определяется интегралом по всем углам от $\sigma(\Omega)$

$$\sigma_{\text{полн}} = \int \sigma(\Omega) d\Omega. \quad (3.20)$$

Подразумевается, что как $\sigma(\Omega)$, так и $\sigma_{\text{полн}}$ зависят от $|\mathbf{u}|$.

Дифференциальное сечение рассеяния является непосредственно измеримой величиной. Если потенциал взаимодействия между молекулами известен, то сечение $\sigma(\Omega)$ также может быть вычислено. Эти вычисления должны проводиться квантовомеханическим путем, так как при столкновении волновые пакеты обязательно перекрываются, поэтому систему в этот момент нельзя рассматривать как классическую. Для наших целей достаточно рассматривать величину $\sigma(\Omega)$ как заданную характеристику молекул изучаемого газа.

Детальный вид $\sigma(\Omega)$ определяется потенциалом взаимодействия между молекулами. Однако сечение рассеяния обладает определенными свойствами симметрии, которые справедливы в общем случае. Они являются следствием того, что взаимодействие между молекулами по своей природе является электромагнитным и, следовательно, обладает основными свойствами инвариантности электромагнитных взаимодействий. Перечислим существенные для нас свойства симметрии. Для этой цели удобно ввести обозначение

$$\sigma(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2 | \mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2) \equiv \sigma(\Omega), \quad (3.21)$$

где \mathbf{v}_1 , \mathbf{v}_2 и \mathbf{v}'_1 , \mathbf{v}'_2 имеют то же значение, что и в (3.12), а

$$\Omega — \text{угол между направлением векторов } \mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1 \text{ и } \mathbf{v}'_2 - \mathbf{v}'_1. \quad (3.22)$$

а) *Инвариантность относительно обращения времени:*

$$\sigma(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2 | \mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2) = \sigma(-\mathbf{v}'_1, -\mathbf{v}'_2 | -\mathbf{v}_1, -\mathbf{v}_2). \quad (3.23)$$

Это соотношение выражает то свойство, что при изменении знака времени на обратный каждая молекула повторяет свой путь в обратном порядке.

б) *Инвариантность относительно пространственного вращения и отражения:*

$$\sigma(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2 | \mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2) = \sigma(\mathbf{v}^*_1, \mathbf{v}^*_2 | \mathbf{v}^*_1, \mathbf{v}^*_2). \quad (3.24)$$

Здесь \mathbf{v}^* обозначает вектор, получающийся из вектора \mathbf{v} после осуществления данного поворота в пространстве, или отражения в данной плоскости, или в результате комбинации этих преобразований.

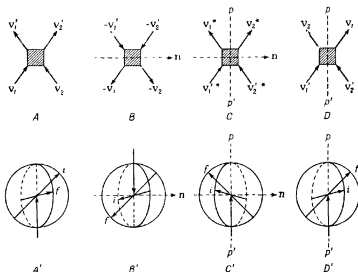
Определим *обратное столкновение* как такое столкновение, которое отличается от данного прямого столкновения перестановкой начального и конечного состояний. В силу только что сформулированных свойств симметрии обратное столкновение имеет такое же сечение рассеяния, как и прямое:

$$\sigma(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2 | \mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2) = \sigma(\mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2 | \mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2). \quad (3.25)$$

Для доказательства представим столкновение в виде схемы *A* на фиг. 33, смысл которой ясен из самого рисунка. Расположенная ниже схема *A'* имеет тот же смысл, что и фиг. 30. Сечение рассеяния для этого столкновения имеет такую же величину, как и для обращенного во времени столкновения, которому соответствует схема *B*. Повернем теперь систему координат на 180° относительно некоторой оси \mathbf{n} , перпендикулярной к полному импульсу молекул, а затем отразим ее относительно плоскости pp' , перпендикулярной к \mathbf{n} . В результате мы получим столкновение *D*, которое является обратным к данному и которое имеет такое же сечение рассеяния в силу соотношений (3.23) и (3.24).

Если молекулы обладают спином, то в соотношения симметрии (3.23) и (3.24) необходимо ввести поправки. Используя трансформационные свойства спинового квантового числа относительно обращения времени, пространственного поворота и отражения, мы придем формально к тем же соотношениям (3.23) и (3.24), если будем считать, что \mathbf{v} одновременно обозначает как скорость, так и спиновое квантовое число. Тогда ясно, что соотношение (3.25) остается справедливым, если каждое сечение рассеяния заменить суммой сечений

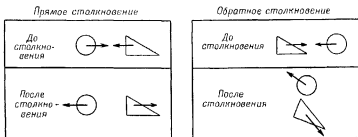
рассеяния по всем спиновым квантовым числам в начальном и конечном состояниях.



Фиг. 33. Переход от прямого столкновения к обратному.

На диаграммах A' , B' , C' и D' через i и f обозначены соответственно начальные и конечные относительные скорости.

При классическом описании столкновений мы встречаемся с такими свойствами, которые не имеют места в молекулярных столкновениях.



Фиг. 34. Классическое столкновение между макроскопическими объектами. В частности, при классическом столкновении двух макроскопических объектов соотношение (3.25) может и не выполняться. В качестве конкретного примера рассмотрим столкновение между

сферой и клином, сделанных, например, из бетона. Взглянув на фиг. 34, мы сразу же видим, что обратное столкновение может сильно отличаться от прямого. Однако этим свойством, очевидно, не обладают молекулярные столкновения. Состояние молекулы полностью определяется полным импульсом, спиновым квантовым числом и внутренними квантовыми числами. В столкновениях при комнатных температурах энергии молекул обычно недостаточны, чтобы изменить внутренние квантовые числа. Поэтому внутренние квантовые числа можно не учитывать, и тогда соотношение (3.25) будет верным.

§ 3. УРАВНЕНИЕ ПЕРЕНОСА БОЛЬЦМАНА

Чтобы получить явное выражение для члена столкновений $(\partial f/\partial t)_{\text{столк}}$, сделаем следующие приближения:

а. Учитываем только бинарные столкновения. Это справедливо, если газ достаточно разрежен.

б. Пренебрегаем действием стенок сосуда. Позже мы покажем, почему такое приближение оправдано.

в. Пренебрегаем действием внешних сил на сечение рассеяния.

г. Принимаем, что величина скорости молекулы не связана с ее положением в пространстве.

Предположение „г“ известно под названием *предположения о молекулярном хаосе*. В более строгой формулировке оно устанавливает, что в элементе объема d^3r число пар молекул, имеющих скорости, лежащие соответственно в элементах объема d^3v_1 вблизи v_1 и d^3v_2 вблизи v_2 , равно

$$[f(r, v_1, t) d^3r d^3v_1] [f(r, v_2, t) d^3r d^3v_2]. \quad (3.26)$$

Это предположение вводится из соображений математического удобства при описании состояния рассматриваемого газа. Очевидно, что такое условие для газа является *возможным*, однако не очевидно, является ли оно *общим*. Более подробно этот вопрос мы обсудим в гл. 4, § 4.

Обратимся теперь к вычислению $(\partial f/\partial t)_{\text{столк}}$. Определим скорость уменьшения $f(r, v_1, t)$, вызванного столкновениями молекул, которую в (3.10) мы обозначили через R . Для этого рассмотрим какую-нибудь молекулу в элементе объема d^3r вблизи r , скорость которой лежит в пространстве скоростей в элементе объема d^3v_1 вблизи v_1 . В том же самом пространственном объеме имеются молекулы с произвольными скоростями v_2 , которые можно рассматривать как пучок частиц, падающих на молекулу, имеющую скорость v_1 . Плотность потока падающих молекул равна

$$I = [f(r, v_2, t) d^3v_2] |v_1 - v_2|. \quad (3.27)$$

Функция f в (3.27), согласно предположению о молекулярном хаосе, совпадает с рассматриваемой функцией распределения. Число столкновений типа ¹⁾ $\{v_1, v_2\} \rightarrow \{v'_1, v'_2\}$, происходящих в элементе объема d^3r в течение времени δt , равно

$$I\sigma(\Omega) d\Omega \delta t = f(r, v_2, t) d^3v_2 |v_2 - v_1| \sigma(\Omega) d\Omega \delta t, \quad (3.28)$$

где $\sigma(\Omega)$ — дифференциальное сечение рассеяния в системе центра масс и Ω — угол между направлением векторов $v_2 - v_1$ и $v'_2 - v'_1$. Скорость R уменьшения функции распределения получается в результате суммирования (3.28) по всем значениям v_2 и умножением полученного результата на пространственную плотность молекул в элементе объема d^3v_1 пространства скоростей

$$R = f(r, v_1, t) \int d^3v_2 \int d\Omega \sigma(\Omega) |v_1 - v_2| f(r, v_2, t). \quad (3.29)$$

Выполняя интегрирование по углу Ω , можно ввести в полученное выражение полное сечение рассеяния. Мы предпочитаем, однако, оставить выражение (3.29) в том виде, как оно написано.

Подобным же образом можно вычислить величину \bar{R} [см. (3.11)]. Рассмотрим для этого столкновения типа $\{v'_1, v'_2\} \rightarrow \{v_1, v_2\}$, где скорость v_1 считается фиксированной. Пусть на молекулу, имеющую скорость v'_1 , падает пучок молекул со скоростями v'_2 . Плотность потока падающих молекул равна

$$f(r, v'_2, t) d^3v'_2 |v'_2 - v'_1|. \quad (3.30)$$

Число столкновений указанного выше типа в течение времени δt равно

$$f(r, v'_2, t) d^3v'_2 |v'_2 - v'_1| \sigma'(\Omega) d\Omega \delta t. \quad (3.31)$$

Скорость увеличения \bar{R} функции распределения определяется интегралом

$$\bar{R} d^3v_1 = \int d^3v'_2 \int d\Omega \sigma'(\Omega) |v'_2 - v'_1| [f(r, v'_1, t) d^3v'_1] f(r, v'_2, t). \quad (3.32)$$

Так как скорости v_1, v_2, v'_1, v'_2 относятся к столкновениям, обратным по отношению друг к другу, то $\sigma'(\Omega) = \sigma(\Omega)$. Из (3.14) и (3.16) получаем

$$\begin{aligned} |v_1 - v_2| &= |v'_1 - v'_2|, \\ d^3v_1 d^3v_2 &= d^3v'_1 d^3v'_2. \end{aligned}$$

¹⁾ Здесь $\{v_1, v_2\} \rightarrow \{v'_1, v'_2\}$ обозначает бинарное столкновение молекул, в котором скорости молекул до столкновения равны v_1 и v_2 , а после столкновения равны v'_1 и v'_2 .

следовательно,

$$\bar{R} = \int d^3v_2 \int d\Omega(\Omega) |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2| f(\mathbf{r}, \mathbf{v}'_1, t) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}'_2, t). \quad (3.33)$$

Необходимо отметить, что здесь скорость \mathbf{v}_1 задана, в то время как \mathbf{v}'_1 и \mathbf{v}'_2 являются функциями \mathbf{v}_1 , \mathbf{v}_2 и Ω .

Объединяя найденные выражения для R и \bar{R} , получаем

$$\left[\frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1, t)}{\partial t} \right]_{\text{столк}} = \bar{R} - R = \int d^3v_2 \int d\Omega(\Omega) |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2| (f'_1 f'_2 - f_1 f_2), \quad (3.34)$$

где $\sigma(\Omega)$ — дифференциальное сечение рассеяния для столкновения

$$[\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2] \rightarrow [\mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2]$$

и введены следующие сокращенные обозначения:

$$\begin{aligned} f_1 &\equiv f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1, t), \\ f_2 &\equiv f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_2, t), \\ f'_1 &\equiv f(\mathbf{r}, \mathbf{v}'_1, t), \\ f'_2 &\equiv f(\mathbf{r}, \mathbf{v}'_2, t). \end{aligned} \quad (3.35)$$

Подставляя (3.34) в (3.8), получаем уравнение переноса Больцмана

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v}_1 \cdot \nabla_{\mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{v}_1} \right) f_1 = \\ = \int d\Omega \int d^3v_2 \sigma(\Omega) |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2| (f'_2 f'_1 - f_2 f_1), \end{aligned} \quad (3.36)$$

которое является нелинейным интегро-дифференциальным уравнением для функции распределения f . В том случае, когда молекулы обладают спином, это уравнение остается справедливым, если все спиновые состояния одинаково населены, так что f не зависит от спинового квантового числа. Таким образом, проблему кинетической теории газов мы свели теперь к математической проблеме решения этого уравнения.

Если бы мы не пользовались предположением о молекулярном хаосе, то мы не могли бы выразить величину $(\partial f / \partial t)_{\text{столк}}$ через саму функцию f . Вместо этого выражение для $(\partial f / \partial t)_{\text{столк}}$ содержало бы двухчастичную корреляционную функцию, не зависящую от f . Следовательно, вместо уравнения (3.36) мы получили бы для функции f уравнение, связывающее ее с двухчастичной корреляционной функцией. В общем случае мы можем получить уравнения, связывающие n -ча-

стичную корреляционную функцию с $(n+1)$ -частичной корреляционной функцией. Таким образом, в более общем случае уравнение (3.36) заменяется системой N связанных уравнений¹⁾.

Задачи

3.1. Привести несколько численных примеров, показывающих, что условие (3.1) выполняется для реальных газов при комнатных температурах.

3.2. Качественно объяснить, почему все взаимодействия между молекулами являются электромагнитными по своей природе.

3.3. Рассматривая столкновение между идеально упругими твердыми сферами диаметром a ,

а) вычислить дифференциальное сечение рассеяния на основе классической механики в системе координат, в которой одна из сфер первоначально покоилась;

б) сравнить полученный результат с квантовомеханическим. Рассмотреть как случай низких энергий, так и случай высоких энергий²⁾.

3.4. Рассмотреть смесь двух газов, состоящую из молекул массой m и M , на которые действуют соответственно внешние силы F и Q . Обозначая соответствующие функции распределения через f и g и предполагая, что важны только бинарные столкновения, вывести уравнение переноса Больцмана для этой системы.

¹⁾ См. работу Н. Н. Боголюбова в книге [1]. (Автор имеет в виду книгу: Н. Н. Боголюбов, Проблемы динамической теории в статистической физике, М., 1946, перевод которой на английский язык помещен в книге [1]. — *Прим. ред.*)

²⁾ См., например, книгу Шиффа [2].

РАВНОВЕСНОЕ СОСТОЯНИЕ РАЗРЕЖЕННОГО ГАЗА

§ 1. H-ТЕОРЕМА БОЛЬЦМАНА

Определим равновесную функцию распределения как не зависящее от времени решение уравнения переноса Больцмана. Мы увидим также, что эта функция является предельной формой функции распределения при времени t , стремящемся к бесконечности. Предположим, что внешние силы отсутствуют. Тогда можно допустить, что функция распределения не зависит от \mathbf{r} , т. е. ее можно обозначить через $f(\mathbf{v}, t)$. Равновесная функция распределения, обозначаемая через $f_0(\mathbf{v})$, является решением уравнения $\partial f(\mathbf{v}, t)/\partial t = 0$. Согласно уравнению переноса Больцмана (3.36), функция $f_0(\mathbf{v})$ удовлетворяет интегральному уравнению

$$0 = \int d^3v_2 \int d\Omega \sigma(\Omega) |\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1| [f_0(\mathbf{v}_2') f_0(\mathbf{v}_1') - f_0(\mathbf{v}_2) f_0(\mathbf{v}_1)], \quad (4.1)$$

где \mathbf{v}_1 — заданная скорость.

Чтобы функция $f_0(\mathbf{v})$ была решением уравнения (4.1), достаточно выполнения условия

$$f_0(\mathbf{v}_2') f_0(\mathbf{v}_1') - f_0(\mathbf{v}_2) f_0(\mathbf{v}_1) = 0, \quad (4.2)$$

где $\{\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2\} \rightarrow \{\mathbf{v}_1', \mathbf{v}_2'\}$ — любое возможное столкновение (т. е. столкновение с не равным нулю сечением рассеяния). Мы покажем, что это условие является также необходимым, и, таким образом, придем к интересному заключению, что функция $f_0(\mathbf{v})$ не зависит от $\sigma(\Omega)$, когда последнее не равно нулю.

Чтобы показать необходимость условия (4.2), определим, следуя Больцману, функционал

$$H(t) = \int d^3v f(\mathbf{v}, t) \ln f(\mathbf{v}, t), \quad (4.3)$$

где $f(\mathbf{v}, t)$ — функция распределения в момент времени t , удовлетворяющая уравнению

$$\frac{\partial f(\mathbf{v}, t)}{\partial t} = \int d^3v_2 \int d\Omega \sigma(\Omega) |\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1| (f_2' f_1' - f_2 f_1). \quad (4.4)$$

Дифференцируя (4.3), получаем

$$\frac{dH(t)}{dt} = \int d^3v \frac{\partial f(\mathbf{v}, t)}{\partial t} [1 + \ln f(\mathbf{v}, t)]. \quad (4.5)$$

Следовательно, если $\partial f/\partial t = 0$, то и $dH/dt = 0$. Это означает, что необходимым условием выполнения равенства $\partial f/\partial t = 0$ является равенство $dH/dt = 0$. Покажем теперь, что условие

$$\frac{dH}{dt} = 0 \quad (4.6)$$

эквивалентно условию (4.2). Отсюда будет следовать, что условие (4.2) является также необходимым условием для решения уравнения (4.1). Итак, докажем следующую теорему.

H-теорема Больцмана. Если функция f удовлетворяет уравнению переноса Больцмана, то

$$\frac{dH(t)}{dt} \leq 0. \quad (4.7)$$

Доказательство. Подставляя (4.4) в подинтегральное выражение в (4.5), получаем¹⁾

$$\frac{dH}{dt} = \int d^3v_1 \int d^3v_2 \int d\Omega \sigma(\Omega) |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2| (f'_2 f'_1 - f_2 f_1) (1 + \ln f_1). \quad (4.8)$$

Этот интеграл не меняется при взаимной перестановке переменных \mathbf{v}_1 и \mathbf{v}_2 , поскольку сечение $\sigma(\Omega)$ инвариантно относительно этой перестановки. Совершая эту замену переменных интегрирования и беря половину от суммы нового выражения и прежнего выражения (4.8), получаем

$$\frac{dH}{dt} = \frac{1}{2} \int d^3v_1 \int d^3v_2 \int d\Omega \sigma(\Omega) |\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1| (f'_2 f'_1 - f_2 f_1) [2 + \ln(f_1 f_2)]. \quad (4.9)$$

Этот интеграл инвариантен относительно взаимной перестановки $\{\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2\}$ и $\{\mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2\}$, так как каждому прямому столкновению соответствует обратное столкновение с тем же самым сечением рассеяния. Следовательно,

$$\frac{dH}{dt} = \frac{1}{2} \int d^3v'_1 \int d^3v'_2 \int d\Omega \sigma'(\Omega) |\mathbf{v}'_2 - \mathbf{v}'_1| (f_2 f_1 - f'_2 f'_1) [2 + \ln(f'_1 f'_2)]. \quad (4.10)$$

Замечая, что $d^3v'_1 d^3v'_2 = d^3v_1 d^3v_2$, $|\mathbf{v}'_2 - \mathbf{v}'_1| = |\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1|$ и $\sigma'(\Omega) = \sigma(\Omega)$, возьмем половину суммы выражений (4.9) и (4.10), в результате чего получим

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dt} = \frac{1}{4} \int d^3v_1 \int d^3v_2 \int d\Omega \sigma(\Omega) |\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1| \times \\ \times (f'_2 f'_1 - f_2 f_1) [\ln(f_1 f_2) - \ln(f'_1 f'_2)]. \end{aligned} \quad (4.11)$$

¹⁾ Используя уравнение (4.4), мы подразумеваем, что состояние рассматриваемой системы удовлетворяет предположению о молекулярном хаосе.

Подынтегральное выражение в (4.11) никогда не бывает положительным, что и требовалось доказать.

Как побочное следствие этого доказательства мы получаем, что $dH/dt = 0$ в том и только в том случае, когда подынтегральное выражение в (4.11) тождественно равно нулю. Это доказывает, что равенство (4.6) эквивалентно (4.2). Отсюда следует также, что при произвольных начальных условиях $f(\mathbf{v}, t) \rightarrow f_0(\mathbf{v})$ при $t \rightarrow \infty$.

§ 2. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МАКСВЕЛЛА — БОЛЬЦМАНА

Мы показали, что равновесная функция распределения $f_0(\mathbf{v})$ является решением уравнения (4.2). Будем называть ее функцией распределения Максвелла — Больцмана. Чтобы определить ее, прологарифмируем обе части уравнения (4.2):

$$\ln f_0(\mathbf{v}_1) + \ln f_0(\mathbf{v}_2) = \ln f_0(\mathbf{v}'_1) + \ln f_0(\mathbf{v}'_2). \quad (4.12)$$

Так как $\{\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2\}$ и $\{\mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2\}$ являются соответственно начальными и конечными скоростями молекул в любом возможном столкновении, соотношение (4.12) имеет вид закона сохранения. Если $\chi(\mathbf{v})$ — некоторая величина, связанная с молекулой, имеющей скорость \mathbf{v} , и обладающая тем свойством, что $\chi(\mathbf{v}_1) + \chi(\mathbf{v}_2)$ сохраняется при столкновении между молекулами со скоростями \mathbf{v}_1 и \mathbf{v}_2 , то решение уравнения (4.12) имеет вид

$$\ln f_0(\mathbf{v}) = \chi(\mathbf{v}).$$

Наиболее общее решение (4.12) записывается следующим образом:

$$\ln f_0(\mathbf{v}) = \chi_1(\mathbf{v}) + \chi_2(\mathbf{v}) + \dots$$

где последовательность функций χ_1, χ_2, \dots — совокупность всех независимо сохраняющихся величин. Для бесспиновых молекул такими величинами являются энергия и импульс молекулы, а также, конечно, произвольная постоянная. Следовательно, $\ln f$ является линейной комбинацией v^2 , трех компонент скорости \mathbf{v} и произвольной постоянной:

$$\ln f_0(\mathbf{v}) = -A(\mathbf{v} - \mathbf{v}_0)^2 + \ln C,$$

или

$$f_0(\mathbf{v}) = C e^{-A(\mathbf{v} - \mathbf{v}_0)^2}, \quad (4.13)$$

где C , A и три компоненты \mathbf{v}_0 — пять произвольных постоянных. Мы можем выразить эти постоянные через наблюдаемые величины, характеризующие систему.

Используя условие (3.5) и обозначая плотность частиц N/V через n , получаем

$$n = C \int d^3v e^{-A(\mathbf{v} - \mathbf{v}_0)^2} = C \int d^3v e^{-Av^2} = C \left(\frac{\pi}{A} \right)^{3/2},$$

откуда следует, что $A > 0$ и

$$C = \left(\frac{A}{\pi}\right)^{3/2} n. \quad (4.14)$$

Определим среднюю скорость молекул газа

$$\langle \mathbf{v} \rangle \equiv \frac{\int d^3v \mathbf{v} f_0(\mathbf{v})}{\int d^3v f_0(\mathbf{v})}; \quad (4.15)$$

тогда

$$\langle \mathbf{v} \rangle = \frac{C}{n} \int d^3v \mathbf{v} e^{-A(v-v_0)^2} = \frac{C}{n} \int d^3v (\mathbf{v} + \mathbf{v}_0) e^{-Av^2} = \mathbf{v}_0. \quad (4.16)$$

Следовательно, если газ в целом не имеет поступательного движения, мы можем положить $\mathbf{v}_0 = 0$.

Вычислим далее среднюю энергию молекулы ϵ , определяемую следующим образом:

$$\epsilon \equiv \frac{\int d^3v \frac{1}{2} m v^2 f_0(\mathbf{v})}{\int d^3v f_0(\mathbf{v})}. \quad (4.17)$$

Полагая $\mathbf{v}_0 = 0$, получаем

$$\epsilon = \frac{mC}{2n} \int d^3v v^2 e^{-Av^2} = \frac{2\pi mC}{n} \int_0^\infty dv v^4 e^{-Av^2} = \frac{3}{4} \frac{m}{A}.$$

Таким образом, постоянная A связана со средней энергией молекулы

$$A = \frac{3}{4} \frac{m}{\epsilon}. \quad (4.18)$$

Подставляя ее в (4.14), получаем для постоянной C выражение

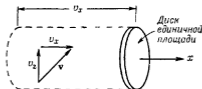
$$C = n \left(\frac{3m}{4\pi\epsilon}\right)^{3/2}. \quad (4.19)$$

Чтобы связать среднюю энергию ϵ с непосредственно измеримыми величинами, найдем уравнение состояния газа, описываемого равновесной функцией распределения. Для этого вычислим давление, которое определяется как средняя сила, с какой газ действует на единицу площади идеально отражающей поверхности, соприкасающейся с газом. Пусть диск, изображенный на фиг. 35, представляет такую единичную площадку; ось, нормальную к этой поверхности, примем за ось x . Молекула может столкнуться с этим диском только в том случае, когда x -компонента ее скорости v_x положительна. Тогда при отражении от диска она потеряет импульс $2mv_x$. Число молекул, отразившихся от диска за 1 сек, равно числу молекул, содержащихся

в цилиндре, изображенном на фиг. 35, у которых скорость $v_x > 0$. Число их равно $v_x f_0(\mathbf{v}) d^3v$ при $v_x > 0$. Таким образом, давление газа, имеющего нулевую среднюю скорость, равно

$$\begin{aligned} P &= \int_{v_x > 0} (2mv_x) v_x f_0(\mathbf{v}) d^3v = \\ &= 2mC \int_0^{\infty} dv_x v_x^2 e^{-Av_x^2} \int_{-\infty}^{\infty} dv_y e^{-Av_y^2} \int_{-\infty}^{\infty} dv_z e^{-Av_z^2} = \\ &= mC \int d^3v v^2 e^{-Av^2} = \frac{1}{3} mC \int d^3v v^2 e^{-Av^2}, \quad (4.20) \end{aligned}$$

где последнее равенство обусловлено тем, что функция $f_0(\mathbf{v})$ зависит только от $|\mathbf{v}|$, так что средние значения квадратов компонент ско-



Фиг. 35. К вычислению давления газа.

рости v_x^2 , v_y^2 и v_z^2 равны друг другу и равны $1/3$ от среднего квадрата скорости $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$. Наконец, мы видим, что

$$P = \frac{2}{3} C \int d^3v \frac{1}{2} m v^2 e^{-Av^2} = \frac{2}{3} n \epsilon. \quad (4.21)$$

Это и есть уравнение состояния. Экспериментально температура T определяется из уравнения $P = nkT$, где k — постоянная Больцмана. Следовательно,

$$\epsilon = \frac{3}{2} kT. \quad (4.22)$$

Выражая постоянные через температуру T , среднюю скорость v_0 и плотность числа частиц n , получаем следующее выражение для равновесной функции распределения разреженного газа в отсутствие внешних сил:

$$f_0(\mathbf{v}) = n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-m(\mathbf{v} - \mathbf{v}_0)^2 / 2kT}. \quad (4.23)$$

Эта функция называется распределением Максвелла — Больцмана; она определяет вероятность обнаружения молекулы со скоростью \mathbf{v} в газе при равновесных условиях¹⁾.

¹⁾ Мы предположили в соответствии с экспериментальными данными, что температура T не зависит от поступательной скорости v_0 .

Если в газ ввести идеально отражающую стенку, то функция $f_0(v)$ остается неизменной, так как $f_0(v)$ зависит только от величины скорости v , которая не меняется при отражении от стенки.

Для газа с $v_0 = 0$ принято определять наиболее вероятную скорость \bar{v} молекулы как такую величину v , при которой функция $4\pi v^2 f(v)$ достигает максимума. Легко найти, что

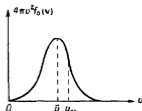
$$\bar{v} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}. \quad (4.24)$$

Среднеквадратичная скорость $v_{\text{ск}}$ определяется формулой

$$v_{\text{ск}} = \left[\frac{\int d^3v v^2 f_0(v)}{\int d^3v f_0(v)} \right]^{1/2} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}. \quad (4.25)$$

При комнатных температурах для газа, состоящего из молекул O_2 , эти скорости по порядку величины равны 10^5 см/сек.

График функции $4\pi v^2 f_0(v)$ приведен на фиг. 36. Мы замечаем, что функция $f_0(v)$ не обращается в нуль, как это должно



Фиг. 36. Распределение Максвелла — Больцмана.

было бы быть, когда скорость v становится больше скорости света c . Это объясняется тем, что при описании движения молекул мы пользовались динамикой Ньютона вместо более правильной релятивистской динамики. Однако эта ошибка ничтожно мала при комнатных температурах, так как $\bar{v} \ll c$. Температуру, выше которой следует пользоваться релятивистской динамикой, можно грубо оценить, полагая $\bar{v} = c$, откуда получаем $kT \approx mc^2$. Следовательно, для молекул H_2 эта температура составляет около 10^{13} К.

Рассмотрим теперь равновесное распределение разреженного газа, когда на него действует внешнее консервативное силовое поле, определяемое функцией

$$F = -\nabla\varphi(r). \quad (4.26)$$

Мы утверждаем, что в этом случае равновесная функция распределения имеет вид

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = f_0(\mathbf{v}) e^{-\varphi(\mathbf{r})/kT}, \quad (4.27)$$

где $f_0(\mathbf{v})$ определяется соотношением (4.23). Чтобы доказать это, покажем, что функция (4.27) удовлетворяет уравнению Больцмана. Очевидно, что $\partial f/\partial t = 0$, так как функция (4.27) не зависит от времени. Далее, $(\partial f/\partial t)_{\text{столк}} = 0$, так как $\varphi(\mathbf{r})$ не зависит от скорости \mathbf{v} :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{столк}} = e^{-2\varphi(\mathbf{r})/kT} \int d^3v_2 \int d\Omega \sigma(\Omega) \times \\ \times |\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1| [f_0(\mathbf{v}_2) f_0(\mathbf{v}_1) - f_0(\mathbf{v}_2) f_0(\mathbf{v}_1)] = 0.$$

Следовательно, необходимо только проверить, что

$$\left(\mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{v}}\right) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = 0.$$

Это равенство тривиально. Мы можем включить множитель $\exp(-\varphi/kT)$ в (4.27) в определение плотности n и записать

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = n(\mathbf{r}) \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-m(\mathbf{v} - \mathbf{v}_0)^2/2kT}, \quad (4.28)$$

где

$$n(\mathbf{r}) = \int d^3v f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = n e^{-\varphi(\mathbf{r})/kT}. \quad (4.29)$$

В заключение построим термодинамику разреженного газа. Мы определили температуру равенством (4.22) и нашли уравнение состояния. По самому определению давления работа, совершаемая газом при увеличении его объема на dV , равна $P dV$. Внутренняя энергия определяется следующим образом:

$$U(T) = N\epsilon = \frac{3}{2} NkT, \quad (4.30)$$

т. е., очевидно, зависит только от температуры.

Соотношение, аналогичное первому закону термодинамики, определяет теперь количество тепла, поглощенного системой:

$$dQ = dU + P dV. \quad (4.31)$$

Оно показывает, что тепло, сообщаемое системе, переходит в механическую работу $P dV$ и энергию молекулярного движения dU . Из уравнений (4.31) и (4.30) определим теплоемкость газа при постоянном объеме

$$C_V = \frac{3}{2} Nk. \quad (4.32)$$

Второму закону термодинамики соответствует H -теорема Больцмана, в которой величину H мы отождествляем с взятой с обратным знаком энтропией на единицу объема, поделенной на постоянную Больцмана

$$H = -\frac{S}{Vk}. \quad (4.33)$$

Таким образом, H -теорема утверждает, что энтропия газа при фиксированном объеме (т. е. если газ изолирован) никогда не уменьшается, что и является содержанием второго закона термодинамики.

Чтобы доказать соотношение (4.33), вычислим величину H при равновесии

$$H_0 = \int d^3v f_0 \ln f_0 = n \left\{ \ln \left[n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \right] - \frac{3}{2} \right\}.$$

Используя уравнение состояния, мы можем записать это соотношение следующим образом:

$$-kVH_0 = \frac{3}{2} Nk \ln(PV^{3/2}) + \text{const.} \quad (4.34)$$

Мы видим, что правая часть этого равенства является энтропией идеального газа. Из (4.34), (4.33) и (4.31) следует, что $dS = dQ/T$.

Таким образом, мы получили все классические термодинамические соотношения для разреженного газа и, более того, смогли найти уравнение состояния и вычислить удельную теплоемкость. Третий закон термодинамики здесь не может быть получен, так как мы пользовались классической механикой и поэтому должны ограничиться рассмотрением только высоких температур.

§ 3. МЕТОД НАИБОЛЕЕ ВЕРОЯТНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Как мы отмечали, распределение Максвелла — Больцмана обладает интересным свойством: оно не зависит от конкретного вида взаимодействия между молекулами, если таковое существует. Благодаря этому факту распределение Максвелла — Больцмана обладает универсальностью. Поэтому можно предположить, что если мы интересуемся только *равновесными* свойствами газа, то должен существовать такой способ получения распределения Максвелла — Больцмана, в котором явно не учитывалось бы взаимодействие между молекулами. Рассмотрим этот метод. Благодаря ему легче понять значение распределения Максвелла — Больцмана. Мы приходим к следующему выводу. Если выбрать наугад какое-нибудь состояние газа среди всех возможных состояний, удовлетворяющих определенным макроскопическим условиям, то вероятность того, что выбранное состояние окажется состоянием с распределением Максвелла — Больцмана, будет подавляюще велика по сравнению с вероятностью какого-либо другого распределения. Но предварительно введем некоторые новые понятия.

Состояние рассматриваемого газа с N молекулами можно определить $3N$ каноническими координатами $\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N$ и $3N$ каноническими импульсами $\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N$. Будем называть Γ -пространством рассматриваемой системы $6N$ -мерное пространство векторов $\{\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N; \mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N\}$. Точка в Γ -пространстве представляет состояние всего газа. Ее мы будем называть *представляющей точкой*.

Очевидно, что заданному макроскопическому состоянию газа может соответствовать очень большое (в действительности бесконечное) число состояний газа в Γ -пространстве. Например, одному и тому же условию, что газ находится в сосуде объемом 1 см^3 , соответствует бесконечное число способов распределения молекул газа в пространстве. С помощью макроскопических измерений мы не можем отличить один газ от другого, если они находятся в различных состояниях (т. е. им соответствуют две различные представляющие точки), но удовлетворяют одним и тем же макроскопическим условиям. Таким образом, когда мы говорим о газе при определенных макроскопических условиях, в действительности мы имеем в виду не отдельное состояние газа, а бесконечно большое число состояний. Другими словами, мы рассматриваем не отдельную систему, а совокупность систем, имеющих одинаковый состав и удовлетворяющих одним и тем же макроскопическим условиям, но существующих в различных состояниях. Следуя Гиббсу, мы назовем такую совокупность систем *ансамблем*; геометрически он представляется в виде некоторого, обычно непрерывного распределения представляющих точек в Γ -пространстве. Это распределение удобно представить в виде плотности $\rho(p, q, t)$, где (p, q) сокращенно обозначают координаты $(\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N; \mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N)$. Плотность определяется таким образом, что величина

$$\rho(p, q, t) d^{3N} p d^{3N} q \quad (4.35)$$

равна числу представляющих точек, которые в момент времени t содержатся в бесконечно малом элементе объема $d^{3N} p d^{3N} q$ вблизи точки (p, q) в Γ -пространстве. Ансамбль полностью определяется плотностью $\rho(p, q, t)$. Следует подчеркнуть, что отдельные системы ансамбля являются вообразаемыми копиями некоторой макроскопической системы, которые не взаимодействуют друг с другом.

Если функция $\rho(p, q, t)$ задана в момент времени t , то ее последующие значения определяются динамикой молекулярного движения. Пусть гамильтониан некоторой системы ансамбля равен $H(p_1, \dots, p_{3N}; q_1, \dots, q_{3N})$. Уравнения движения для системы имеют вид

$$\begin{aligned} \dot{p}_i &= - \frac{\partial H}{\partial q_i} & (i = 1, \dots, 3N), \\ \dot{q}_i &= \frac{\partial H}{\partial p_i} & (i = 1, \dots, 3N). \end{aligned} \quad (4.36)$$

Эти уравнения показывают, как движется представляющая точка в Γ -пространстве при изменении времени. Предположим, что гамильтониан не зависит от производных по времени от p и q . Тогда очевидно, что уравнения (4.36) инвариантны относительно обращения времени и что они однозначно определяют движение представляющей точки для всех моментов времени, если положение этой точки задано в некоторый момент времени. Отсюда непосредственно следует, что траектория представляющей точки есть либо простая замкнутая кривая, либо кривая, которая никогда не пересекает сама себя. Более того, траектории двух различных представляющих точек также никогда не пересекаются.

Докажем теперь следующую теорему.

ТЕОРЕМА ЛИУВИЛЛЯ

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i + \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i \right) = 0. \quad (4.37)$$

Доказательство. Поскольку полное число систем в ансамбле сохраняется, то число представляющих точек, покидающих некоторый объем Γ -пространства за 1 сек, должно быть равно скорости уменьшения числа представляющих точек в том же самом объеме. Пусть ω — произвольный объем в Γ -пространстве и S — его поверхность. Введем обозначение \mathbf{v} для $6N$ -мерного вектора с компонентами

$$\mathbf{v} \equiv (\dot{p}_1, \dot{p}_2, \dots, \dot{p}_{3N}; \dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_{3N})$$

и обозначение \mathbf{n} для вектора, локально нормального к поверхности S ; тогда получим

$$\frac{d}{dt} \int_{\omega} d\omega \rho = \int_S dS \mathbf{n} \cdot \mathbf{v} \rho.$$

С помощью теоремы Гаусса, обобщенной на $6N$ -мерное пространство, преобразуем это уравнение к виду

$$\int_{\omega} d\omega \left[\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{v} \rho) \right] = 0, \quad (4.38)$$

где ∇ представляет собой $6N$ -мерный градиент

$$\nabla \equiv \left(\frac{\partial}{\partial p_1}, \frac{\partial}{\partial p_2}, \dots, \frac{\partial}{\partial p_{3N}}; \frac{\partial}{\partial q_1}, \frac{\partial}{\partial q_2}, \dots, \frac{\partial}{\partial q_{3N}} \right).$$

Поскольку ω — произвольный объем, подинтегральное выражение в (4.38) должно быть тождественно равно нулю. Следовательно,

$$\begin{aligned} -\frac{\partial \rho}{\partial t} = \nabla \cdot (\mathbf{v}\rho) &= \sum_{i=1}^{3N} \left[\frac{\partial}{\partial p_i} (\dot{p}_i \rho) + \frac{\partial}{\partial q_i} (\dot{q}_i \rho) \right] = \\ &= \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i + \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i \right) + \sum_{i=1}^{3N} \rho \left(\frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} + \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} \right). \end{aligned}$$

Согласно уравнениям движения (4.36), имеем

$$\frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} + \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} = 0 \quad (i = 1, \dots, 3N).$$

Следовательно,

$$-\frac{\partial \rho}{\partial t} = \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i + \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i \right),$$

что и требовалось доказать.

Теорема Лиувилля эквивалентна следующему утверждению:

$$\frac{d\rho}{dt} = 0, \quad (4.39)$$

так как в силу уравнений движения p_i и q_i являются функциями времени. Геометрическая интерпретация этой теоремы состоит в следующем. Если проследить движение некоторой представляющей точки в Γ -пространстве, то мы обнаружим, что плотность представляющих точек в ее окрестности остается постоянной. Следовательно, распределение представляющих точек движется в Γ -пространстве как несжимаемая жидкость.

Какова связь между ансамблем, представляющим газ, и функцией распределения f для газа? Чтобы ответить на этот вопрос, вспомним, что $f(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t)$ определяет плотность молекул в μ -пространстве. Иначе говоря, число молекул газа, которые в момент времени t находятся в элементе объема μ -пространства вблизи точки (\mathbf{p}, \mathbf{q}) , равно $f(\mathbf{p}, \mathbf{q}, t) d^3p d^3q$. Если состояние газа задано, то функция f определяется однозначно, но если задана функция f , то состояние газа не определяется однозначно. Например, рассмотрим газ, в котором молекула 1 находится в точке \mathbf{x} , а молекула 2 — в точке \mathbf{y} . Такое состояние отличается от состояния, в котором эти молекулы переставлены друг с другом. Эти два состояния соответствуют двум различным представляющим точкам в Γ -пространстве, но оба эти состояния, очевидно, обладают одной и той же функцией распределения. Таким образом, заданной функции распределения соответствует не одна точка, а некоторый объем в Γ -пространстве.

Объем в Γ -пространстве, соответствующий заданной функции распределения f , называется *объемом, занимаемым функцией f* . Если ансамбль задан (т. е. задана плотность распределения $\rho(p, q, t)$), то представляющие точки распределены в Γ -пространстве заданным образом. Следовательно, объем, занимаемый функцией f , определяется ансамблем.

Применимость приведенных рассуждений к описанию физических объектов основана на следующих предположениях.

а. Если о системе ничего не известно, кроме того, что она находится при определенных макроскопических условиях, то эта система с равной вероятностью может существовать в любом состоянии, удовлетворяющем этим макроскопическим условиям. Иными словами, заданному макроскопическому состоянию соответствует определенный ансамбль систем.

б. Равновесная функция распределения является *наиболее вероятной функцией распределения* и определяется как такая функция распределения, которая занимает максимальный объем в Γ -пространстве.

Определение наиболее вероятного распределения инвариантно относительно канонического преобразования переменных (p, q) , так как и макроскопические условия, и элемент объема $d^{3N}p d^{3N}q$ инвариантны относительно канонических преобразований.

Предположения „а“ и „б“ не были доказаны на основе общих законов молекулярной динамики, из которых они должны логически следовать. Подтверждением их справедливости является совпадение результатов, полученных на основе этих предположений, с экспериментальными данными.

Практически найти равновесную функцию распределения можно следующим образом:

а. Выбираем ансамбль, который соответствует рассматриваемому макроскопическому состоянию.

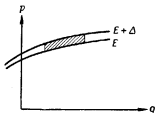
б. Выбираем произвольную функцию распределения и, подсчитывая число систем в ансамбле, которые обладают данной функцией распределения, находим объем, занимаемый ею в Γ -пространстве.

в. Варьируем функцию распределения произвольным образом до тех пор, пока не найдем функцию, занимающую максимальный объем. Эта функция и будет равновесной функцией распределения.

Выполним подобную процедуру для разреженного газа. Пусть газ, состоящий из N молекул, заключен в сосуде объемом V с идеально отражающими стенками. Пусть полная энергия газа лежит в пределах между E и $E + \Delta$, где $\Delta \ll E$. Ансамбль, соответствующий данным макроскопическим условиям, состоит из представляющих точек, равномерно распределенных в области Γ -пространства, ограниченной поверхностями равной энергии E и $E + \Delta$ и поверхностями, определяемыми реальными стенками сосуда, как схематически изображено

на фиг. 37. Поскольку стенки сосуда представляют собой идеально отражающие поверхности, энергия газа сохраняется. Представляющие точки никогда не покидают эту область. Согласно теореме Лиувилля, совокупность представляющих точек движется в этой области подобно несжимаемой жидкости. Плотность представляющих точек ансамбля остается однородной в течение всего времени. Таким образом, ансамбль не меняется со временем.

Рассмотрим теперь произвольную функцию распределения для газа. Молекула газа может находиться лишь в конечной области



Фиг. 37. Ансамбль, описывающий состояние газа, заключенного в конечный объем и имеющего энергию, лежащую в интервале от E до $E + \Delta$.

μ -пространства, так как значения ее импульса p и координаты q ограничены макроскопическими условиями. Заполним эту конечную область μ -пространства элементами объема величиной $\omega = d^3p d^3q$ и перенумеруем их от 1 до K , где K — очень большое число, которое впоследствии будет устремлено к бесконечности. Будем называть эти элементы объема ячейками. Произвольную функцию распределения можно определить, задав число молекул n_i , находящихся в i -й ячейке. Эти числа мы будем называть числами заполнения; они удовлетворяют условиям

$$\sum_{i=1}^K n_i = N, \quad (4.40)$$

$$\sum_{i=1}^K \epsilon_i n_i = E, \quad (4.41)$$

где ϵ_i — энергия молекулы в i -й ячейке

$$\epsilon_i = \frac{p_i^2}{2m}$$

и p_i — импульс, соответствующий i -й ячейке. Условие о разреженности газа входит только в соотношение (4.41). Произвольный набор чисел $\{n_i\}$, удовлетворяющий условиям (4.40) и (4.41), определяет

произвольную функцию распределения. Значение функции распределения в i -й ячейке, обозначаемое через f_i , равно

$$f_i = \frac{n_i}{\omega}. \quad (4.42)$$

Вычислим теперь объем в Γ -пространстве, занимаемый функцией распределения, соответствующей набору $\{n_i\}$. Обозначим этот объем через $\Omega \{n_i\}$. Он является функцией совокупности целых чисел $\{n_i\}$ и пропорционален числу таких способов распределения N различных молекул по K ячейкам, при которых n_i молекул находится в i -й ячейке ($i = 1, 2, \dots, K$). Таким образом,

$$\Omega \{n_i\} \sim \frac{N!}{n_1! n_2! n_3! \dots n_K!} g_1^{n_1} g_2^{n_2} \dots g_K^{n_K}. \quad (4.43)$$

где g_i — некоторые числа, которые в конце вычислений мы положим равными единице; здесь они введены из соображений математического удобства. Логарифмируя (4.43), получаем

$$\ln \Omega \{n_i\} = \ln N! - \sum_{i=1}^K \ln n_i! + \sum_{i=1}^K n_i \ln g_i + \text{const.}$$

Предположим теперь, что каждое n_i — достаточно большое число, так что мы можем воспользоваться приближенной формулой Стирлинга: $\ln n_i! \approx n_i \ln n_i$. Тогда мы получим

$$\ln \Omega \{n_i\} = N \ln N - \sum_{i=1}^K n_i \ln n_i + \sum_{i=1}^K n_i \ln g_i + \text{const.} \quad (4.44)$$

Чтобы найти равновесное распределение, будем варьировать совокупность чисел $\{n_i\}$ при условиях (4.40) и (4.41), пока величина $\ln \Omega$ не достигнет максимума. Обозначим через $\{\bar{n}_i\}$ совокупность чисел заполнения, при которой функция $\ln \Omega$ имеет максимальное значение. С помощью известного метода множителей Лагранжа получим

$$\delta [\ln \Omega \{n_i\}] - \delta \left(\alpha \sum_{i=1}^K n_i + \beta \sum_{i=1}^K \epsilon_i n_i \right) = 0 \quad (n_i = \bar{n}_i), \quad (4.45)$$

где α, β — множители Лагранжа. При этом n_i можно варьировать независимо друг от друга. Подставляя (4.44) в (4.45), получаем

$$\sum_{i=1}^K [-(\ln n_i + 1) + \ln g_i - \alpha - \beta \epsilon_i] \delta n_i = 0 \quad (n_i = \bar{n}_i).$$

Поскольку вариации δn_i независимы, условие стационарности будет выполнено, если выражение под знаком суммы положить равным нулю

$$\begin{aligned} \ln \bar{n}_i &= -1 + \ln g_i - \alpha - \beta \epsilon_i, \\ \bar{n}_i &= g_i e^{-\alpha - \beta \epsilon_i}. \end{aligned} \quad (4.46)$$

Наиболее вероятная функция распределения в силу (4.42) и (4.46) имеет вид

$$f_i = C e^{-\beta \epsilon_i}, \quad (4.47)$$

где C — постоянная. Постоянные C и β определяются таким же образом, как и в (4.13). Записывая $f_i \equiv f(\mathbf{v}_i)$, мы видим, что $f(\mathbf{v})$ представляет собой распределение Максвелла — Больцмана (4.23), где $\mathbf{v}_0 = 0$. Чтобы показать, что величина, определяемая соотношением (4.46), действительно соответствует максимуму $\ln \Omega \{n_i\}$, вычислим вторую вариацию. Легко показать, что вторая вариация от левой части равенства (4.45) при $n_i = \bar{n}_i$ равна

$$-\sum_{i=1}^{\kappa} \frac{1}{\bar{n}_i} (\delta n_i)^2 < 0.$$

Мы получили распределение Максвелла — Больцмана как наиболее вероятное распределение в том смысле, что среди всех систем, удовлетворяющих данным макроскопическим условиям, наибольшее число обладает распределением Максвелла — Больцмана. Остается вопрос: какая часть этих систем обладает распределением Максвелла — Больцмана? Другими словами, какова вероятность наиболее вероятного распределения? Вероятность обнаружения любой совокупности чисел заполнения $\{n_i\}$ равна

$$P \{n_i\} = \frac{\Omega \{n_i\}}{\sum_{\{n'_j\}} \Omega \{n'_j\}}, \quad (4.48)$$

где суммирование в знаменателе проводится по всем возможным совокупностям чисел $\{n'_j\}$, удовлетворяющих условиям (4.40) и (4.41). Следовательно, вероятность найти систему с распределением Максвелла — Больцмана равна $P \{\bar{n}_i\}$. Вычислить $P \{\bar{n}_i\}$ прямым способом нелегко. Мы удовлетворимся некоторой оценкой, которая, однако, становится точной, когда эта вероятность приближается к единице.

Определим среднее по ансамблю $\langle n_i \rangle$ от числа заполнения n_i следующим образом:

$$\langle n_i \rangle = \frac{\sum_{\{n_j\}} n_i \Omega \{n_j\}}{\sum_{\{n_j\}} \Omega \{n_j\}}. \quad (4.49)$$

Из (4.43) очевидно, что

$$\langle n_i \rangle = g_i \frac{\partial}{\partial g_i} \ln \left[\sum_{\{n_j\}} \Omega \{n_j\} \right], \quad (4.50)$$

если устремить $g_i \rightarrow 1$. Отклонение от среднего значения можно оценить, вычисляя среднеквадратичную флуктуацию $\langle n_i^2 \rangle - \langle n_i \rangle^2$. Мы можем выразить $\langle n_i^2 \rangle$ через $\langle n_i \rangle$ следующим образом:

$$\langle n_i^2 \rangle = \frac{\sum n_i^2 \Omega}{\sum \Omega} = \frac{g_i (\partial / \partial g_i) [g_i (\partial / \partial g_i) \sum \Omega]}{\sum \Omega}, \quad (4.51)$$

где суммирование происходит по всем допустимым совокупностям $\{n_j\}$. Совершая ряд последовательных преобразований, придем к желаемому результату:

$$\begin{aligned} \langle n_i^2 \rangle &= g_i \frac{\partial}{\partial g_i} \left(\frac{1}{\sum \Omega} g_i \frac{\partial}{\partial g_i} \sum \Omega \right) - g_i \left(\frac{\partial}{\partial g_i} \frac{1}{\sum \Omega} \right) g_i \frac{\partial}{\partial g_i} \sum \Omega = \\ &= g_i \frac{\partial}{\partial g_i} \left(g_i \frac{\partial}{\partial g_i} \ln \sum \Omega \right) + \left(\frac{1}{\sum \Omega} g_i \frac{\partial}{\partial g_i} \sum \Omega \right)^2 = \\ &= g_i \frac{\partial}{\partial g_i} \langle n_i \rangle + \langle n_i \rangle^2. \end{aligned} \quad (4.52)$$

Таким образом, среднеквадратичная флуктуация равна

$$\langle n_i^2 \rangle - \langle n_i \rangle^2 = g_i \frac{\partial}{\partial g_i} \langle n_i \rangle, \quad (4.53)$$

где мы должны устремить $g_i \rightarrow 1$ в конце вычислений.

Если среднеквадратичная флуктуация велика по сравнению с $\langle n_i \rangle^2$, то $\langle n_i \rangle$ может сильно отличаться от \bar{n}_i , но в этом случае ни одна из этих величин не имеет физического смысла. Если среднеквадратичная флуктуация мала по сравнению с $\langle n_i \rangle^2$, то можно ожидать, что $\langle n_i \rangle$ приближенно равно \bar{n}_i . Считая последнее утверждение справедливым, покажем, что оно не приводит к противоречию¹⁾. Полагая

$$\langle n_i \rangle \approx \bar{n}_i,$$

из (4.46) и (4.53) получаем

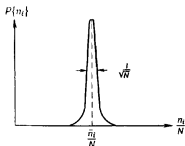
$$\langle n_i^2 \rangle - \langle n_i \rangle^2 \approx \bar{n}_i,$$

или

$$\sqrt{\langle \left(\frac{n_i}{N} \right)^2 \rangle - \left\langle \frac{n_i}{N} \right\rangle^2} \approx \frac{\sqrt{\bar{n}_i / N}}{\sqrt{N}}. \quad (4.54)$$

¹⁾ Это предположение может быть доказано методом, описанным в гл. 10. Желаемый результат содержится в формуле (10.29).

Поскольку величина \bar{n}_i/N меньше единицы, правая часть равенства (4.54) стремится к нулю, когда N приближается к числу молекул в 1 моль газа, т. е. $N \approx 10^{23}$. Этот результат показывает, что вероятность $P\{n_i\}$, определяемая соотношением (4.48), имеет острый максимум в виде пика при $\{n_i\} = \{\bar{n}_i\}$. Ширина этого пика такова, что $P\{n_i\}$ фактически обращается в нуль, если любое из значений n_i/N отличается от \bar{n}_i/N на величину порядка $1/\sqrt{N}$. Схематически график функции $P\{n_i\}$ изображен на фиг. 38. Мы будем называть распределения, для которых $P\{n_i\}$ лежит внутри этого пика,



Фиг. 38. Распределение вероятностей чисел заполнения $\{n_i\}$ в газе.

Наиболее вероятное распределение чисел заполнения $\{\bar{n}_i\}$ соответствует распределению Максвелла — Больцмана. Распределения чисел заполнения $\{n_i\}$, для которых $P\{n_i\}$ лежит внутри пика, называются приближенными распределениями Максвелла — Больцмана.

приближенными распределениями Максвелла — Больцмана. Физически их нельзя отличить от точного распределения Максвелла — Больцмана. Из этих рассуждений мы можем заключить, что в реальном газе любое состояние, выбранное наугад среди всех состояний, удовлетворяющих данным макроскопическим условиям, почти с достоверностью будет обладать функцией распределения Максвелла — Больцмана.

Таким образом, физический смысл распределения Максвелла — Больцмана состоит в следующем. Если разреженный газ первоначально находится в каком-либо заданном состоянии и в газе существуют взаимодействия, позволяющие ему переходить в другие состояния, отличные от начального, то с течением времени в газе почти с достоверностью установится распределение Максвелла — Больцмана, так как среди всех возможных состояний газа, удовлетворяющих заданным макроскопическим условиям (которые не зависят от взаимодействия молекул), почти все состояния обладают распределением Максвелла — Больцмана. Однако отсюда мы не можем узнать, за какое время в газе установится равновесное состояние. При этом не исключается

также возможность того, что газ никогда не достигнет равновесного состояния или, достигнув его, снова перейдет в неравновесное состояние. С этой точки зрения мы видим, что законы термодинамики выполняются не с абсолютной строгостью, а лишь с подавляющей вероятностью.

Для иллюстрации рассмотрим газ, помещенный в сосуд в виде куба с идеально отражающими стенками. Предположим, что первоначально молекулы газа распределены произвольным образом внутри сосуда и все они имеют точно одну и ту же скорость, направленную параллельно одному из ребер куба. Если взаимодействие между молекулами газа отсутствует, то это распределение будет существовать неограниченно долго и никогда не перейдет в распределение Максвелла — Больцмана. Для такого газа термодинамика несправедлива. Но если существует взаимодействие между молекулами, то, *каким бы малым оно ни было*, первоначальное распределение вследствие столкновений будет изменяться с течением времени. Поскольку почти каждое состояние газа обладает распределением Максвелла — Больцмана, то разумно ожидать, что по истечении *достаточно большого промежутка времени*, зависящего от сечения рассеяния молекул, начальное распределение превратится в распределение Максвелла — Больцмана. Из приведенных рассуждений нельзя заключить, насколько велик этот промежуток времени. Они лишь позволяют указать, каково будет равновесное распределение, если равновесие будет достигнуто.

Предложенный здесь вывод распределения Максвелла — Больцмана никак не связан с данным ранее выводом, основанным на уравнении переноса Больцмана. Ни один из этих выводов не является строгим. В настоящем выводе сделаны предположения, которые мы не доказали, а в более раннем использовалось предположение о молекулярном хаосе, которое осталось недоказанным и не связано с использованными здесь предположениями. Настоящий способ вывода распределения Максвелла — Больцмана представляется более удовлетворительным, поскольку он яснее показывает статистическую природу этого распределения. Однако метод наиболее вероятного распределения не дает информации о неравновесном состоянии газа, в то время как уравнение переноса Больцмана позволяет получить ее. Следовательно, основная ценность уравнения Больцмана состоит в возможности его применения для описания неравновесных явлений.

§ 4. АНАЛИЗ H -ТЕОРЕМЫ БОЛЬЦМАНА

Обсудим теперь физический смысл H -теоремы Больцмана. Для заданной функции распределения $f(\mathbf{v}, t)$ величина H определяется формулой

$$H = \int d^3v f(\mathbf{v}, t) \ln f(\mathbf{v}, t). \quad (4.55)$$

Изменение величины H со временем определяется временной зависимостью функции $f(v, t)$, которая в общем случае может не удовлетворять уравнению переноса Больцмана. Она удовлетворяет уравнению переноса Больцмана только в тот момент, когда предположение о молекулярном хаосе оказывается справедливым.

Согласно H -теореме, если в некоторый данный момент времени t состояние газа удовлетворяет предположению о молекулярном хаосе, то в момент времени $t + \varepsilon$ ($\varepsilon \rightarrow 0$) имеют место соотношения

$$\frac{dH}{dt} \leq 0, \quad (a)$$

$$\frac{dH}{dt} = 0 \text{ в том и только в том случае, когда } f(v, t) \text{ есть распределение Максвелла — Больцмана.} \quad (б)$$

Приведенное ранее доказательство теоремы является строгим в предельном случае бесконечно разреженного газа. Таким образом, выяснение вопроса об обоснованности H -теоремы сводится к исследованию вопроса об обоснованности предположения о молекулярном хаосе.

Напомним, что предположение о молекулярном хаосе состоит в следующем: если $f(v, t)$ является вероятностью обнаружения молекулы со скоростью v в момент времени t , то вероятность одновременного обнаружения молекулы со скоростью v и молекулы со скоростью v' в момент времени t равна $f(v, t)f(v', t)$. В этом предположении говорится о корреляции между двумя молекулами и ничего не говорится о форме функции распределения. Следовательно, состояние газа, обладающего определенной функцией распределения, может удовлетворять или не удовлетворять предположению о молекулярном хаосе. Для краткости мы будем называть состояние газа, удовлетворяющее предположению о молекулярном хаосе, состоянием „молекулярного хаоса“.

Покажем теперь, что когда газ находится в состоянии „молекулярного хаоса“, функция H имеет локальный максимум. Рассмотрим разреженный газ в отсутствие внешних сил; пусть начальные условия инвариантны относительно обращения времени¹⁾. При этих условиях функция распределения зависит от величины, но не направления скорости v . Пусть газ находится в состоянии „молекулярного хаоса“ и не обладает распределением Максвелла — Больцмана в момент времени $t = 0$. Согласно H -теореме, $dH/dt \leq 0$ в момент времени $t = 0$ ⁺. Рассмотрим теперь другой газ, который в момент времени $t = 0$ в точности подобен исходному, за исключением того, что на-

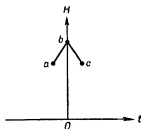
¹⁾ Эти упрощающие предположения введены для того, чтобы избежать излишних сложностей, связанных с учетом свойств симметрии внешних сил и начальных условий.

правления скоростей молекул в нем заменены на обратные. Этот газ должен иметь такое же значение функции H и должен также находиться в состоянии „молекулярного хаоса“. Следовательно, для нового газа $dH/dt \leq 0$ при $t = 0^+$. Вместе с тем в силу инвариантности уравнений движения при обращении времени будущим состояниям нового газа соответствуют прошедшие состояния исходного газа. Таким образом, для исходного газа должны выполняться неравенства

$$\frac{dH}{dt} \leq 0 \quad \text{при } t = 0^+,$$

$$\frac{dH}{dt} \geq 0 \quad \text{при } t = 0^-.$$

Следовательно, функция H имеет локальный максимум, как это изображено на фиг. 39¹⁾.



Фиг. 39. Локальный максимум функции H для газа, находящегося в состоянии „молекулярного хаоса“.

Если значение H не соответствует локальному максимуму, как в точках a и c на фиг. 39, то состояние газа не является состоянием „молекулярного хаоса“. Следовательно, столкновения молекул, которые приводят к изменению функции H со временем, могут создать „молекулярный хаос“, если он не существовал, и разрушить „молекулярный хаос“, если он существовал.

Важно отметить, что производная dH/dt не обязательно представляет собой непрерывную функцию времени; она может меняться скачком при столкновениях молекул. Если не учитывать этот факт, то можно прийти к неверному выводу, что H -теорема несовместима с инвариантностью относительно обращения времени. Очевидно, что

¹⁾ Приведенное доказательство принадлежит Ф. Лоу (F. E. Low, неопубликованная работа).

следующее утверждение, вытекающее из H -теоремы, остается справедливым при обращении времени: если в данный момент существует состояние „молекулярного хаоса“, то в следующий момент $dH/dt \leq 0$. Если в следующий момент будет существовать состояние „молекулярного хаоса“, то в данный момент $dH/dt \geq 0$.

Обсудим теперь общее поведение H как функции времени. Наше обсуждение основано на следующих предварительных замечаниях:

а. Функция H имеет наименьшее возможное значение, когда функция распределения является в точности функцией Максвелла — Больцмана. Это свойство непосредственно следует из (4.55) и не зависит от предположения о „молекулярном хаосе“ (см. задачу 4.9).

б. Столкновения молекул происходят хаотично, т. е. временная последовательность состояний газа является последовательностью состояний, случайно выбираемых среди состояний, удовлетворяющих данным макроскопическим условиям. Это предположение правдоподобно, но не доказано.

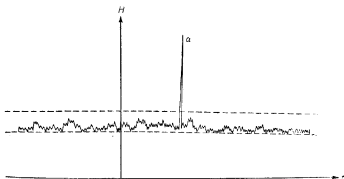
Из этих предположений следует, что функция распределения газа почти всегда является приближенной функцией Максвелла — Больцмана, т. е. функция распределения лежит внутри пика, изображенного на фиг. 38. Кривая зависимости функции H от времени представляет собой в основном микроскопические флуктуации около минимального значения. Между двумя точками, в которых функция H минимальна, с конечной вероятностью находится максимум этой функции в виде небольшого пика.

Если в какой-то момент функция распределения газа существенно отличается от распределения Максвелла — Больцмана, то функция H будет существенно больше своего минимального значения. Поскольку предполагается, что столкновения происходят случайно, то с подавляющей вероятностью после следующего столкновения распределение практически станет распределением Максвелла — Больцмана, а функция H уменьшится и приближенно будет равна своему минимальному значению. В силу инвариантности относительно обращения времени функция H перед предыдущим столкновением с подавляющей вероятностью имела минимальное значение. Таким образом, если газ находится в таком состоянии, вероятность которого мала, то с очень большой вероятностью функция H имеет отклонение от минимального значения в виде острого пика. Чем менее вероятно состояние газа, тем острее пик.

На фиг. 40 в очень грубом приближении изображена зависимость функции H от времени. Длительность флуктуации, большой или малой, должна быть порядка времени между двумя последовательными столкновениями молекул, т. е. порядка 10^{-11} сек для газа в обычных условиях. Большие флуктуации типа обозначенной буквой a на фиг. 40, почти никогда не происходят самопроизвольно (см. задачи 4.5 и 4.6). Мы можем, конечно, получить маловероят-

ное состояние газа, если, например, мгновенно уберем одну из стенок сосуда, содержащего газ, так что в этот момент возникнет большое пикообразное отклонение функции H от минимального значения. Но в течение времени, равного нескольким промежуткам времени между столкновениями, распределение с подавляющей вероятностью опять превратится практически в распределение Максвелла — Больцмана.

Большую часть времени функция H флуктуирует в небольших пределах около минимального значения. Эта область, заключенная на



Фиг. 40. Зависимость функции H от времени.

Область значений функции H , лежащая между двумя горизонтальными пунктирными линиями, называется областью шума.

фиг. 40 между двумя пунктирными линиями, соответствует состояниям газа, имеющим функции распределения, практически совпадающие с распределением Максвелла — Больцмана, т. е. функции распределения, заключенные внутри пика на фиг. 38. Мы будем называть эту область *областью шума*. Эти основные свойства поведения функции H были получены лишь с помощью правдоподобных предположений, тем не менее они находятся в соответствии с опытом. Кратко повторим эти свойства.

а. Во всех практических случаях значения функции H при флуктуациях никогда не выходят самопроизвольно за пределы области шума. Это соответствует тому наблюдаемому факту, что система, находящаяся в термодинамическом равновесии, никогда самопроизвольно не выходит из состояния равновесия.

б. Если в некоторый момент функция H имеет значение, выходящее за пределы области шума, то в следующий момент во всех практических случаях функция H уменьшается. После нескольких

столкновений ее значение окажется в области шума. Это соответствует тому наблюдаемому факту, что система, первоначально не находившаяся в состоянии равновесия (первоначальное состояние возникло под действием внешних сил), всегда стремится к равновесию. Указанное свойство совместно со свойством „а“ составляет второй закон термодинамики.

в. Большую часть времени значения функции H флуктуируют в области шума, в которой производная принимает положительные значения так же часто, как и отрицательные. (Это не противоречит H -теореме, поскольку H -теорема лишь утверждает, что если система находится в состоянии „молекулярного хаоса“, то в следующий момент времени $dH/dt \leq 0$.) Эти небольшие флуктуации не приводят к наблюдаемым изменениям в уравнении состояния или в других термодинамических величинах. Когда величина H находится в области шума, состояние системы во всех случаях можно считать равновесным. Однако эти флуктуации приводят к некоторым наблюдаемым эффектам, например рассеянию света на флуктуациях плотности. Голубой цвет неба свидетельствует о таком рассеянии.

В заключение скажем несколько слов о смысле предположения о „молекулярном хаосе“. Всякий раз, когда функция распределения не является точной функцией Максвелла — Больцмана, функция H , по-видимому, имеет локальный максимум. С другой стороны, мы показали ранее, что в состоянии „молекулярного хаоса“ функция H имеет локальный максимум. Таким образом, мы можем рассматривать состояние „молекулярного хаоса“ как удобную математическую модель для описания состояния, которое не обладает точной функцией распределения Максвелла — Больцмана.

§ 5. ДВА „ПАРАДОКСА“

Когда Больцман почти столетие назад сформулировал H -теорему, то против нее были выдвинуты возражения на том основании, что она ведет к „парадоксам“. Это так называемые „парадокс обратимости“ (reversal paradox) и „парадокс возврата“ (recurrence paradox). Оба этих парадокса основаны на неправильной формулировке H -теоремы, состоящей в том, что $dH/dt \leq 0$ для всех моментов времени. Правильная формулировка H -теоремы, приведенная в предыдущем параграфе, снимает эти возражения. Мы упоминаем об этих „парадоксах“ только ввиду их исторического интереса.

„Парадокс обратимости“ состоит в следующем. „ H -теорема выделяет одно направление времени. Следовательно, она несовместима с инвариантностью относительно обращения времени“. Парадокса здесь нет, поскольку утверждение, на которое он опирается, неверно. Мы видели в предыдущем параграфе, что инвариантность относи-

тельно обращения времени совместима с H -теоремой, так как производная dH/dt не обязательно должна быть непрерывной функцией времени. В действительности мы воспользовались инвариантностью относительно обращения времени, чтобы вывести некоторые интересные свойства поведения функции H .

„Парадокс возврата“ основывается на следующей верной теореме.

Теорема Пуанкаре. Система, имеющая конечную энергию и заключенная в ограниченный объем, через достаточно большой промежуток времени возвращается в сколь угодно малую окрестность почти любого заданного начального состояния.

Под словами „почти любое состояние“ подразумевается любое состояние, за исключением состояний с нулевой мерой (т. е. множество состояний, которым нельзя сопоставить никакого объема, например совокупность дискретных точек). Под окрестностью состояния понимается его окрестность в Γ -пространстве системы.

Доказательство теоремы Пуанкаре приведено в конце этого параграфа. Согласно этой теореме, функция H является почти периодической функцией времени. „Парадокс нарушения возвратности“ возникает, очевидно, в том случае, когда мы будем считать формулировкой H -теоремы утверждение, что $dH/dt \leq 0$ для всех моментов времени. Но поскольку H -теорема этого не утверждает, то нет и парадокса. В действительности теорема Пуанкаре дает нам дополнительную информацию о поведении функции H .

Большую часть времени значения функции H лежат в области шума. Согласно теореме Пуанкаре, малые флуктуации в области шума должны повторяться. Но это лишь теоретическое утверждение.

Относительно редких самопроизвольных флуктуаций, выходящих за пределы области шума, теорема Пуанкаре утверждает, что если одна такая флуктуация имела место, то она должна повториться спустя достаточно большой промежуток времени. Интервал времени между двумя большими флуктуациями называется *циклом Пуанкаре*. Грубая оценка (см. задачу 4.7) показывает, что цикл Пуанкаре по порядку величины равен e^N , где N — полное число молекул в системе. Поскольку $N \approx 10^{23}$, то цикл Пуанкаре чрезвычайно велик. Действительно, эта цифра так огромна, что практически все равно, написать ли $10^{10^{23}}$ сек или $10^{10^{23}}$ возрастов Вселенной (для сравнения укажем, что возраст нашей Вселенной всего лишь 10^{10} лет). Столь большой промежуток времени для физики не имеет смысла.

Доказательство теоремы Пуанкаре. Пусть состояние системы представляется точкой в Γ -пространстве. С течением времени любая точка в Γ -пространстве описывает траекторию, которая однозначно определяется любой заданной точкой на этой траектории. Пусть g_0 — произвольный элемент объема в Γ -пространстве, имеющий величину ω_0 . Спустя время t все точки из g_0 окажутся в другом элементе объема g_t (вели-

чины ω_t), который однозначно определяется элементом g_0 . По теореме Лиувилля $\omega_t = \omega_0$.

Обозначим через Γ_0 подпространство, объединяющее все элементы g_t для $0 \leq t < \infty$. Пусть объем его равен Ω_0 . Подобно этому обозначим через Γ_τ подпространство, объединяющее все элементы g_t для $t \leq \tau < \infty$. Объем его равен Ω_τ . Так как энергия и пространственный объем, занимаемый системой, конечны, представляющие точки заключены в конечной области Γ -пространства и объемы Ω_0 и Ω_τ конечны. Согласно определению, подпространство Γ_τ содержится в Γ_0 . Мы можем представить себе Γ_0 и Γ_τ другим образом. Предположим, что область Γ_0 равномерно заполнена представляющими точками. С течением времени область Γ_0 будет превращаться в другие области, однозначно определяемые уравнениями движения. Из определения ясно, что спустя время τ область Γ_0 станет тождественной Γ_τ . Следовательно, по теореме Лиувилля

$$\Omega_0 = \Omega_\tau.$$

Напомним, что область Γ_0 содержит всю совокупность точек, куда могут попасть точки, первоначально находившиеся в элементе g_0 , и Γ_τ содержит совокупность всех точек, куда могут попасть точки, первоначально находившиеся в элементе g_τ , который в свою очередь возник из элемента g_0 через время τ . Было показано, что Γ_0 имеет тот же объем, что и Γ_τ . Следовательно, области Γ_0 и Γ_τ должны содержать одну и ту же совокупность точек, за исключением совокупности с нулевой мерой.

В частности, Γ_τ содержит все точки из элемента g_0 , за исключением множества с нулевой мерой. Но, по определению, все точки Γ_τ представляют совокупность точек, куда могут попасть точки, первоначально находившиеся в элементе g_0 . Следовательно, все точки элемента g_0 , за исключением совокупности точек, имеющей нулевую меру, должны вернуться в g_0 после достаточно большого промежутка времени. Отсюда следует теорема Пуанкаре, поскольку элемент объема может быть сделан как угодно малым.

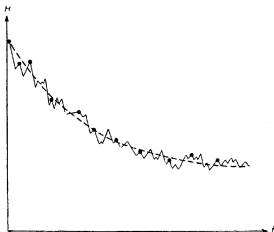
§ 6. О СПРАВЕДЛИВОСТИ УРАВНЕНИЯ ПЕРЕНОСА БОЛЬЦМАНА

В свете рассуждений, приведенных в предыдущем параграфе, рассмотрим вопрос о справедливости уравнения Больцмана. Уже без детального обсуждения можно сказать, что уравнение переноса Больцмана не является строгим следствием молекулярной динамики; так, последняя обладает инвариантностью относительно обращения времени, уравнение же неинвариантно. Мы выясним также, когда уравнение Больцмана перестает быть справедливым и в каком смысле его приближенно можно считать верным.

Уравнение переноса Больцмана строго справедливо для разреженного газа в тот момент, когда газ находится в состоянии „молекулярного хаоса“. Но мы видели, что столкновения могут разрушить возникшее состояние „молекулярного хаоса“. Таким образом, уравнение переноса Больцмана не может быть строго справедливым для всех моментов времени. Действительно, если бы уравнение переноса Больцмана было строго справедливым для всех моментов времени, то из него следовало бы, что распределение, которое первоначально представляло собой распределение Максвелла — Больцмана, должно всегда оставаться таковым. Из него следовало бы также, что ступ

никогда не может самопроизвольно подняться в результате статистической флуктуации — утверждение, которое мы охотно принимаем; но из него следовало бы также, что не существует и броуновского движения, а это неверно. Поэтому возникает вопрос: в каком смысле мы можем считать уравнение переноса Больцмана справедливым?

Ответ следует из приведенных ранее рассуждений, где мы указывали, что состояние „молекулярного хаоса“ следует рассматривать как удобную математическую модель состояния, не являющегося



Фиг. 41. Зависимость функции H от времени для газа, первоначально находившегося в маловероятном состоянии.

В отмеченных точках газ находится в состоянии „молекулярного хаоса“. Пунктирной линией изображена временная зависимость функции H , полученная с помощью уравнения переноса Больцмана.

строго равновесным. Если большую часть времени система находится в состоянии „молекулярного хаоса“, то значения функции H большую часть времени лежат вблизи локальных максимумов. Следовательно, в статистическом смысле поведение функции H описывается правильно. Таким образом, уравнение переноса Больцмана можно считать справедливым в статистическом смысле.

Чтобы проиллюстрировать статистическую справедливость уравнения переноса Больцмана, рассмотрим газ с таким начальным состоянием, вероятность которого мала. На фиг. 41 сплошной кривой изображено примерное поведение H как функции времени. В отмеченных точках, лежащих на этой кривой, газ находится в состоянии „молекулярного хаоса“. Все эти точки должны соответствовать

локальным максимумам функции H (но не все локальные максимумы мы отметили точкой). В силу предположения о случайности временной последовательности состояний они, по-видимому, должны равномерно распределяться во времени. Примерное распределение этих точек изображено на фиг. 41.

Решение уравнения Больцмана будет иметь вид гладкой кривой с отрицательным наклоном, которая проходит вблизи этих точек, как это показано пунктирной кривой на фиг. 41. В этом смысле уравнение переноса Больцмана позволяет описывать приближение системы к состоянию равновесия.

Все эти рассуждения показывают, что уравнение переноса Больцмана вполне может быть применимым при описании приближения системы к состоянию равновесия. Окончательная проверка лежит в сравнении получаемых на основе этого уравнения результатов с экспериментом.

Задачи

4.1. Придумать экспериментальный метод проверки распределения Максвелла — Больцмана.

4.2. Цилиндрический сосуд с газом при определенной температуре вращается вокруг фиксированной оси с постоянной угловой скоростью. Определить равновесную функцию распределения.

4.3. а. Какая часть газа, состоящего из молекул H_2 , находящегося на уровне моря при $300^\circ K$, может преодолеть гравитационное поле Земли?

б. Почему все же молекулы H_2 содержатся в атмосфере на уровне моря?

4.4. Используя релятивистскую динамику для молекул газа, определить для разреженного газа с нулевым полным импульсом равновесную функцию распределения и уравнение состояния.

Ответ. Произведение PV не зависит от объема. Следовательно, оно равно NkT , по определению температуры T .

4.5. Оценить вероятность того, что почтовая марка (массой 0,1 г), лежащая на поверхности стола, при комнатной температуре ($300^\circ K$) самопроизвольно взлетит на высоту 10^{-8} см над поверхностью стола.

Указание. Рассмотреть не одну марку, а бесконечное число взаимодействующих марок, лежащих рядом друг с другом. Привести рассуждения, показывающие, что расположение этих марок подчиняется распределению Максвелла — Больцмана.

Ответ. Пусть m — масса марки, h — высота, g — ускорение силы тяжести. Тогда вероятность примерно равна $\exp(-mgh/kT)$.

4.6. Воздух в комнате объемом $3 \times 3 \times 3$ м³ находится при обычных условиях (атмосферном давлении и температуре $300^\circ K$).

а. Оценить вероятность того, что в какой-нибудь момент времени объем в 1 см³ где-нибудь внутри комнаты полностью освободится от воздуха в результате самопроизвольной статистической флуктуации.

б. Оценить эту же вероятность для объема в 1 Å³.

Ответ. Пусть N — полное число молекул воздуха, V — объем комнаты, v — объем, полностью свободный от воздуха. Тогда искомая вероятность примерно равна $\exp(-Nv/V)$.

4.7. Предположим, что произошла флуктуация, описанная в задаче 4.6. п. а. Качественно описать последующее поведение функции распределения. Оценить промежуток времени, через который такая флуктуация может повто-

раться, если столкновения молекул происходят таким образом, что временная последовательность состояний системы является случайной.

4.8. а. Объяснить, почему мы получили распределение Максвелла — Больцмана (4.47) для газа с нулевой средней скоростью ($\mathbf{v}_0 = 0$), хотя средняя скорость не была упомянута в макроскопических условиях (4.40) и (4.41).

б. Вывести распределение Максвелла — Больцмана для газа, имеющего среднюю скорость \mathbf{v}_0 , используя метод наиболее вероятного распределения.

4.9. Пусть

$$H = \int d^3v f(\mathbf{v}, t) \ln f(\mathbf{v}, t),$$

где $f(\mathbf{v}, t)$ — произвольная функция, удовлетворяющая условиям

$$\int d^3v f(\mathbf{v}, t) = n,$$

$$\int d^3v \frac{1}{2} m v^2 f(\mathbf{v}, t) = \varepsilon.$$

Показать, что функция H минимальна, если f — распределение Максвелла — Больцмана.

ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА

§ 1. СРЕДНЯЯ ДЛИНА СВОБОДНОГО ПРОБЕГА

Начнем наше обсуждение проблемы приближения первоначально неравновесного газа к состоянию равновесия с введения качественного понятия средней длины свободного пробега и связанных с ней величин.

Состояние газа неравновесно, если его функция распределения отличается от распределения Максвелла -- Больцмана. В наиболее обычном случае неравновесного состояния температура, плотность и средняя скорость не постоянны внутри газа. Чтобы газ перешел в равновесное состояние, эти неоднородности должны сгладиться путем переноса энергии, массы и импульса из одной части газа в другую. Механизмом, обеспечивающим этот перенос, являются столкновения молекул; среднее расстояние, на которое могут быть перенесены молекулярные свойства за одно столкновение, называется *средней длиной свободного пробега*. Она равна среднему расстоянию, пробегаемому молекулой между двумя последовательными столкновениями. Дадим оценку порядка ее величины.

Число столкновений, происходящих за 1 сек в единице объема газа в точке \mathbf{r} , определяется величиной

$$Z = \int d^3v_1 \int d^3v_2 \int d\Omega \sigma(\Omega) |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2| f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1, t) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_2, t),$$

где $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ — функция распределения. Интегрирование по углам рассеяния Ω сразу же дает

$$Z = \int d^3v_1 \int d^3v_2 \sigma_{\text{полн}} |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2| f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1, t) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}_2, t). \quad (5.1)$$

Длина свободного пробега, как мы уже говорили, определяется как расстояние, пробегаемое молекулой между двумя последовательными столкновениями. Поскольку происходит столкновение двух молекул, при каждом столкновении обрывается свободный пробег двух молекул. Поэтому полное число свободных пробегов, совершаемых молекулами за 1 сек в единице объема, равно $2Z$. Поскольку в единице объема находится n молекул, то среднее число свободных пробегов, совершаемых одной молекулой за 1 сек, равно $2Z/n$. *Средняя длина свободного пробега* равна

$$\lambda = \frac{n}{2Z} \bar{v}, \quad (5.2)$$

где $\bar{v} = \sqrt{2kT/m}$ — наиболее вероятная скорость молекулы. Средняя длительность свободного пробега называется *средним временем свободного пробега* и определяется следующим образом:

$$\tau = \frac{\lambda}{\bar{v}}. \quad (5.3)$$

Для равновесного газа функция $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ является распределением Максвелла — Больцмана. Для приближенной оценки интересующих нас величин предположим, что сечение $\sigma_{\text{полн}}$ не зависит от энергии сталкивающихся молекул и может быть заменено постоянной порядка a^2 , где a — диаметр молекулы. Тогда мы получим

$$\begin{aligned} Z &= \sigma_{\text{полн}} \int d^3v_1 \int d^3v_2 |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2| f(\mathbf{v}_1) f(\mathbf{v}_2) = \\ &= \sigma_{\text{полн}} n^2 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^3 \int d^3v_1 \int d^3v_2 |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2| \exp \left[-\frac{m}{2kT} (v_1^2 + v_2^2) \right] = \\ &= \sigma_{\text{полн}} n^2 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^3 \int d^3V \int d^3v |v| \exp \left[-\frac{m}{2kT} \left(2V^2 + \frac{1}{2} v^2 \right) \right], \end{aligned}$$

где $\mathbf{V} = 1/2(\mathbf{v}_1 + \mathbf{v}_2)$, $\mathbf{v} = \mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1$. Интегрирование проводится элементарно и дает

$$Z = 4n^2 \sigma_{\text{полн}} \sqrt{\frac{kT}{\pi m}} = 4n^2 \sigma_{\text{полн}} \frac{\bar{v}}{\sqrt{2\pi}}. \quad (5.4)$$

Следовательно,

$$\lambda = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{1}{n\sigma_{\text{полн}}}, \quad (5.5)$$

$$\tau = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{1}{n\sigma_{\text{полн}}\bar{v}}, \quad (5.6)$$

где $\bar{v} = \sqrt{2kT/m}$. Мы видим, что средняя длина свободного пробега не зависит от температуры и обратно пропорциональна произведению плотности на полное сечение рассеяния. Соотношения (5.5) и (5.6) дают хорошую оценку и для газа, находящегося вблизи состояния равновесия, — случай, который в дальнейшем мы только и будем рассматривать.

Приведем некоторые численные оценки. Для газа из молекул H_2 в критической точке

$$\lambda \approx 10^{-7} \text{ см},$$

$$\tau \approx 10^{-11} \text{ сек}.$$

Для газа из молекул H_2 в межгалактическом пространстве, где плотность составляет около 1 молекулы в 1 см^3 ,

$$\lambda \approx 10^{15} \text{ см}.$$

Диаметр молекулы H_2 принят равным примерно 1 \AA .

Из этих качественных оценок следует, что в газе из молекул H_2 при нормальных условиях всякая неоднородность плотности или температуры, существующая на расстояниях, например, порядка 10^{-7} см, должна сглаживаться за время порядка 10^{-11} сек. Вариации плотности и температуры на макроскопических расстояниях могут существовать в течение длительного времени.

§ 2. ЗАКОНЫ СОХРАНЕНИЯ

Для исследования неравновесных явлений мы должны решить уравнение переноса Больцмана с заданными начальными условиями и найти таким образом зависимость функции распределения от времени. Любое решение уравнения Больцмана должно удовлетворять ряду строгих соотношений, которые можно получить, исходя из того, что при каждом столкновении молекул некоторые динамические переменные строго сохраняются.

Пусть $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{v})$ — некоторая величина, характеризующая молекулу с координатой \mathbf{r} и скоростью \mathbf{v} и обладающая тем свойством, что в любом столкновении $\{\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2\} \rightarrow \{\mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2\}$, происходящем в точке \mathbf{r} , выполняется соотношение

$$\chi_1 + \chi_2 = \chi'_1 + \chi'_2, \quad (5.7)$$

где $\chi_i = \chi(\mathbf{r}_i, \mathbf{v}_i)$ и т. д. Назовем χ сохраняющейся величиной. Имеет место следующая теорема.

ТЕОРЕМА.

$$\int d^3v \chi(\mathbf{r}, \mathbf{v}) \left[\frac{\partial f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)}{\partial t} \right]_{\text{столк}} = 0, \quad (5.8)$$

где $(\partial f / \partial t)_{\text{столк}}$ — правая часть уравнения (3.36)¹⁾.

Доказательство. Согласно определению $(\partial f / \partial t)_{\text{столк}}$ мы имеем

$$\int d^3v \chi \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{столк}} = \int d^3v_1 \int d^3v_2 \int d\Omega \sigma(\Omega) |\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1| \chi_1 (f'_1 f'_2 - f_1 f_2). \quad (5.9)$$

Используя свойства функции $\sigma(\Omega)$, которые мы обсуждали в гл. 3, § 2, и поступая так же, как и при доказательстве H -теоремы, произведем замену переменных интегрирования в следующей последовательности:

- | | |
|----|--|
| а) | $\mathbf{v}_1 \rightleftharpoons \mathbf{v}_2,$ |
| б) | $\mathbf{v}_1 \rightleftharpoons \mathbf{v}'_1$ и $\mathbf{v}_2 \rightleftharpoons \mathbf{v}'_2,$ |
| в) | $\mathbf{v}_1 \rightleftharpoons \mathbf{v}'_2$ и $\mathbf{v}_2 \rightleftharpoons \mathbf{v}'_1.$ |

¹⁾ Отметим, что при этом не требуется, чтобы функция f была решением уравнения переноса Больцмана.

В каждом случае мы получаем различные формы одного и того же интеграла. Сложив полученные таким образом три новых соотношения с исходным (5.9) и поделив результат на 4, находим

$$\int d^3v \chi \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{столк}} = \frac{1}{4} \int d^3v_1 \int d^3v_2 \int d\Omega \sigma(\Omega) |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2| \times \\ \times (f_2' f_1' - f_2 f_1) (\chi_1 + \chi_2 - \chi_1' - \chi_2') \equiv 0,$$

что и требовалось доказать.

Чтобы получить законы сохранения из уравнения переноса Больцмана, надо умножить обе части этого уравнения на χ и затем проинтегрировать по всем \mathbf{v} . Член, учитывающий столкновения, обращается в нуль согласно (5.8), и мы имеем ¹⁾

$$\int d^3v \chi(\mathbf{r}, \mathbf{v}) \left(\frac{\partial}{\partial t} + v_i \frac{\partial}{\partial x_i} + \frac{1}{m} F_i \frac{\partial}{\partial v_i} \right) f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = 0. \quad (5.10)$$

Мы можем переписать (5.10) в виде

$$\frac{\partial}{\partial t} \int d^3v \chi f + \frac{\partial}{\partial x_i} \int d^3v \chi v_i f - \int d^3v \frac{\partial \chi}{\partial x_i} v_i f + \\ + \frac{1}{m} \int d^3v \frac{\partial}{\partial v_i} (\chi F_i f) - \frac{1}{m} \int d^3v \frac{\partial \chi}{\partial v_i} F_i f - \frac{1}{m} \int d^3v \chi \frac{\partial F_i}{\partial v_i} f = 0. \quad (5.11)$$

Четвертый член в этом выражении обращается в нуль, если предполагается, что функция $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ стремится к нулю при $|\mathbf{v}| \rightarrow \infty$. Вводя следующее определение среднего значения $\langle A \rangle$:

$$\langle A \rangle \equiv \frac{\int d^3v A f}{\int d^3v f} = \frac{1}{n} \int d^3v A f, \quad (5.12)$$

где

$$n(\mathbf{r}, t) \equiv \int d^3v f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t), \quad (5.13)$$

получаем наконец нужную нам теорему.

ТЕОРЕМА СОХРАНЕНИЯ

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle n\chi \rangle + \frac{\partial}{\partial x_i} \langle n v_i \chi \rangle - n \langle v_i \frac{\partial \chi}{\partial x_i} \rangle - \frac{n}{m} \langle F_i \frac{\partial \chi}{\partial v_i} \rangle - \frac{n}{m} \left\langle \frac{\partial F_i}{\partial v_i} \chi \right\rangle = 0, \quad (5.14)$$

где χ — любая сохраняющаяся величина. Заметим, что $\langle nA \rangle = n \langle A \rangle$, так как n не зависит от \mathbf{v} . В дальнейшем мы ограничимся рассмотрением внешних сил, не зависящих от скорости, так что последний член в (5.14) может быть опущен.

¹⁾ Предполагается, что по повторяющимся индексам координат векторов проведено суммирование от 1 до 3.

Для простых молекул независимыми сохраняющимися величинами являются масса, импульс и энергия. Для заряженных молекул сохраняется также заряд, но обобщение на этот случай производится тривиально. Последовательно полагая

$$\begin{aligned}\chi &= m && \text{(масса),} \\ \chi &= m v_i \quad (i = 1, 2, 3) && \text{(импульс),} \\ \chi &= \frac{1}{2} m |\mathbf{v} - \mathbf{u}(\mathbf{r}, t)|^2 && \text{(тепловая энергия),}\end{aligned}$$

где

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}, t) \equiv \langle \mathbf{v} \rangle,$$

получаем три независимых закона сохранения.

Для $\chi = m$ сразу же находим

$$\frac{\partial}{\partial t} (mn) + \frac{\partial}{\partial x_i} \langle m n v_i \rangle = 0,$$

или, вводя массовую плотность

$$\rho(\mathbf{r}, t) \equiv m n(\mathbf{r}, t),$$

получаем

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0. \quad (5.15)$$

Положим далее $\chi = m v_i$; это дает

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \rho v_i \rangle + \frac{\partial}{\partial x_j} \langle \rho v_i v_j \rangle - \frac{1}{m} \rho F_i = 0. \quad (5.16)$$

Для дальнейших преобразований запишем

$$\begin{aligned}\langle v_i v_j \rangle &= \langle (v_i - u_i)(v_j - u_j) \rangle + \langle v_i \rangle u_j + u_i \langle v_j \rangle - u_i u_j = \\ &= \langle (v_i - u_i)(v_j - u_j) \rangle + u_i u_j.\end{aligned}$$

Подставим это выражение в (5.16); тогда имеем

$$\rho \left(\frac{\partial u_i}{\partial t} + u_j \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right) = \frac{1}{m} \rho F_i - \frac{\partial}{\partial x_j} \langle \rho (v_i - u_i)(v_j - u_j) \rangle. \quad (5.17)$$

Вводя для сокращения записи величину

$$P_{ij} \equiv \rho \langle (v_i - u_i)(v_j - u_j) \rangle,$$

которая называется *тензором давления*, окончательно получаем

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + u_j \frac{\partial}{\partial x_j} \right) u_i = \frac{1}{m} F_i - \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial x_j} P_{ij}. \quad (5.18)$$

Наконец, положим $\chi = \frac{1}{2} m |\mathbf{v} - \mathbf{u}|^2$. Тогда

$$\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial t} \langle \rho |\mathbf{v} - \mathbf{u}|^2 \rangle + \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial x_i} \langle \rho v_i |\mathbf{v} - \mathbf{u}|^2 \rangle - \frac{1}{2} \rho \left\langle v_i \frac{\partial}{\partial x_i} |\mathbf{v} - \mathbf{u}|^2 \right\rangle = 0. \quad (5.19)$$

Определим *температуру* соотношением

$$kT \equiv \theta \equiv \frac{1}{3} m \langle |\mathbf{v} - \mathbf{u}|^2 \rangle,$$

а *поток тепла* — соотношением

$$\mathbf{q} \equiv \frac{1}{2} m \rho \langle (\mathbf{v} - \mathbf{u}) |\mathbf{v} - \mathbf{u}|^2 \rangle;$$

тогда

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} m \rho \langle v_i |\mathbf{v} - \mathbf{u}|^2 \rangle &= \frac{1}{2} m \rho \langle (v_i - u_i) |\mathbf{v} - \mathbf{u}|^2 \rangle + \\ &+ \frac{1}{2} m \rho u_i \langle |\mathbf{v} - \mathbf{u}|^2 \rangle = q_i + \frac{3}{2} \rho \theta u_i \end{aligned}$$

и

$$\rho \langle v_i (v_j - u_j) \rangle = \rho \langle (v_i - u_i) (v_j - u_j) \rangle + \rho u_i \langle v_j - u_j \rangle = P_{ij}.$$

Следовательно, (5.19) можно записать в виде

$$\frac{3}{2} \frac{\partial}{\partial t} (\rho \theta) + \frac{\partial q_i}{\partial x_i} + \frac{3}{2} \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho \theta u_i) + m P_{ij} \frac{\partial u_j}{\partial x_i} = 0.$$

Поскольку $P_{ij} = P_{ji}$, то

$$m P_{ij} \frac{\partial u_j}{\partial x_i} = P_{ij} \frac{m}{2} \left(\frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right) \equiv P_{ij} \Lambda_{ij}.$$

Окончательная форма уравнения получается после нескольких простых преобразований

$$\rho \left(\frac{\partial}{\partial t} + u_i \frac{\partial}{\partial x_i} \right) \theta + \frac{2}{3} \frac{\partial}{\partial x_i} q_i = -\frac{2}{3} \Lambda_{ij} P_{ij}. \quad (5.20)$$

Подводя итог, запишем три закона сохранения в следующем виде:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0 \quad (\text{сохранение массы}), \quad (5.21)$$

$$\rho \left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \right) \mathbf{u} = \frac{\rho}{m} \mathbf{F} - \nabla \cdot \overleftrightarrow{\mathcal{P}} \quad (\text{сохранение импульса}), \quad (5.22)$$

$$\rho \left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \right) \theta = -\frac{2}{3} \nabla \cdot \mathbf{q} - \frac{2}{3} \overleftrightarrow{\mathcal{P}} \cdot \overleftrightarrow{\Lambda} \quad (\text{сохранение энергии}), \quad (5.23)$$

где $\overleftrightarrow{\mathcal{P}}$ — тензор с компонентами P_{ij} , $\nabla \cdot \overleftrightarrow{\mathcal{P}}$ — вектор, i -я компонента которого равна $\partial P_{ij} / \partial x_j$, $\overleftrightarrow{\mathcal{P}} \cdot \overleftrightarrow{\Lambda}$ — скаляр $P_{ij} \Lambda_{ij}$, и где введены

следующие величины:

$$\rho(\mathbf{r}, t) \equiv m \int d^3v f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \quad (\text{массовая плотность}), \quad (5.24)$$

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}, t) \equiv \langle \mathbf{v} \rangle \quad (\text{средняя скорость}), \quad (5.25)$$

$$\theta(\mathbf{r}, t) \equiv \frac{1}{3} m \langle |\mathbf{v} - \mathbf{u}|^2 \rangle \quad (\text{температура}), \quad (5.26)$$

$$\mathbf{q}(\mathbf{r}, t) \equiv \frac{1}{2} m \rho \langle (\mathbf{v} - \mathbf{u}) |\mathbf{v} - \mathbf{u}|^2 \rangle \quad (\text{вектор потока тепла}), \quad (5.27)$$

$$P_{ij} \equiv \rho \langle (v_i - u_i)(v_j - u_j) \rangle \quad (\text{тензор давления}), \quad (5.28)$$

$$\Lambda_{ij} \equiv \frac{1}{2} m \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right). \quad (5.29)$$

Хотя эти законы сохранения являются точными, они имеют практическую ценность только в том случае, если мы решим уравнение переноса Больцмана и воспользуемся найденной функцией распределения для вычисления величин (5.24) — (5.29). Несмотря на то что эти величины имеют вполне определенные названия, их физический смысл, если таковой имеется, может быть установлен только после определения функции распределения. Мы увидим, что если эта функция известна, то законы сохранения становятся уравнениями гидродинамики, имеющими вполне определенный физический смысл.

§ 3. ПРИБЛИЖЕНИЕ НУЛЕВОГО ПОРЯДКА

Предположим, что мы рассматриваем газ, состояние которого мало отличается от равновесного. В частности, предположим, что в окрестности любой точки в газе функция распределения является локальным распределением Максвелла — Больцмана и что плотность, температура и средняя скорость медленно меняются в пространстве и во времени. Для такого газа естественно принять приближение

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \approx f^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t), \quad (5.30)$$

где

$$f^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) = n \left(\frac{m}{2\pi\theta} \right)^{3/2} \exp \left[-\frac{m}{2\theta} (\mathbf{v} - \mathbf{u})^2 \right], \quad (5.31)$$

а n , θ , \mathbf{u} — медленно меняющиеся функции \mathbf{r} и t . Очевидно, что функция (5.30) не может быть точным решением уравнения переноса Больцмана. Очевидно также, что

$$\left(\frac{\partial f^{(0)}}{\partial t} \right)_{\text{столк}} = 0, \quad (5.32)$$

поскольку n , θ , \mathbf{u} не зависят от \mathbf{v} . Вместе с тем ясно, что в общем случае

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} \right) f^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \neq 0. \quad (5.33)$$

Вопрос о точности приближения (5.30) мы обсудим несколько позже, а пока предположим, что оно является хорошим, и получим из него некоторые физические следствия.

Если (5.30) является хорошим приближением, то левая часть соотношения (5.33) должна быть приближенно равна нулю. Это в свою очередь означает, что n , θ , \mathbf{u} должны приближенно удовлетворять законам сохранения (5.21) — (5.23). Следовательно, законы сохранения будут определять поведение функций n , θ , \mathbf{u} . Чтобы получить их, мы должны вычислить \mathbf{q} и P_{ij} в низшем порядке. Соответствующие величины обозначим через $\mathbf{q}^{(0)}$ и $P_{ij}^{(0)}$. Пусть $C(\mathbf{r}, t) = n(m/2\pi\theta)^{3/2}$ и $A(\mathbf{r}, t) = m/2\theta$. Как нетрудно найти,

$$\begin{aligned} \mathbf{q}^{(0)} &= \frac{1}{2} \frac{m\rho}{n} \int d^3v (\mathbf{v} - \mathbf{u}) |\mathbf{v} - \mathbf{u}|^2 C(\mathbf{r}, t) e^{-A(\mathbf{r}, t) |\mathbf{v} - \mathbf{u}|^2} = \\ &= \frac{1}{2} m^2 C(\mathbf{r}, t) \int d^3U U U^2 e^{-A(\mathbf{r}, t) U^2} = 0, \end{aligned} \quad (5.34)$$

$$\begin{aligned} P_{ij}^{(0)} &= \frac{\rho}{n} C(\mathbf{r}, t) \int d^3v (v_i - u_i)(v_j - u_j) e^{-A(\mathbf{r}, t) |\mathbf{v} - \mathbf{u}|^2} = \\ &= mC(\mathbf{r}, t) \int d^3U U_i U_j e^{-A(\mathbf{r}, t) U^2} = \delta_{ij} P, \end{aligned} \quad (5.35)$$

где

$$P = \frac{1}{3} \rho \left(\frac{m}{2\pi\theta} \right)^{3/2} \int d^3U U U^2 e^{-A(\mathbf{r}, t) U^2} = n(\theta) \quad (5.36)$$

представляет собой локальное гидростатическое давление.

Подставляя эти выражения в (5.21) и (5.23) и замечая, что

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \overleftrightarrow{P}^{(0)} &= \nabla P, \\ \overleftrightarrow{P}^{(0)} \cdot \Lambda &= P \sum_{i=1}^3 \Lambda_{ji} = mP \nabla \cdot \mathbf{u}, \end{aligned}$$

получаем уравнения

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0 \quad (\text{уравнение непрерывности}), \quad (5.37)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \right) \mathbf{u} + \frac{1}{\rho} \nabla P = \frac{\mathbf{F}}{m} \quad (\text{уравнение Эйлера}), \quad (5.38)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \right) \theta + \frac{1}{c_V} (\nabla \cdot \mathbf{u}) \theta = 0, \quad (5.39)$$

где $c_V = 3/2$. Эти уравнения описывают течение газа без учета вязкости. У них есть решения, определяющие потоки газа, которые могут существовать как угодно долго. Таким образом, в этом приближении локальное распределение Максвелла — Больцмана не переходит с течением времени в истинное распределение Максвелла — Больцмана. Такой вывод находится в грубом соответствии с экспе-

ринментом, поскольку известно, что гидродинамические потоки, представленные самим себе, сохраняются в течение длительного времени.

Хотя уравнения (5.37) — (5.39) были выведены для разреженного газа, они пригодны и для описания движения жидкости, поскольку эти уравнения могут быть получены и с помощью более общих рассуждений, носящих эвристический характер, что свидетельствует о более широкой области их применимости¹⁾.

Перечислим теперь кратко некоторые следствия уравнений (5.37) — (5.39), представляющие практический интерес.

Величина $(\partial/\partial t + \mathbf{u} \cdot \nabla)X$ называется полной, или „материальной“ производной от X , поскольку она определяет скорость изменения X со временем для наблюдателя, движущегося с локальной средней скоростью \mathbf{u} . Говорят, что такой наблюдатель движется вдоль линий тока. Покажем теперь, что относительно наблюдателя, движущегося вдоль линии тока, в разреженном газе в нулевом приближении могут происходить только адиабатические процессы. Уравнения (5.37) и (5.39) могут быть переписаны в виде

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla\right)\rho &= -\rho \nabla \cdot \mathbf{u}, \\ -\frac{3}{2} \frac{\rho}{\theta} \left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla\right)\theta &= \rho \nabla \cdot \mathbf{u}. \end{aligned}$$

Сложим оба уравнения; это дает

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla\right)\rho - \frac{3}{2} \frac{\rho}{\theta} \left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla\right)\theta = 0$$

или

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla\right)(\rho\theta^{-3/2}) = 0. \quad (5.40)$$

Используя уравнение состояния $P = \rho\theta/m$, мы можем преобразовать (5.40) и получить условие

$$P\rho^{-3/2} = \text{const} \quad (\text{вдоль линии тока}). \quad (5.41)$$

Это условие является уравнением адиабатического процесса для идеального газа, так как $c_P/c_V = 5/3$.

Получим, далее, линейное уравнение для звуковой волны. Ограничимся случаем, когда скорость \mathbf{u} и все пространственные и временные производные от \mathbf{u} , ρ и θ являются величинами первого

¹⁾ Общий способ построения гидродинамических уравнений на основе микроскопической теории, свободный от указанных здесь ограничений, был разработан Н. Н. Боголюбовым. [См. Н. Н. Боголюбов, Рівняння гідродинаміки в статистичній механіці, зб. праць Ін-ту мат. № 10, 41 (1948), а также Дж. Уленбек, Дж. Форд, Лекции по статистической механике, изд-во „Мир“, 1965, где в приложении дан перевод указанной статьи Н. Н. Боголюбова.] — Прим. ред.

порядка малости. При $\mathbf{F} = 0$ уравнения (5.37) и (5.38) могут быть заменены следующими:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho \nabla \cdot \mathbf{u} = 0, \quad (5.42)$$

$$\rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \nabla P = 0, \quad (5.43)$$

$$\frac{3}{2} \rho \frac{\partial \theta}{\partial t} - \theta \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0, \quad (5.44)$$

где величины более высокого порядка, чем первый, опущены. Отметим, что уравнение (5.44) тождественно уравнениям (5.40) или (5.41). Взяв дивергенцию от уравнения (5.43) и производную по времени от уравнения (5.42), вычтем найденные уравнения одно из другого; в результате получим уравнение

$$\nabla^2 P - \frac{\partial^2 \rho}{\partial t^2} = 0, \quad (5.45)$$

в котором мы опять пренебрегли членами более высокого порядка. Давление P представляет собой функцию ρ и θ , но последние величины не являются независимыми, так как они связаны уравнением адиабаты (5.44). Следовательно, мы можем считать P только функцией ρ и написать

$$\nabla^2 P = \nabla \cdot \left[\left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_S \nabla \rho \right] \approx \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_S \nabla^2 \rho,$$

где $(\partial P / \partial \rho)_S$ — производная вдоль адиабаты, связанная с адиабатической сжимаемостью κ_S соотношением

$$\kappa_S = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_S = \frac{3}{5} \frac{m}{\rho \theta}. \quad (5.46)$$

Таким образом, (5.44) можно записать в виде

$$\nabla^2 \rho - \rho \kappa_S \frac{\partial^2 \rho}{\partial t^2} = 0. \quad (5.47)$$

Мы получили волновое уравнение для плотности ρ , описывающее звуковую волну, распространяющуюся со скоростью c , равной

$$c = \frac{1}{\sqrt{\rho \kappa_S}} = \sqrt{\frac{5}{3} \frac{\theta}{m}} = \sqrt{\frac{5}{6}} \bar{v}. \quad (5.48)$$

Не удивительно, что в это выражение входит адиабатическая сжимаемость, поскольку в настоящем приближении в газе, как показывает уравнение (5.34), не может существовать передача тепла.

В заключение рассмотрим случай стационарного потока при действии внешнего консервативного силового поля, т. е. при следующих условиях:

$$\begin{aligned} \mathbf{F} &= -\nabla\varphi, \\ \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} &= 0. \end{aligned} \quad (5.49)$$

Используя векторное тождество

$$(\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} = \frac{1}{2} \nabla(u^2) - \mathbf{u} \times (\nabla \times \mathbf{u}), \quad (5.50)$$

мы можем переписать (5.42) следующим образом:

$$\nabla \left(\frac{1}{2} u^2 + \frac{1}{\rho} P + \frac{1}{m} \varphi \right) = \mathbf{u} \times (\nabla \times \mathbf{u}) - \frac{\theta}{m} \frac{\nabla \rho}{\rho}. \quad (5.51)$$

Представляют интерес два следующих частных случая:

1) При однородной плотности и безвихревом движении, т. е. в случае когда $\nabla \rho = 0$ и $\nabla \times \mathbf{u} = 0$, получаем уравнение

$$\nabla \left(\frac{1}{2} u^2 + \frac{1}{\rho} P + \frac{1}{m} \varphi \right) = 0, \quad (5.52)$$

которое называется *уравнением Бернулли*.

2) При однородном распределении температуры и безвихревом движении, т. е. когда $\nabla \theta = 0$ и $\nabla \times \mathbf{u} = 0$, имеем уравнение

$$\nabla \left(\frac{1}{2} u^2 + \frac{1}{m} \varphi \right) = -\frac{\theta}{m} \nabla (\ln \rho),$$

которое можно сразу же проинтегрировать

$$\rho = \rho_0 \exp \left[-\frac{1}{\theta} \left(\frac{1}{2} m u^2 + \varphi \right) \right], \quad (5.53)$$

где ρ_0 — произвольная постоянная.

§ 4. ПРИБЛИЖЕНИЕ ПЕРВОГО ПОРЯДКА

Оценим теперь ошибку, допущенную в приближении нулевого порядка (5.30). Пусть $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ — точная функция распределения. Введем функцию

$$g(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \equiv f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) - f^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t). \quad (5.54)$$

Нас будет интересовать порядок величины функции g по сравнению с $f^{(0)}$. Оценим сначала порядок величины $(\partial f / \partial t)_{\text{столк}}$. По определению, имеем

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{столк}} &= \int d^3 v_2 \int d\Omega \sigma(\Omega) |\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1| (f_2' f_1' - f_2 f_1) \approx \\ &\approx \int d^3 v_2 \int d\Omega \sigma(\Omega) |\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1| (f_2^{(0)'} g_1' - f_2^{(0)} g_1 + g_2' f_1^{(0)'} - g_2 f_1^{(0)}), \end{aligned} \quad (5.55)$$

где мы воспользовались соотношением (5.54), тем фактом, что $(\partial f^{(0)}/\partial t)_{\text{столк}} = 0$ и предположением о том, что g является малой величиной, квадратом которой можно пренебречь. Для оценки $(\partial f/\partial t)_{\text{столк}}$ по порядку величины вычислим второй член в правой части (5.55), который равен

$$-g(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1, t) \int d^3v_2 \sigma_{\text{полн}} |\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1| f_2^{(0)} = -\frac{g(\mathbf{r}, \mathbf{v}_1, t)}{\tau}, \quad (5.56)$$

где τ имеет порядок величины времени свободного пробега. Таким образом, если мы положим

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{столк}} \approx -\frac{f - f^{(0)}}{\tau}, \quad (5.57)$$

то придем к качественно верным результатам. Уравнение переноса Больцмана с учетом (5.57) принимает вид

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{v}}\right)(f^{(0)} + g) \approx -\frac{g}{\tau}. \quad (5.58)$$

Предполагая, что $g \ll f^{(0)}$, мы можем пренебречь функцией g в левой части уравнения (5.58). Предположим далее, что функция $f^{(0)}$ существенно меняется (на величину порядка ее самой), только когда $|\mathbf{r}|$ меняется на величину L . Тогда из (5.58) получаем

$$\frac{\partial f^{(0)}}{\partial t} \approx -\frac{g}{\tau},$$

или

$$\frac{g}{f^{(0)}} \approx -\frac{\lambda}{L}, \quad (5.59)$$

где λ — величина порядка длины свободного пробега. На основе этих рассуждений мы приходим к выводу, что $f^{(0)}$ является хорошим приближением, если характерная длина L изменения локальной плотности, температуры и скорости много больше средней длины свободного пробега λ . Поправки к функции $f^{(0)}$ имеют величину порядка λ/L .

Последовательное разложение функции f в ряд по степеням λ/L производится с помощью довольно сложного метода Чепмена — Энскога. Чтобы не упустить из вида физическую сторону проблемы, мы приведем сначала качественный вывод приближения первого порядка, основанный на приближенном уравнении (5.58). Точное значение τ здесь не может быть получено. Для настоящего вывода нам достаточно знать, что τ имеет порядок величины времени свободного пробега. Итак, положим

$$f = f^{(0)} + g, \quad (5.60)$$

где, согласно (5.58),

$$g = -\tau \left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{v}} \right) f^{(0)}. \quad (5.61)$$

При вычислении функции g будем иметь в виду, что $f^{(0)}$ зависит от \mathbf{r} и t только через функции ρ , θ и \mathbf{u} . Таким образом, нам необходимо найти следующие производные:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \rho} &= \frac{f^{(0)}}{\rho}, \\ \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \theta} &= \frac{1}{\theta} \left(\frac{m}{2\theta} U^2 - \frac{3}{2} \right) f^{(0)}, \\ \frac{\partial f^{(0)}}{\partial u_i} &= \frac{m}{\theta} U_i f^{(0)}, \\ \frac{\partial f^{(0)}}{\partial v_i} &= -\frac{m}{\theta} U_i f^{(0)}, \end{aligned} \quad (5.62)$$

где

$$\mathbf{U} \equiv \mathbf{v} - \mathbf{u}(\mathbf{r}, t). \quad (5.63)$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} g &= -\tau \left(\frac{\partial}{\partial t} + v_i \frac{\partial}{\partial x_i} + \frac{F_i}{m} \frac{\partial}{\partial v_i} \right) f^{(0)} = \\ &= -\tau f^{(0)} \left[\frac{1}{\rho} D(\rho) + \frac{1}{\theta} \left(\frac{m}{2\theta} U^2 - \frac{3}{2} \right) D(\theta) + \frac{m}{\theta} U_j D(u_j) - \frac{1}{\theta} \mathbf{F} \cdot \mathbf{U} \right], \end{aligned} \quad (5.64)$$

где

$$D(X) \equiv \left(\frac{\partial}{\partial t} + v_i \frac{\partial}{\partial x_i} \right) X. \quad (5.65)$$

Используя уравнения гидродинамики нулевого порядка (5.37) — (5.39) мы можем показать, что

$$\begin{aligned} D(\rho) &= -\rho(\nabla \cdot \mathbf{u}) + \mathbf{U} \cdot \nabla \rho, \\ D(\theta) &= -\frac{2}{3} \theta \nabla \cdot \mathbf{u} + \mathbf{U} \cdot \nabla \theta, \\ D(u_j) &= -\frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial x_j} + \frac{F_j}{m} + U_i \frac{\partial u_j}{\partial x_i}, \end{aligned} \quad (5.66)$$

где $P = p\theta/m$. Подставляя эти выражения в (5.64), находим

$$\begin{aligned} g &= -\tau f^{(0)} \left[-(\nabla \cdot \mathbf{u}) + \mathbf{U} \cdot \frac{\nabla \rho}{\rho} + \frac{1}{\theta} \left(\frac{m}{2\theta} U^2 - \frac{3}{2} \right) \left(-\frac{2}{3} \theta \nabla \cdot \mathbf{u} + \mathbf{U} \cdot \nabla \theta \right) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{m}{\theta} \left(-\mathbf{U} \cdot \frac{\nabla P}{\rho} + \mathbf{U} \cdot \frac{\mathbf{F}}{m} + U_i U_j \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) - \frac{1}{\theta} \mathbf{F} \cdot \mathbf{U} \right]. \end{aligned}$$

После некоторых преобразований и взаимного уничтожения членов эта функция принимает вид

$$g = -\tau \left[\frac{1}{\theta} \frac{\partial \theta}{\partial x_i} U_i \left(\frac{m}{2\theta} U^2 - \frac{5}{2} \right) + \frac{1}{\theta} \Lambda_{ij} \left(U_i U_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} U^2 \right) \right] f^{(0)}, \quad (5.67)$$

где Λ_{ij} определяется соотношением (5.29).

Чтобы получить уравнения гидродинамики первого порядка, теперь необходимо вычислить \mathbf{q} и P_{ij} с помощью (5.60). Имеем

$$\mathbf{q} = \frac{m\rho}{2n} \int d^3v (\mathbf{v} - \mathbf{u}) |\mathbf{v} - \mathbf{u}|^2 g.$$

Замечая, что второй член соотношения (5.67) не дает вклада в этот интеграл, получаем

$$\mathbf{q} = -\frac{\tau m^2}{2} \int d^3U U U^2 \left(\frac{m}{2\theta} U^2 - \frac{5}{2} \right) \frac{1}{\theta} U_i \frac{\partial \theta}{\partial x_i} f^{(0)},$$

или

$$\mathbf{q} = -K \nabla \theta, \quad (5.68)$$

где

$$K = \frac{m^2 \tau}{6\theta} \int d^3U U U^4 \left(\frac{m}{2\theta} U^2 - \frac{5}{2} \right) f^{(0)} = \frac{5}{2} \tau \theta n. \quad (5.69)$$

Из уравнения (5.68) видно, что K является коэффициентом теплопроводности. Ясно также, что $|\mathbf{q}|$ представляет собой малую величину первого порядка по λ/L .

В тензор давления P_{ij} дает вклад только второй член соотношения (5.67):

$$P_{ij} = \frac{\rho}{n} \int d^3v (v_i - u_i)(v_j - u_j) (f^{(0)} + g) = \delta_{ij} P + P'_{ij}, \quad (5.70)$$

где $P = \rho \theta / m$ и

$$P'_{ij} = -\frac{\tau \rho}{\theta n} \Lambda_{kl} \int d^3U U_i U_j \left(U_k U_l - \frac{1}{3} \delta_{kl} U^2 \right) f^{(0)}. \quad (5.71)$$

Чтобы определить эту величину, заметим, что P'_{ij} является симметричным тензором со следом, или шпуром, равным нулю (т. е. $\sum_{i=1}^3 P'_{ii} = 0$), и линейно зависит от симметричного тензора Λ_{ij} .

Следовательно, тензор P'_{ij} должен иметь вид

$$P'_{ij} = -\frac{2\mu}{m} \left(\Lambda_{ij} - \frac{m}{3} \delta_{ij} \nabla \cdot \mathbf{u} \right), \quad (5.72)$$

где $m \nabla \cdot \mathbf{u}$ является не чем иным, как следом тензора Λ_{ij} :

$$\sum_{i=1}^3 \Lambda_{ii} = m \sum_{i=1}^3 \frac{\partial u_i}{\partial x_i} = m \nabla \cdot \mathbf{u}. \quad (5.73)$$

и μ — постоянная. Остается вычислить μ . Для этой цели достаточно вычислить любую компоненту P'_{ij} , например P'_{12} . Из (5.71) имеем

$$\begin{aligned} P'_{12} &= -\frac{\tau m}{\theta} \Lambda_{kl} \int d^3U U_1 U_2 \left(U_k U_l - \frac{1}{3} \delta_{kl} U^2 \right) f^{(0)} = \\ &= -2 \frac{\tau m}{\theta} \Lambda_{12} \int d^3U U_1^2 U_2^2 f^{(0)}. \end{aligned}$$

Следовательно,

$$\mu = \frac{\tau m^2}{\theta} \int d^3U U_1^2 U_2^2 f^{(0)} = \tau \eta \theta. \quad (5.74)$$

Итак, мы получаем

$$P_{ij} = \delta_{ij} P - \frac{2\mu}{m} \left(\Lambda_{ij} - \frac{m}{3} \delta_{ij} \nabla \cdot \mathbf{u} \right). \quad (5.75)$$

Второй член имеет порядок λ/L . Как мы вскоре покажем, коэффициент μ является коэффициентом вязкости.

Сравнивая (5.74) с (5.69), находим

$$\frac{K}{\mu} = \frac{5}{2} = \frac{5}{3} c_V. \quad (5.76)$$

Поскольку неизвестное время свободного пробега τ выпало из отношения этих коэффициентов, то можно ожидать, что формула (5.76) имеет не только качественное, но и количественное значение. Это подтверждается экспериментальными данными, приведенными на фиг. 42 для различных разреженных газов.

Положим, согласно (5.6),

$$\tau \approx \sqrt{\frac{m}{kT}} \frac{1}{na^2}, \quad (5.77)$$

где a — диаметр молекулы; тогда получим

$$\mu \approx K \approx \frac{\sqrt{mkT}}{a^2}. \quad (5.78)$$

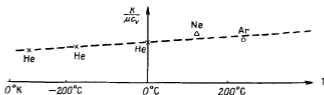
§ 5. ВЯЗКОСТЬ

Чтобы показать, что формула (5.74) определяет коэффициент вязкости, вычислим независимо коэффициент вязкости, пользуясь его экспериментальным определением. Рассмотрим газ, имеющий однородную и постоянную плотность и температуру. Пусть средняя скорость газа определяется условиями

$$\begin{aligned} u_x &= A + By, \\ u_y &= u_z = 0, \end{aligned} \quad (5.79)$$

где A и B — постоянные. Этот газ можно представить себе в виде отдельных слоев, скользящих друг по другу, как изображено

на фиг. 43. Проведем произвольную плоскость, перпендикулярную оси y , как показано пунктирной линией на фиг. 43. Пусть F' — сила трения на единицу площади, которую испытывает газ выше этой



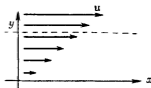
Фиг. 42. Отношение коэффициента теплопроводности к произведению коэффициента вязкости на удельную теплоемкость для различных газов.

плоскости. Тогда коэффициент вязкости μ экспериментально определяется соотношением

$$F' = -\mu \frac{\partial u_x}{\partial y}. \quad (5.80)$$

На газ, расположенный выше плоскости, действует сила трения в результате передачи нижележащим слоям газа x -компоненты импульса. Таким образом,

F' есть x -компонента импульса, передаваемого за 1 сек через единичную площадку в направлении оси y . (5.81)



Фиг. 43. Горизонтальное течение газа, средняя скорость которого линейно возрастает с высотой.

Величина передаваемого импульса равна $m(v_x - u_x)$, в то время как плотность потока молекул, участвующих в передаче импульса, равна $n(v_y - u_y)$. Следовательно, мы получаем

$$F' = mn \langle (v_x - u_x)(v_y - u_y) \rangle = m \int d^3v (v_x - u_x)(v_y - u_y)(f^{(0)} + g). \quad (5.82)$$

Легко видеть, что функция $f^{(0)}$ не дает вклада в интеграл (5.82). Первую поправку к функции распределения — функцию g — можно

непосредственно получить из приближенного уравнения переноса Больцмана

$$\mathbf{v} \cdot \nabla f^{(0)} = -\frac{g}{\tau}, \quad (5.83)$$

$$g = -\frac{\tau m}{\theta} \mathbf{v}_y (v_x - u_x) B f^{(0)} = -\frac{\tau m}{\theta} U_y U_x \frac{\partial u_x}{\partial y} f^{(0)},$$

где $\mathbf{U} \equiv \mathbf{v} - \mathbf{u}$. Таким образом,

$$F' = -\frac{\partial u_x}{\partial y} \frac{\tau m^2}{\theta} \int d^3 U U_x^2 U_y^2 f^{(0)}. \quad (5.84)$$

Сравнивая это выражение с (5.80), получаем

$$\mu = \frac{\tau m^2}{\theta} \int d^3 U U_x^2 U_y^2 f^{(0)}, \quad (5.85)$$

что совпадает с (5.74).

Приведенный вывод позволяет уяснить физическую причину того, почему μ имеет порядок величины, определяемый соотношением (5.78). Через упомянутую ранее воображаемую плоскость существует перенос импульса, так как молекулы непрерывно пересекают эту плоскость в обоих направлениях. Плотность потока молекул одинакова в обоих направлениях и по порядку величины равна $n \sqrt{kT/m}$. Однако в среднем молекулы, пересекающие плоскость сверху вниз, имеют большее значение x -компоненты импульса, чем молекулы, пересекающие плоскость в противоположном направлении, так как средняя скорость u_x у верхних молекул больше, чем у нижних. Поскольку большинство молекул, пересекающих плоскость сверху вниз, до этого находилось над плоскостью в слое толщиной порядка длины свободного пробега λ , то их средняя скорость u_x превышает среднюю локальную скорость u_x ниже плоскости на величину $\lambda (\partial u_x / \partial y)$. Следовательно, полная величина x -компоненты импульса, переносимого за 1 сек сверху вниз через единичную площадку этой плоскости, равна

$$\lambda n m \sqrt{\frac{kT}{m}} \frac{\partial u_x}{\partial y} = \frac{V m k T}{a^2} \frac{\partial u_x}{\partial y}. \quad (5.86)$$

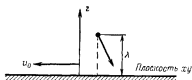
Поэтому

$$\mu \approx \frac{V m k T}{a^2}. \quad (5.87)$$

Интересно отметить, что, согласно (5.87), величина μ при заданной температуре не зависит от плотности. Когда Максвелл впервые пришел к этому выводу, он был так удивлен, что подверг его экспериментальной проверке, наблюдая скорость затухания колебаний маятника, подвешенного в газах разной плотности. К его удовлетворению, вывод оказался верным.

Как видно из соотношения (5.87), коэффициент вязкости возрастает при уменьшении диаметра молекул, если остальные параметры остаются постоянными. Это физически легко понять, так как средняя длина свободного пробега λ возрастает при уменьшении диаметра молекул. При заданном градиенте du_x/dz импульс, переносимый через любую плоскость, нормальную к оси z , очевидно, возрастает при увеличении λ . Когда величина λ возрастает настолько, что становится сравнимой с размерами сосуда, содержащего газ, то описанный метод оказывается неприменимым и понятие коэффициента вязкости теряет смысл.

С понятием вязкости связан вопрос о граничных условиях для газа, движущегося вдоль стенки. Газ в отличие от жидкости не



Фиг. 44. Скольжение газа вдоль стенки.

прилипает к стенке сосуда, а скользит вдоль нее со средней скоростью u_0 . Чтобы определить u_0 , необходимо знать, как молекулы газа взаимодействуют со стенкой. Мы сделаем упрощающее предположение, что из числа молекул, падающих на стенку, часть, равная $1 - \alpha$, упруго отражается, в то время как оставшаяся часть молекул, равная α , абсорбируется на стенке и затем возвращается в газ со средней тепловой скоростью. Число α называется *коэффициентом аккомодации*. Предположим, что стенка совпадает с плоскостью xy , как показано на фиг. 44. Тогда направленный вниз поток частиц равен

$$\int_{-\infty}^{\infty} dv_x \int_{-\infty}^{\infty} dv_y \int_0^{\infty} dv_z n v_z f^{(0)} = n \sqrt{\frac{\theta}{2\pi m}}. \quad (5.88)$$

Частицы, попадающие на стенку, приходят из слоя толщиной λ над поверхностью стенки. Следовательно, молекулы газа за 1 сек передают единичной площадке импульс, равный

$$F' = -\alpha n m \sqrt{\frac{\theta}{2\pi m}} \left[u_0 + \lambda \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)_0 \right], \quad (5.89)$$

где $(\partial u / \partial z)_0$ — градиент скорости u по нормали к стенке у ее поверхности. Эта величина представляет собой силу трения на единицу площади, которую испытывает газ, и должна равняться $-\mu (\partial u / \partial z)_0$.

Следовательно, граничное условие у стенки имеет следующий вид:

$$\text{или } \sqrt{\frac{\theta}{2\pi m}} \left[u_0 + \lambda \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)_0 \right] = \mu \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)_0,$$

или

$$u_0 = \left(\sqrt{\frac{2\pi}{m\theta}} \frac{\mu}{\lambda} - \lambda \right) \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)_0. \quad (5.90)$$

Используя соотношение $\mu = \tau n_0$ и $\lambda = \beta \tau \sqrt{2\pi\theta/m}$, где β — постоянная порядка единицы, получаем граничное условие

$$u_0 = s\lambda \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)_0, \quad (5.91)$$

где

$$s = \frac{1 - \alpha\beta}{\alpha\beta}$$

— эмпирическая постоянная, которую мы можем назвать „коэффициентом скольжения“. Если $s = 0$, то скольжение газа вдоль стенки отсутствует. В общем случае скорость скольжения равна скорости в газе на расстоянии, равном s длинам свободного пробега. Обычно величина $s\lambda$ равна нескольким длинам свободного пробега.

§ 6. ГИДРОДИНАМИКА ВЯЗКОЙ ЖИДКОСТИ

Уравнения гидродинамики в приближении первого порядка можно получить, если подставить \mathbf{q} и P_{ij} , определяемые соответственно выражениями (5.68) и (5.75), в уравнения (5.21) — (5.23), представляющие собой законы сохранения. Вычислим предварительно ряд величин, которые нам понадобятся в дальнейшем:

$$\nabla \cdot \mathbf{q} = -\nabla(K\nabla\theta) = -K\nabla^2\theta - \nabla K \cdot \nabla\theta, \quad (5.92)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial P_{ij}}{\partial x_j} = \frac{\partial P}{\partial x_i} - \mu \left[\nabla^2 u_i + \frac{1}{3} \frac{\partial}{\partial x_i} (\nabla \cdot \mathbf{u}) \right] - \\ - \frac{2}{m} \frac{\partial \mu}{\partial x_j} \left(\Lambda_{ij} - \frac{m}{3} \delta_{ij} \nabla \cdot \mathbf{u} \right), \end{aligned} \quad (5.93)$$

$$P_{ij} \Lambda_{ij} = mP (\nabla \cdot \mathbf{u}) - \frac{2\mu}{m} \Lambda_{ij} \Lambda_{ij} + \frac{2}{3} \mu m (\nabla \cdot \mathbf{u})^2. \quad (5.94)$$

Произведение $\Lambda_{ij} \Lambda_{ij}$ можно еще упростить:

$$\Lambda_{ij} \Lambda_{ij} = \frac{m^2}{4} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) = \frac{m^2}{2} \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right).$$

Преобразуем каждый из написанных двух членов в отдельности:

$$\begin{aligned} \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \frac{\partial u_i}{\partial x_j} &= \frac{\partial}{\partial x_j} \left(u_i \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right) - u_i \frac{\partial^2 u_i}{\partial x_j \partial x_j} = \frac{1}{2} \nabla^2 (u^2) - \mathbf{u} \cdot \nabla^2 \mathbf{u}, \\ \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \frac{\partial u_j}{\partial x_i} &= \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} - \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \left(\frac{\partial u_j}{\partial x_i} - \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right) + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \frac{\partial u_j}{\partial x_i} - \\ &\quad - \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \frac{\partial u_i}{\partial x_j} = -2 (\nabla \times \mathbf{u})^2 + 2 \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \frac{\partial u_i}{\partial x_j} - \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \frac{\partial u_i}{\partial x_j}. \end{aligned}$$

Следовательно,

$$\frac{\partial u_i}{\partial x_j} \frac{\partial u_j}{\partial x_i} = -(\nabla \times \mathbf{u})^2 + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \frac{\partial u_i}{\partial x_j},$$

и окончательно получаем

$$\Lambda_{ij} \Lambda_{ij} = \frac{m^2}{2} [\nabla^2 (u^2) - 2\mathbf{u} \cdot \nabla^2 \mathbf{u} - (\nabla \times \mathbf{u})^2]. \quad (5.95)$$

Подставляя (5.92) — (5.94) в (5.21) — (5.23), находим

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0, \quad (5.96)$$

$$\rho \left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \right) \mathbf{u} = \frac{\mathbf{F}}{m} - \nabla \left(P - \frac{\mu}{3} \nabla \cdot \mathbf{u} \right) + \mu \nabla^2 \mathbf{u} + \mathbf{R}, \quad (5.97)$$

$$\begin{aligned} \rho \left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \right) \theta &= \frac{K}{c_V} \nabla^2 \theta + \frac{1}{c_V} \nabla K \cdot \nabla \theta - \frac{1}{c_V} \left[m \rho (\nabla \cdot \mathbf{u}) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{2}{3} \mu m (\nabla \cdot \mathbf{u})^2 - \mu m [\nabla^2 (u^2) - 2\mathbf{u} \cdot \nabla^2 \mathbf{u} - |\nabla \times \mathbf{u}|^2] \right], \end{aligned} \quad (5.98)$$

где $c_V = 3/2$, и \mathbf{R} — вектор с компонентами

$$R_i = \frac{2}{m} \frac{\partial \mu}{\partial x_j} \left(\Lambda_{ij} - \frac{m}{3} \delta_{ij} \nabla \cdot \mathbf{u} \right). \quad (5.99)$$

В этих уравнениях величинами первого порядка малости являются μ , K , \mathbf{u} и производные от ρ , θ и \mathbf{u} . Сохраняя лишь величины первого порядка малости, мы можем пренебречь всеми членами, содержащими производные от μ и K , и последними четырьмя членами в правой части уравнения (5.98). Тогда мы получим уравнения гидродинамики первого порядка:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0 \quad (\text{уравнение непрерывности}), \quad (5.100)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \right) \mathbf{u} &= \frac{\mathbf{F}}{m} - \frac{1}{\rho} \nabla \left(P - \frac{\mu}{3} \nabla \cdot \mathbf{u} \right) + \frac{\mu}{\rho} \nabla^2 \mathbf{u} \\ &\quad (\text{уравнение Навье — Стокса}), \end{aligned} \quad (5.101)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \right) \theta &= -\frac{1}{c_V} (\nabla \cdot \mathbf{u}) \theta + \frac{K}{\rho c_V} \nabla^2 \theta \\ &\quad (\text{уравнение теплопроводности}), \end{aligned} \quad (5.102)$$

где $c_V = 3/2$. Если газ движется вдоль стенки, то необходимо пользоваться граничными условиями (5.91).

Если $\mathbf{u} = 0$, то (5.102) сводится к уравнению

$$\rho c_V \frac{\partial \theta}{\partial t} - K \nabla^2 \theta = 0, \quad (5.103)$$

которое является обычным уравнением теплопроводности. Это уравнение можно вывести из интуитивных представлений, используя определение $\mathbf{q} = -K \nabla \theta$. Хотя мы доказали последнее уравнение только для разреженных газов, экспериментально установлено, что оно справедливо также и для жидкостей, и для твердых тел. Поэтому уравнением (5.103) часто пользуются для описания распространения тепла в системах, не являющихся разреженным газом.

Уравнение Навье — Стокса также можно вывести на основе интуитивных представлений, пользуясь эмпирическим определением коэффициента вязкости, основанным на способе его измерения. Мы приведем этот вывод в следующем параграфе.

§ 7. УРАВНЕНИЕ НАВЬЕ — СТОКСА

Дадим теперь феноменологический вывод уравнения Навье — Стокса и покажем, таким образом, почему это уравнение должно быть справедливо и для жидкости¹⁾. Затем обсудим некоторые примеры использования этого уравнения.

Рассмотрим маленький элемент жидкости объемом $dx_1 dx_2 dx_3$, скорость которого равна $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$. Согласно второму закону Ньютона, уравнение движения этого элемента жидкости имеет вид

$$m \frac{d\mathbf{u}}{dt} = \mathfrak{Z},$$

где m — масса элемента жидкости и \mathfrak{Z} — суммарная действующая на него сила. Пусть массовая плотность жидкости равна ρ ; будем считать, что на элемент жидкости действуют две силы: сила, вызванная внешними по отношению к жидкости источниками, и сила, вызванная действием соседних элементов жидкости. Обозначим эти силы, *действующие на единицу объема*, соответственно через \mathbf{F}_1 и \mathbf{G} . Таким образом, мы можем написать

$$m = \rho dx_1 dx_2 dx_3, \\ \mathfrak{Z} = (\mathbf{F}_1 + \mathbf{G}) dx_1 dx_2 dx_3.$$

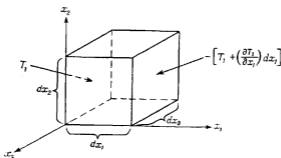
¹⁾ Микроскопический способ построения уравнений гидродинамики см. в цитированной на стр. 118 работе Н. Н. Боголюбова. Последовательно применяя этот метод, можно выразить давление и вязкость через корреляционные функции равновесной системы. — *Прим. ред.*

Следовательно, второй закон Ньютона для элемента жидкости принимает вид

$$\rho \left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \right) \mathbf{u} = \mathbf{F}_1 + \mathbf{G}. \quad (5.104)$$

Таким образом, вывод уравнения Навье — Стокса сводится к нахождению выражения для силы \mathbf{G} .

Выберем систему координат таким образом, чтобы рассматриваемый элемент жидкости имел форму куба, ребра которого направлены вдоль координатных осей, как изображено на фиг. 45. На шесть граней этого куба действуют силы, обусловленные соседними элементами жидкости. Направление силы, действующей на каждую грань,



Фиг. 45. Силы, действующие на элемент объема жидкости.

определяется направлением нормали к соответствующей грани. Иначе говоря, направление силы зависит от того, какую сторону грани считать „внешней“. Это легко понять из физических соображений, если вспомнить, что рассматриваемые силы обусловлены гидростатическим давлением и движением вязкой жидкости. Обозначим через T_i силу, действующую на единицу площади грани, нормаль к которой направлена вдоль оси x_i . Тогда силы, действующие на единицу площади двух граней, нормальных к оси x_i , соответственно равны (см. фиг. 45):

$$T_i, \quad - \left(T_i + \frac{\partial T_i}{\partial x_i} dx_i \right) \quad (i = 1, 2, 3). \quad (5.105)$$

Суммарная сила, действующая на куб со стороны соседних элементов жидкости, равна

$$\mathbf{G} dx_1 dx_2 dx_3 = - \left(\frac{\partial T_1}{\partial x_1} + \frac{\partial T_2}{\partial x_2} + \frac{\partial T_3}{\partial x_3} \right) dx_1 dx_2 dx_3. \quad (5.106)$$

Обозначим компоненты векторов \mathbf{T}_1 , \mathbf{T}_2 , \mathbf{T}_3 следующим образом:

$$\begin{aligned}\mathbf{T}_1 &= (P_{11}, P_{12}, P_{13}), \\ \mathbf{T}_2 &= (P_{21}, P_{22}, P_{23}), \\ \mathbf{T}_3 &= (P_{31}, P_{32}, P_{33}).\end{aligned}\quad (5.107)$$

Тогда

$$G_i = - \frac{\partial P_{ji}}{\partial x_j}, \quad (5.108)$$

или

$$\mathbf{G} = - \nabla \cdot \overleftrightarrow{P}. \quad (5.109)$$

С учетом соотношения (5.109) уравнение (5.104) принимает вид

$$\rho \left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \right) \mathbf{u} = \mathbf{F}_1 - \nabla \cdot \overleftrightarrow{P}. \quad (5.110)$$

Это уравнение совпадает с (5.22), если мы положим $\mathbf{F}_1 = \rho \mathbf{F}/m$, где \mathbf{F} — внешняя сила, действующая на одну молекулу, и m — масса молекулы. Чтобы получить уравнение Навье — Стокса, необходимо лишь найти явный вид функции P_{ij} . Постулируем, что уравнение (5.110) справедливо вне зависимости от выбора координатной системы. Тогда P_{ij} является тензором.

Предположим, что рассматриваемая жидкость изотропна, так что все координатные оси эквивалентны. Следовательно, мы должны иметь

$$P_{11} = P_{22} = P_{33} \equiv P, \quad (5.111)$$

где P , по определению, является гидростатическим давлением. Таким образом, P_{ij} можно записать в виде

$$P_{ij} = \delta_{ij}P + P'_{ij}, \quad (5.112)$$

где P'_{ij} — тензор с нулевым шпуром, т. е.

$$\sum_{i=1}^3 P'_{ii} = 0. \quad (5.113)$$

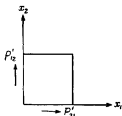
Это следует из того, что (5.113) выполняется в выбранной системе координат, а величина шпура тензора не зависит от выбора системы координат.

Сделаем далее физически разумное предположение, что рассматриваемый элемент жидкости, который фактически является точкой в жидкости, не обладает внутренним моментом количества движения. Это предположение позволяет считать P_{ij} и, следовательно, P'_{ij} симметричными тензорами

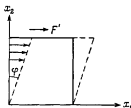
$$P'_{ij} = P'_{ji}. \quad (5.114)$$

Чтобы убедиться в этом, достаточно рассмотреть одну из компонент, например P'_{12} . Взглянув на фиг. 46а, убеждаемся в очевидности соотношения (5.114).

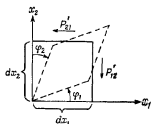
Наконец, для определения P'_{ij} воспользуемся эмпирической связью между силой сдвига, действующей на элемент жидкости, и скоростью деформации того же элемента. Сила сдвига F' , действующая на единицу площади параллельно грани куба, стремится растянуть его в



Фиг. 46а. Жидкость, не обладающая внутренним моментом количества движения, $P'_{12} = P'_{21}$.



Фиг. 46б. Деформация элемента жидкости под действием силы сдвига.



Фиг. 46в. Сила сдвига P'_{12} .

параллелепипед со скоростью, определяемой величиной $R' = \mu (d\varphi/dt)$, где μ — коэффициент вязкости и φ — угол, обозначенный на фиг. 46б.

Рассмотрим теперь результат действия силы P'_{12} на некоторый элемент жидкости. Из фиг. 46в, где направления силы P'_{12} и смещения указаны в соответствии с (5.105), видно, что

$$P'_{21} = -\mu \left(\frac{d\varphi_1}{dt} + \frac{d\varphi_2}{dt} \right) = -\mu \left(\frac{\partial u_2}{\partial x_1} + \frac{\partial u_1}{\partial x_2} \right). \quad (5.115)$$

В общем случае имеем

$$P'_{ij} = -\mu \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (i \neq j). \quad (5.116)$$

Чтобы шпур тензора P'_{ij} равнялся нулю, необходимо положить

$$P'_{ij} = -\mu \left[\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) - \frac{2}{3} \delta_{ij} \nabla \cdot \mathbf{u} \right]. \quad (5.117)$$

Следовательно,

$$P_{ij} = \delta_{ij} P - \mu \left[\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) - \frac{2}{3} \delta_{ij} \nabla \cdot \mathbf{u} \right]. \quad (5.118)$$

Это соотношение по форме совпадает с (5.75). Этим завершается феноменологический вывод, из которого видно, что уравнение Навье — Стокса справедливо не только для разреженного газа, но и для плотной жидкости.

§ 8. ПРИМЕРЫ ИЗ ГИДРОДИНАМИКИ

Чтобы проиллюстрировать математические методы, используемые при решении уравнений гидродинамики (5.100) — (5.102), рассмотрим два примера, в которых уравнение Навье — Стокса применяется для описания движения жидкости.

Эффективная масса движущейся сферы

Рассмотрим следующую задачу: сфера радиусом r движется со скоростью \mathbf{u}_0 в бесконечной невязкой несжимаемой жидкости постоянной плотности в отсутствие внешних сил. Уравнение Навье — Стокса сводится в этом случае к уравнению Эйлера:

$$\rho \left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \right) \mathbf{u} = -\nabla P, \quad (5.119)$$

где \mathbf{u} — поле скоростей жидкости и P — давление, определяемое уравнением состояния жидкости. Поместим центр сферы в начало системы координат и будем задавать положение любой точки в пространстве с помощью либо прямоугольных координат (x, y, z) , либо сферических координат (r, θ, φ) . Граничные условия выбираются таким образом, чтобы на поверхности сферы нормальная составляющая скорости \mathbf{u} была равна нулю, а на бесконечности жидкость покоилась:

$$\begin{aligned} [\mathbf{r} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{r})]_{r=a} - (\mathbf{r} \cdot \mathbf{u}_0)_{r=a} &= 0, \\ \mathbf{u}(\mathbf{r}) &\rightarrow 0 \quad \text{при } r \rightarrow \infty. \end{aligned} \quad (5.120)$$

Здесь молчаливо подразумевается, что, хотя уравнение состояния жидкости неизвестно, оно совместно с этими граничными условиями. Таким образом, сфера может только расталкивать жидкость на своем

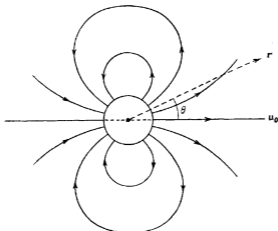
пути, но не может увлекать ее за собой. Поскольку мы предположили, что в жидкости нет источников, то во всем пространстве выполняется условие

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0. \quad (5.121)$$

Беря ротор от обеих частей уравнения (5.119) с учетом того, что плотность ρ постоянна, и пренебрегая членами типа $(\partial \mathbf{u} / \partial x_i)(\partial \mathbf{u} / \partial x_j)$, получим

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \right) (\nabla \times \mathbf{u}) = 0; \quad (5.122)$$

таким образом, вектор $\nabla \times \mathbf{u}$ остается постоянным вдоль линии тока.



Фиг. 47. Линии тока невязкой жидкости при движении в ней шара.

Поскольку очень далеко от сферы $\nabla \times \mathbf{u} = 0$, то отсюда следует, что и всюду

$$\nabla \times \mathbf{u} = 0. \quad (5.123)$$

Это означает, что скорость \mathbf{u} является градиентом некоторой функции

$$\mathbf{u} = -\nabla \Phi, \quad (5.124)$$

где Φ называется потенциалом скоростей. Согласно (5.120) и (5.121), уравнение и граничные условия для функции Φ имеют вид

$$\nabla^2 \Phi(\mathbf{r}) = 0, \quad \left(\frac{\partial \Phi}{\partial r} \right)_{r=a} = u_0 \cos \theta, \quad \Phi(\mathbf{r}) \rightarrow 0 \quad \text{при} \quad r \rightarrow \infty, \quad (5.125)$$

где θ — угол между направлением скорости \mathbf{u}_0 и радиусом-вектором \mathbf{r} , как изображено на фиг. 47. К счастью, для решения этой задачи нам не потребуется уравнение состояния жидкости, за исключением предположения, что оно совместно с граничными условиями.

Наиболее общим решением уравнения $\nabla^2\Phi=0$ является суперпозиция шаровых функций¹⁾. Поскольку в граничное условие входит функция $\cos\theta$, в качестве пробного решения рассмотрим функцию

$$\Phi(r) = A \frac{\cos\theta}{r^2} \quad (r \geq a), \quad (5.126)$$

которая является шаровой функцией первого порядка и определяет потенциальное поле, создаваемое диполем, помещенным в центре сферы. Чтобы удовлетворить граничным условиям, выберем $A = -\frac{1}{2}u_0a^3$. Следовательно,

$$\Phi(r) = -\frac{1}{2}u_0a^3 \frac{\cos\theta}{r^2} \quad (r \geq a). \quad (5.127)$$

Это решение является единственным решением уравнения (5.125), согласно известной теореме о единственности решения уравнения Лапласа. В этом случае поле скоростей в жидкости определяется функцией

$$\mathbf{u}(r) = \frac{1}{2}u_0a^3 \nabla \frac{\cos\theta}{r^2} \quad (r \geq a). \quad (5.128)$$

Легко нарисовать линии тока, которые имеют такой же вид, как и силовые линии электрического поля для диполя (см. фиг. 47).

Вычислим кинетическую энергию жидкости. Она определяется интегралом

$$\begin{aligned} \text{К. Э.} &= \int d^3r \frac{1}{2} \rho |\mathbf{u}|^2 = \frac{\rho}{2} \left(\frac{u_0a^3}{2} \right)^2 \int_{r \geq a} d^3r \nabla \frac{\cos\theta}{r^2} \cdot \nabla \frac{\cos\theta}{r^2} = \\ &= \frac{\rho}{2} \left(\frac{u_0a^3}{2} \right)^2 \int_{r \geq a} d^3r \nabla \cdot \left(\frac{\cos\theta}{r^2} \nabla \frac{\cos\theta}{r^2} \right) = \\ &= -\frac{\rho}{2} \left(\frac{u_0a^3}{2} \right)^2 \int_{r=a} dS \cdot \left(\frac{\cos\theta}{r^2} \nabla \frac{\cos\theta}{r^2} \right) = \\ &= -\frac{\rho}{2} \left(\frac{u_0a^3}{2} \right)^2 a^2 \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-1}^{+1} d(\cos\theta) \left(\frac{\cos\theta}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \frac{\cos\theta}{r^2} \right)_{r=a} = \frac{1}{2} m' u_0^2, \end{aligned} \quad (5.129)$$

где m' — половина массы перемещенной жидкости

$$m' = \frac{1}{2} \left(\frac{4}{3} \pi a^3 \rho \right). \quad (5.130)$$

¹⁾ Шаровыми функциями называются функции $r^l Y_{lm}$ или $r^{-l-1} Y_{lm}$, где Y_{lm} — сферические функции.

Если масса сферы равна m_0 , то полная кинетическая энергия жидкости и сферы равна

$$E = \frac{1}{2} (m_0 + m') u_0^2. \quad (5.131)$$

Массу $m_0 + m'$ можно интерпретировать как эффективную массу сферы, поскольку (5.131) определяет полную энергию, которую надо сообщить сфере, чтобы она двигалась со скоростью u_0 .

Закон Стокса

Продолжим рассмотрение той же самой задачи в том случае, когда коэффициент вязкости жидкости не равен нулю. Уравнение Навье — Стокса запишем в виде

$$0 = -\nabla \left(P - \frac{\mu}{3} \nabla \cdot \mathbf{u} \right) + \mu \nabla^2 \mathbf{u} \quad (5.132)$$

в предположении, что материальная производная от \mathbf{u} , которая была существенна при нахождении эффективной массы сферы, мала по сравнению с членами, определяющими вязкость. Справедливость этого приближения мы обсудим позднее. Поскольку в жидкости нет источников, мы по-прежнему требуем, чтобы $\nabla \cdot \mathbf{u} = 0$. В результате уравнение (5.132) сводится к двум независимым уравнениям

$$\begin{aligned} \nabla^2 \mathbf{u} &= \frac{1}{\mu} \nabla P, \\ \nabla \cdot \mathbf{u} &= 0 \end{aligned} \quad (5.133)$$

с граничными условиями, состоящими в том, что жидкость прилипает к сфере. Преобразуем систему координат таким образом, чтобы сфера покоилась в начале координат, а в бесконечности жидкость двигалась с постоянной скоростью \mathbf{u}_0 . Уравнения (5.133) инвариантны относительно этого преобразования, а граничные условия принимают вид

$$\begin{aligned} [\mathbf{u}(\mathbf{r})]_{r=a} &= 0, \\ \mathbf{u}(\mathbf{r}) &\rightarrow \mathbf{u}_0 \quad \text{при } r \rightarrow \infty. \end{aligned} \quad (5.134)$$

Взяв дивергенцию от обеих частей первого уравнения (5.133), получим

$$\nabla^2 P = 0. \quad (5.135)$$

Таким образом, давление, каким бы оно ни было, должно представлять собой линейную суперпозицию шаровых функций. Предпочтительный способ решения уравнения состоит в том, чтобы, записав P в виде наиболее общего разложения по шаровым функциям и потребовав выполнения уравнения (5.135), определить коэффициенты разложения. Однако мы поступим проще, предполагая, что P , если

не считать аддитивной постоянной, определяется шаровой функцией только первого порядка

$$P = P_0 + \mu P_1 \frac{\cos \theta}{r^2}, \quad (5.136)$$

где P_0 и P_1 — постоянные, которые необходимо найти. При этом задача сводится к решению неоднородного уравнения Лапласа

$$\nabla^2 u = P_1 \nabla \frac{\cos \theta}{r^2} \quad (5.137)$$

с учетом условий

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \mathbf{u} &= 0, \\ [\mathbf{u}(\mathbf{r})]_{r=a} &= 0, \\ \mathbf{u}(\mathbf{r}) &\rightarrow \mathbf{u}_0 \text{ при } r \rightarrow \infty. \end{aligned} \quad (5.138)$$

Частное решение уравнения (5.137) имеет вид

$$\mathbf{u}_i = -\frac{P_1}{6} r^2 \nabla \frac{\cos \theta}{r^2} = -\frac{P_1}{6} \left(\frac{\hat{z}}{r} - 3\mathbf{r} \frac{z}{r^3} \right), \quad (5.139)$$

где \hat{z} обозначает единичный вектор вдоль оси z , направленной вдоль вектора \mathbf{u} . Легко показать, что (5.139) является решением (5.137), если учесть, что $1/r$ и z/r^3 представляют собой шаровые функции. Таким образом,

$$\nabla^2 \mathbf{u}_i = -\frac{P_1}{6} \left[-3\nabla^2 \left(\frac{rz}{r^3} \right) \right] = P_1 \nabla \left(\frac{z}{r^2} \right) = P_1 \nabla \frac{\cos \theta}{r^2}. \quad (5.140)$$

Для получения полного решения уравнения к частному решению (5.139) необходимо добавить подходящее решение однородного уравнения, чтобы удовлетворить условиям (5.138). Путем проверки можно убедиться, что таким полным решением является функция

$$\mathbf{u} = \mathbf{u}_0 \left(1 - \frac{a}{r} \right) + \frac{1}{4} u_0 a (r^2 - a^2) \nabla \frac{\cos \theta}{r^2}, \quad (5.141)$$

где мы положили

$$P_1 = -\frac{3}{2} u_0 a, \quad (5.142)$$

чтобы удовлетворить условию $\nabla \cdot \mathbf{u} = 0$.

Вычислим теперь силу, с которой жидкость действует на сферу. По определению, сила, действующая на единичную площадку поверхности, нормаль к которой направлена вдоль оси x_j , равна величине $-T_j$, определяемой соотношениями (5.107). Следовательно, сила, действующая на единицу площади элемента поверхности сферы, записывается как

$$\mathbf{f} = -\left(\frac{x}{r} T_1 + \frac{y}{r} T_2 + \frac{z}{r} T_3 \right) = -\hat{\mathbf{r}} \cdot \overleftrightarrow{\mathbf{P}}, \quad (5.143)$$

где $\hat{\mathbf{r}}$ — единичный вектор в направлении радиуса-вектора \mathbf{r} и \hat{P} определяется соотношением (5.118). Полная сила, действующая на сферу, равна

$$\mathbf{F}' = \int dS \mathbf{f}, \quad (5.144)$$

где dS — элемент поверхности сферы и интегрирование происходит по всей поверхности сферы. Следовательно, достаточно вычислить силу \mathbf{f} для $r = a$.

Вектор $\hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{P}$ имеет следующие компоненты:

$$\begin{aligned} (\hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{P})_i &= \frac{1}{r} x_j P_{ji} = \frac{1}{r} x_j \left[\delta_{ij} P - \mu \left(\frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right) \right] = \\ &= \frac{x_i}{r} P - \frac{\mu}{r} \left[\frac{\partial}{\partial x_i} (x_j u_j) - u_i + x_j \frac{\partial}{\partial x_j} u_i \right]. \end{aligned}$$

Следовательно,

$$\mathbf{f} = -\hat{\mathbf{r}}P + \frac{\mu}{r} [\nabla(\mathbf{r} \cdot \mathbf{u}) - \mathbf{u} + (\mathbf{r} \cdot \nabla)\mathbf{u}], \quad (5.145)$$

где P определяется выражениями (5.136) и (5.142), а \mathbf{u} — соотношением (5.141). Поскольку $\mathbf{u} = 0$ при $r = a$, необходимо вычислить лишь первый и последний члены в скобках. Прямое вычисление показывает, что первый член при $r = a$ равен нулю. Второй член при $r = a$ оказывается равным

$$\frac{1}{r} [(\mathbf{r} \cdot \nabla)\mathbf{u}]_{r=a} = \left(\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial r} \right)_{r=a} = \frac{3}{2} \frac{u_0}{a} - \frac{3}{2} \hat{\mathbf{r}} u_0 \frac{\cos \theta}{a}. \quad (5.146)$$

Подставляя это выражение в (5.145), обнаруживаем, что второй член взаимно уничтожается с дипольной частью функции \hat{P} , после чего получаем

$$(\mathbf{f})_{r=a} = -\hat{\mathbf{r}}P_0 + \frac{3}{2} \frac{\mu}{a} \mathbf{u}_0.$$

Постоянная P_0 неизвестна, но она не дает вклада в силу, действующую на сферу. Из (5.144) получаем формулу

$$\mathbf{F} = 6\pi a \mu \mathbf{u}_0, \quad (5.147)$$

которая выражает закон Стокса.

Точность решения (5.141) определяется малостью материальной производной от \mathbf{u} по сравнению с членом $\mu \nabla^2 \mathbf{u}$. Обе эти величины могут быть вычислены с помощью (5.141). В результате мы находим необходимое условие точности решения

$$\frac{\rho u_0 a}{\mu} \ll 1. \quad (5.148)$$

Таким образом, закон Стокса выполняется только для небольших скоростей и малых радиусов сферы. Более тщательные вычисления показывают, что более точная формула для силы F' имеет следующий вид:

$$F' = 6\pi\eta a_0 \left(1 + \frac{3}{8} \frac{\rho_0 a^2}{\mu} + \dots \right). \quad (5.149)$$

Величина $\rho_0 a^2/\mu$ называется числом Рейнольдса. Когда число Рейнольдса становится большим, возникает турбулентность, и описание движения жидкости с помощью представления о линиях тока становится неверным.

Задачи

5.1. Оценить по порядку величины среднюю длину свободного пробега и среднее время свободного пробега для:

а) молекул H_2 в водороде при нормальных условиях (диаметр молекул H_2 равен $2,9 \text{ \AA}$);

б) протонов в плазме (газ из полностью ионизированных молекул H_2) при $T = 3 \cdot 10^8 \text{ }^\circ\text{K}$, $n = 10^{15}$ протонов в 1 см^3 , $\sigma = \pi r^2$, где $r = e^2/kT$;

в) протонов в плазме при той же плотности, что и в п. „б“, но при температуре $T = 10^7 \text{ }^\circ\text{K}$, когда возникает термоядерная реакция;

г) протонов в солнечной короне, которая представляет собой плазму при $T = 10^6 \text{ }^\circ\text{K}$, $n = 10^6$ протонов в 1 см^3 ;

д) медленных нейтронов с энергией $0,5 \text{ Мэв}$ в U^{238} ($\sigma \approx \pi r^2$, $r \approx 10^{-13} \text{ см}$).

5.2. а. Объяснить, почему не имеет смысла говорить о звуковых волнах в газе, состоящем из совершенно невзаимодействующих молекул.

б. Учитывая п. „а“, объяснить, какой смысл имеет звуковая волна в идеальном газе.

5.3. Показать, что скорость звука в реальных системах с хорошей степенью точности определяется формулой $c = 1/\sqrt{\rho \kappa_S}$, где ρ — массовая плотность и κ_S — адиабатическая сжимаемость, проводя следующие вычисления.

а. Показать, что колебания плотности в звуковой волне происходят адиабатически при условии

$$K \ll \frac{l\rho c_V}{c},$$

где K — коэффициент теплопроводности, l — длина звуковой волны, ρ — массовая плотность, c_V — удельная теплоемкость, c — скорость звука.

б. Показать с помощью численных примеров, что критерий, установленный в п. „а“, хорошо выполняется в большинстве практических случаев.

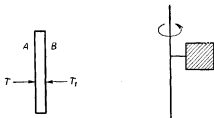
5.4. Плоский диск единичной площади помещен в покоящийся разреженный газ с начальной температурой T . Сторона A диска имеет температуру T , а сторона B — температуру $T_1 > T$ (фиг. 48). Молекулы, попадающие на сторону A , упруго отражаются от диска. Молекулы, попадающие на сторону B , абсорбируются диском, а затем снова попадают в газ с той же стороны диска, причем распределение их скоростей определяется распределением Максвелла при температуре T_1 .

а. Пусть средняя длина свободного пробега молекул в газе много меньше размеров диска. Показать, что через промежуток времени, равный нескольким промежуткам времени свободного пробега, поведение газа можно описать

гидродинамическими уравнениями с граничными условиями для температуры газа на поверхности B диска.

б. Написать гидродинамические уравнения первого порядка для случая „а“, пренебрегая потоком газа. Показать, что результирующая сила, действующая на диск, равна нулю.

в. Предполагая, что средняя длина свободного пробега много больше размеров диска, вычислить результирующую силу, действующую на диск.



Фиг. 48. К задаче 5.4. Фиг. 49. К задаче 5.5.

5.5. Квадратная пластинка площадью 1 см^2 , окрашенная с одной стороны в белый цвет, а с другой — в черный, прикреплена к вертикальной оси и может свободно вращаться вокруг нее (фиг. 49). Предположим, что это устройство помещено в газообразный гелий при комнатной температуре и на пластинку падает солнечный свет. Качественно объяснить, почему

а) при высокой плотности газа пластинка не движется;

б) при очень низкой плотности пластинка вращается;

в) при некоторой промежуточной плотности пластинка вращается в обратном направлении по сравнению со случаем „б“. Оценить значение этой промежуточной плотности и соответствующее ей давление.

5.6. Разреженный газ бесконечной протяженности, состоящий из заряженных молекул с зарядом e и массой m , находится в равновесии и заряд его компенсирован бесконечной решеткой из неподвижных ионов. В отсутствие внешнего электрического поля равновесная функция распределения имеет вид

$$f^{(0)}(\mathbf{r}) = n \left(\frac{2\pi k T}{m} \right)^{3/2} e^{-mv^2/kT},$$

где n , T — постоянные. Затем включается слабое однородное электрическое поле E , в результате чего возникает новое равновесное состояние. Пусть член столкновений имеет вид

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{столк}} = -\frac{f - f^{(0)}}{\tau},$$

где τ — время свободного пробега, вычисленное с учетом как столкновений между молекулами, так и столкновений молекул с решеткой. Вычислить

а) новую функцию распределения f с точностью до первого порядка;

б) электрическую проводимость σ , определяемую соотношением

$$j_e(\mathbf{v}) = \sigma E.$$

МЕТОД ЧЕПМЕНА — ЭНСКОГА

§ 1. ЦЕЛЬ МЕТОДА

Метод Чепмена — Энсого позволяет найти решение уравнения переноса Больцмана (3.36) с помощью последовательных приближений. Этот метод не дает наиболее общего решения уравнения Больцмана. Он определяет частный вид решения, а именно решение, которое зависит от времени неявно через локальные плотность, скорость и температуру. В гл. 5 мы рассмотрели этот тип решения при упрощающем предположении, что $(\partial f / \partial t)_{\text{столк}} \approx -(f - f^{(0)})/\tau$. Здесь мы не будем делать этого предположения.

Прежде чем перейти к обсуждению, существенно отметить особую важность этого типа решения. Она заключается в том, что через промежуток времени порядка времени свободного пробега решение другого типа переходит в решение указанного типа. Поскольку время свободного пробега в обычных газах имеет величину порядка 10^{-11} сек, в большинстве физических приложений интерес представляют как раз решения упомянутого типа. Это можно показать на следующем примере. Пусть функция f является решением уравнения переноса Больцмана. Она может зависеть от времени как явным образом, так и неявно — через локальные плотность, скорость и температуру. Таким образом, мы можем представить производную по времени от функции f в виде двух членов:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right) = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{явн}} + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{неявн}}. \quad (6.1)$$

Воспользовавшись временно упрощающим предположением¹⁾ относительно $(\partial f / \partial t)_{\text{столк}}$, мы можем записать уравнение переноса Больцмана в виде

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{явн}} + L(f) = -\frac{f - f^{(0)}}{\tau}, \quad (6.2)$$

где

$$L(f) \equiv \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{неявн}} + \left(\mathbf{v} \cdot \nabla_r + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \nabla_v\right) f. \quad (6.3)$$

¹⁾ Это допустимо, поскольку нас интересует только качественный результат.

Пусть функция f_1 является решением уравнения

$$L(f_1) = -\frac{f_1 - f_1^{(0)}}{\tau}. \quad (6.4)$$

Тогда f_1 явно не зависит от времени. Определяя f_2 соотношением

$$f = f_1 + f_2, \quad (6.5)$$

мы легко находим, что f_2 удовлетворяет уравнению

$$\left(\frac{\partial f_2}{\partial t}\right)_{\text{вн}} + L(f_2) = \left(\frac{\partial f_2}{\partial t}\right)_{\text{столк}}. \quad (6.6)$$

Если можно пренебречь членом $L(f_2)$, то получаем

$$\frac{\partial f_2}{\partial t} = -\frac{f_2}{\tau}, \quad (6.7)$$

откуда сразу же следует

$$f_2 \sim e^{-t/\tau}. \quad (6.8)$$

Таким образом, спустя время τ решение фактически определяется только функцией f_1 , которая явно от времени не зависит.

§ 2. РАЗЛОЖЕНИЕ ЧЕПМЕНА — ЭНСКАГА

Запишем уравнение переноса Больцмана в виде

$$\frac{\partial f}{\partial t} + Df = J(f|f), \quad (6.9)$$

где

$$Df \equiv \left(\mathbf{v} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{v}}\right) f \quad (6.10)$$

и где для любых функций f и g , зависящих от \mathbf{v} ,

$$J(f|g) \equiv \int d^3v_1 \int d\Omega \sigma(\Omega) |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| [f(\mathbf{v}')g(\mathbf{v}'_1) - f(\mathbf{v})g(\mathbf{v}_1)], \quad (6.11)$$

причем $\sigma(\Omega)$ — дифференциальное сечение рассеяния для бинарного столкновения $\{\mathbf{v}, \mathbf{v}_1\} \rightarrow \{\mathbf{v}', \mathbf{v}'_1\}$. Мы будем искать решения уравнения (6.9), которые зависят от времени только неявно через величины

$$n(\mathbf{r}, t) \equiv \int d^3v f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t), \quad (6.12)$$

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}, t) \equiv \frac{1}{n} \int d^3v f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \mathbf{v}. \quad (6.13)$$

$$\theta(\mathbf{r}, t) \equiv \frac{1}{n} \int d^3v f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \frac{m}{3} |\mathbf{v} - \mathbf{u}|^2. \quad (6.14)$$

Предположим далее, что изменение этих функций пренебрежимо мало на расстояниях, сравнимых со средней длиной свободного пробега,

и в течение интервалов времени, сравнимых со средним временем свободного пробега. Предлагаемый здесь метод решения является методом последовательных приближений.

Вводя формально параметр ξ , который в конце вычисления будет положен равным единице, запишем

$$f = \frac{1}{\xi} (f^{(0)} + \xi f^{(1)} + \xi^2 f^{(2)} + \xi^3 f^{(3)} + \dots), \quad (6.15)$$

где функции $f^{(n)}$ определены таким образом, что они уменьшаются по мере роста n . Параметр ξ не имеет физического смысла и введен только для того, чтобы можно было проследить порядок членов в разложении. Основное преимущество метода Чепмена — Энского состоит в том, что он дает практический способ последовательного определения функций $f^{(n)}$.

Потребуем, чтобы выполнялись следующие равенства:

$$\int d^3v f^{(0)} = n, \quad (6.16)$$

$$\frac{1}{n} \int d^3v f^{(0)} \mathbf{v} = \mathbf{u}, \quad (6.17)$$

$$\frac{1}{n} \int d^3v f^{(0)} \frac{m}{3} |\mathbf{v} - \mathbf{u}|^2 = 0, \quad (6.18)$$

а также

$$\int d^3v f^{(n)} \left\{ \begin{array}{l} 1 \\ \mathbf{v} \\ v^2 \end{array} \right\} = 0 \quad (n \neq 0). \quad (6.19)$$

Таким образом, соотношения (6.12) — (6.14) оказываются выполненными. Это не единственный, но, очевидно, возможный способ удовлетворить соотношениям (6.12) — (6.14).

В соответствии с разложением (6.15) законы сохранения (5.21) — (5.23) могут быть записаны в виде

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho u_i) = 0, \quad (6.20)$$

$$\rho \left(\frac{\partial u_i}{\partial t} + u_j \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right) = \frac{\rho}{m} F_i - \sum_{n=0}^{\infty} \xi^n \frac{\partial P_{ij}^{(n)}}{\partial x_j}, \quad (6.21)$$

$$\rho \left(\frac{\partial \theta}{\partial t} + u_j \frac{\partial \theta}{\partial x_j} \right) = - \frac{2}{3} \sum_{n=0}^{\infty} \xi^n \left(\frac{\partial q_i^{(n)}}{\partial x_i} + \Lambda_{ij} P_{ij}^{(n)} \right), \quad (6.22)$$

где

$$P_{ij}^{(n)} = m \int d^3v f^{(n)}(v_i - u_i)(v_j - u_j), \quad (6.23)$$

$$q_i^{(n)} = \frac{m^2}{2} \int d^3v f^{(n)}(v_i - u_i)|\mathbf{v} - \mathbf{u}|^2. \quad (6.24)$$

Чтобы получить самосогласованную схему последовательных приближений, определим функцию $f^{(n)}$ так, что в том случае, когда мы пренебрегаем всеми функциями $f^{(k)}$, $P_{ij}^{(k)}$, $q_i^{(k)}$ с $k > n$, мы получаем n -е приближение для функции распределения и для гидродинамических уравнений. Чтобы найти такое определение, разложим уравнение переноса Больцмана на ряд последовательных уравнений для $f^{(n)}$ описанным ниже способом.

Запишем прежде всего

$$Df = \frac{1}{\zeta} (Df^{(0)} + \zeta Df^{(1)} + \zeta^2 Df^{(2)} + \dots). \quad (6.25)$$

Это разложение согласуется с (6.15), так как D — линейный оператор. Рассмотрим далее производную $\partial f / \partial t$. По предположению, f зависит от времени t только через функции ρ , \mathbf{u} и θ . Следовательно,

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\partial f}{\partial \rho} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial u_i} \frac{\partial u_i}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial \theta} \frac{\partial \theta}{\partial t}. \quad (6.26)$$

Чтобы разложить (6.26) в бесконечный ряд по степеням ζ , мы должны разложить функции $\partial f / \partial \rho$, $\partial \rho / \partial t$ и т. д. Очевидно, будем иметь следующие разложения:

$$\frac{\partial f}{\partial \rho} = \frac{1}{\zeta} \left(\frac{\partial f^{(0)}}{\partial \rho} + \zeta \frac{\partial f^{(1)}}{\partial \rho} + \dots \right), \quad (6.27)$$

$$\frac{\partial f}{\partial u_i} = \frac{1}{\zeta} \left(\frac{\partial f^{(0)}}{\partial u_i} + \zeta \frac{\partial f^{(1)}}{\partial u_i} + \dots \right), \quad (6.28)$$

$$\frac{\partial f}{\partial \theta} = \frac{1}{\zeta} \left(\frac{\partial f^{(0)}}{\partial \theta} + \zeta \frac{\partial f^{(1)}}{\partial \theta} + \dots \right). \quad (6.29)$$

Разложение производных $\partial \rho / \partial t$, $\partial u_i / \partial t$ и $\partial \theta / \partial t$ должно быть определено таким образом, чтобы оно согласовывалось с законами сохранения. Формально потребуем, чтобы всякий раз, когда оператор $\partial / \partial t$ действует на функции ρ , u_i или θ , он рассматривался бы как следующая бесконечная последовательность операторов:

$$\frac{\partial}{\partial t} \equiv \frac{\partial_0}{\partial t} + \zeta \frac{\partial_1}{\partial t} + \zeta^2 \frac{\partial_2}{\partial t} + \dots \quad (6.30)$$

Определение оператора $\partial_n/\partial t$ следует из n -го приближения для законов сохранения:

$$\begin{aligned}\frac{\partial_0}{\partial t} \rho &\equiv -\frac{\partial}{\partial x_i} (\rho u_i), \\ \frac{\partial_n}{\partial t} \rho &\equiv 0 \quad (n > 0),\end{aligned}\quad (6.31)$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial_0}{\partial t} u_i &\equiv -u_j \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{F_i}{m} - \frac{1}{\rho} \frac{\partial P_{ij}^{(0)}}{\partial x_j}, \\ \frac{\partial_n}{\partial t} u_i &\equiv -\frac{1}{\rho} \frac{\partial P_{ij}^{(n)}}{\partial x_j} \quad (n > 0),\end{aligned}\quad (6.32)$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial_0}{\partial t} \theta &\equiv -u_j \frac{\partial \theta}{\partial x_j} - \frac{2}{3} \frac{1}{\rho} \frac{\partial q_i^{(0)}}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \frac{1}{\rho} \Lambda_{ij} P_{ij}^{(0)}, \\ \frac{\partial_n}{\partial t} \theta &\equiv -\frac{2}{3} \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial q_i^{(n)}}{\partial x_i} + \Lambda_{ij} P_{ij}^{(n)} \right) \quad (n > 0).\end{aligned}\quad (6.33)$$

С помощью этих определений мы получаем формальное разложение функции $\partial f/\partial t$ в ряд по степеням ζ

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{1}{\zeta} \left(\frac{\partial_0}{\partial t} + \zeta \frac{\partial_1}{\partial t} + \zeta^2 \frac{\partial_2}{\partial t} + \dots \right) (f^{(0)} + \zeta f^{(1)} + \zeta^2 f^{(2)} + \dots). \quad (6.34)$$

Исследуем далее член столкновений в уравнении переноса Больцмана. Согласно (6.11) и (6.15), имеем

$$\begin{aligned}J(f|f) &= \frac{1}{\zeta^2} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \zeta^{m+n} \int d^3v_1 \int d\Omega \sigma(\Omega) |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| \times \\ &\times [f^{(n)}(\mathbf{v}') f^{(m)}(\mathbf{v}_1) - f^{(n)}(\mathbf{v}) f^{(m)}(\mathbf{v}_1')] = \frac{1}{\zeta^2} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \zeta^{m+n} J(f^{(n)}|f^{(m)}).\end{aligned}\quad (6.35)$$

Введем определение

$$J^{(n)}(f^{(0)}, f^{(1)}, \dots, f^{(n)}) \equiv \sum_{\substack{r,s \\ r+s=n}} J(f^{(r)}|f^{(s)}), \quad (6.36)$$

где суммирование происходит по всем совокупностям целых чисел (r, s) , для которых $r + s = n$. Тогда мы можем написать

$$\begin{aligned}J(f|f) &= \frac{1}{\zeta^2} \sum_{n=0}^{\infty} \zeta^n J^{(n)} = \frac{1}{\zeta^2} [J^{(0)}(f^{(0)}) + \zeta J^{(1)}(f^{(0)}, f^{(1)}) + \\ &+ \zeta^2 J^{(2)}(f^{(0)}, f^{(1)}, f^{(2)}) + \dots].\end{aligned}\quad (6.37)$$

Уравнение переноса Больцмана может быть записано в виде

$$\frac{1}{\xi} \left[\left(\frac{\partial_0}{\partial t} + \xi \frac{\partial_1}{\partial t} + \xi^2 \frac{\partial_2}{\partial t} + \dots \right) + D \right] (f^{(0)} + \xi f^{(1)} + \xi^2 f^{(2)} + \dots) - \frac{1}{\xi^2} [J^{(0)}(f^{(0)}) + \xi J^{(1)}(f^{(0)}, f^{(1)}) + \xi^2 J^{(2)}(f^{(0)}, f^{(1)}, f^{(2)}) + \dots] = 0. \quad (6.38)$$

Определим теперь функции $f^{(n)}$ однозначно, потребовав, чтобы коэффициенты при каждой степени ξ в (6.38) в отдельности равнялись нулю. Таким образом, для определения всех функций $f^{(n)}$ необходимо последовательно решить следующие уравнения:

$$\begin{aligned} (0) \quad & J^{(0)}(f^{(0)}) = 0, \\ (1) \quad & \frac{\partial_0}{\partial t} f^{(0)} + Df^{(0)} = J^{(1)}(f^{(0)}, f^{(1)}), \\ (2) \quad & \frac{\partial_0}{\partial t} f^{(1)} + \frac{\partial_1}{\partial t} f^{(0)} + Df^{(1)} = J^{(2)}(f^{(0)}, f^{(1)}, f^{(2)}), \\ & \dots \end{aligned} \quad (6.39)$$

Уравнение нулевого порядка нам уже известно. Мы выбрали его в таком виде, начав разложение (6.15) со степени ξ^{-1} .

Уравнение нулевого порядка в (6.39) было решено ранее и в качестве $f^{(0)}$ было получено локальное распределение Максвелла — Больцмана. Это решение определяет ρ , u , и θ согласно (6.16) — (6.18). Очевидно, что n -е уравнение содержит только функции $f^{(n)}$ и $f^{(k)}$ для $k < n$. Таким образом, можно надеяться последовательно решить эти уравнения, используя в качестве исходной функции локальное распределение Максвелла — Больцмана. Чтобы завершить изложение формальной схемы Чепмена — Энскога, необходимо только доказать существование решения n -го уравнения.

§ 3. ДОКАЗАТЕЛЬСТВО СУЩЕСТВОВАНИЯ РЕШЕНИЙ

Существование функции $f^{(0)}$ было ранее доказано прямым вычислением ее. Приведем доказательство существования решения n -го уравнения из (6.39). Это уравнение имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial_0}{\partial t} f^{(n-1)} + \frac{\partial_1}{\partial t} f^{(n-2)} + \dots + \frac{\partial_{n-1}}{\partial t} f^{(0)} + Df^{(n-1)} = \\ = J^{(n)}(f^{(0)}, f^{(1)}, \dots, f^{(n)}), \end{aligned} \quad (6.40)$$

где предполагается, что функции $f^{(0)}, f^{(1)}, \dots, f^{(n-1)}$ известны. Искомая функция $f^{(n)}$ входит только в $J^{(n)}$. По определению,

$$J^{(n)}(f^{(0)}, \dots, f^{(n)}) = J(f^{(n)} | f^{(0)}) + J(f^{(n-1)} | f^{(1)}) + \dots + J(f^{(0)} | f^{(n)}). \quad (6.41)$$

Следовательно, мы можем записать (6.40) в виде

$$J(f^{(n)}|f^{(0)}) + J(f^{(0)}|f^{(n)}) = F(\mathbf{v}) - G(\mathbf{v}), \quad (6.42)$$

где F и G определяются соотношениями

$$F(\mathbf{v}) \equiv \frac{\partial_0}{\partial t} f^{(n-1)} + \frac{\partial_1}{\partial t} f^{(n-2)} + \dots + \frac{\partial_{n-1}}{\partial t} f^{(0)} + Df^{(n-1)}, \quad (6.43)$$

$$G(\mathbf{v}) \equiv J(f^{(n-1)}|f^{(1)}) + J(f^{(n-2)}|f^{(2)}) + \dots + J(f^{(1)}|f^{(n-1)}) \quad (6.44)$$

и являются известными функциями \mathbf{v} . (Зависимость от \mathbf{r} и t подразумевается.) Используя (6.11) и определяя функцию $\Phi(\mathbf{v})$ равенством

$$f^{(n)}(\mathbf{v}) \equiv f^{(0)}(\mathbf{v})\Phi(\mathbf{v}), \quad (6.45)$$

получаем

$$\int d^3v_1 \int d\Omega\sigma(\Omega)|\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| f^{(0)}(\mathbf{v}) f^{(0)}(\mathbf{v}_1) [\Phi(\mathbf{v}') + \Phi(\mathbf{v}_1) - \Phi(\mathbf{v}) - \Phi(\mathbf{v}_1)] = F(\mathbf{v}) - G(\mathbf{v}). \quad (6.46)$$

Это уравнение можно записать в виде

$$K_0(\mathbf{v})\Phi(\mathbf{v}) = [G(\mathbf{v}) - F(\mathbf{v})] + \int d^3v_1 K(\mathbf{v}, \mathbf{v}_1)\Phi(\mathbf{v}_1), \quad (6.47)$$

где

$$K_0(\mathbf{v}) = f^{(0)}(\mathbf{v}) \int d^3v_1 \int d\Omega\sigma(\Omega)|\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| f^{(0)}(\mathbf{v}_1) \quad (6.48)$$

и

$$\int d^3v_1 K(\mathbf{v}, \mathbf{v}_1)\Phi(\mathbf{v}_1) = \int d^3v_1 \int d\Omega\sigma(\Omega)|\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| f^{(0)}(\mathbf{v}) f^{(0)}(\mathbf{v}_1) \times \\ \times [\Phi(\mathbf{v}') + \Phi(\mathbf{v}_1) - \Phi(\mathbf{v}_1)]. \quad (6.49)$$

Ниже мы покажем, что

$$K(\mathbf{v}, \mathbf{v}_1) = K(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}). \quad (6.50)$$

Следовательно, (6.47) является неоднородным интегральным уравнением с симметричным ядром. Согласно теореме о существовании для таких интегральных уравнений (см., например, книгу Куранта и Гильберта [3]), решение $\Phi(\mathbf{v})$ существует в том и только том случае, когда неоднородный член уравнения, а именно $G(\mathbf{v}) - F(\mathbf{v})$, ортогонален ко всем решениям соответствующего однородного уравнения.

Решения однородного уравнения (6.47) являются просто решениями уравнения

$$J(f^{(n)}|f^{(0)}) + J(f^{(0)}|f^{(n)}) = 0, \quad (6.51)$$

или

$$2 \int d^3v_1 \int d\Omega\sigma(\Omega)|\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| f^{(0)}(\mathbf{v}) f^{(0)}(\mathbf{v}_1) [\Phi(\mathbf{v}') + \Phi(\mathbf{v}_1) - \Phi(\mathbf{v}) - \Phi(\mathbf{v}_1)] = 0. \quad (6.52)$$

Единственные независимые решения этого уравнения суть 1 , v , v^2 . Следовательно, решение (6.47) существует в том и только том случае, когда

$$\int d^3v [F(v) - G(v)] \begin{Bmatrix} 1 \\ v \\ v^2 \end{Bmatrix} = 0. \quad (6.53)$$

Справедливость этого равенства легко показать. Из (6.43) видно, что $F(v)$ является коэффициентом при ζ^{n-1} в разложении $(\partial/\partial t + D)f$ в ряд по степеням ζ . Далее, согласно законам сохранения,

$$\int d^3v \begin{Bmatrix} 1 \\ v \\ v^2 \end{Bmatrix} \left(\frac{\partial}{\partial t} + D \right) f = 0. \quad (6.54)$$

Определения (6.31) — (6.33) для $\partial_n/\partial t$ выбраны таким образом, чтобы уравнения (6.54) удовлетворялись в любом порядке, т. е.

$$\int d^3v \begin{Bmatrix} 1 \\ v \\ v^2 \end{Bmatrix} F(v) = 0. \quad (6.55)$$

Прямым вычислением можно показать, что

$$\int d^3v \begin{Bmatrix} 1 \\ v \\ v^2 \end{Bmatrix} G(v) = 0. \quad (6.56)$$

Следовательно, условие (6.53) выполняется.

Для завершения доказательства существования решения уравнения (6.47) необходимо теперь только доказать соотношение (6.50). Прежде всего заметим, что в интеграле в правой части (6.49) первые два члена идентичны, так как мы можем переставить v' и v_1' , не меняя значения интеграла. Таким образом,

$$\begin{aligned} \int d^3v_1 K(v, v_1) \Phi(v_1) &= \\ &= 2 \int d^3v_1 \int d\Omega \sigma(\Omega) |v - v_1| f^{(0)}(v) f^{(0)}(v_1) \Phi(v_1) - \\ &\quad - \int d^3v_1 \int d\Omega \sigma(\Omega) |v - v_1| f^{(0)}(v) f^{(0)}(v_1) \Phi(v_1). \end{aligned} \quad (6.57)$$

Второй член в правой части равенства уже содержит симметричное ядро. Поэтому далее необходимо исследовать только первый член.

Для этого заметим, что

$$\begin{aligned} & \int d^3v_1 \int d\Omega(\Omega) |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| f(\mathbf{v}, \mathbf{v}_1, \mathbf{v}', \mathbf{v}'_1) = \\ & = \int d^3v_1 \int d^3v' \int d^3v'_1 \delta(\mathbf{v} + \mathbf{v}_1 - \mathbf{v}' - \mathbf{v}'_1) \delta(v^2 + v_1^2 - v'^2 - v_1'^2) \times \\ & \quad \times R(\mathbf{v}, \mathbf{v}_1 | \mathbf{v}', \mathbf{v}'_1) f(\mathbf{v}, \mathbf{v}_1, \mathbf{v}', \mathbf{v}'_1), \end{aligned} \quad (6.58)$$

где $R(\mathbf{v}, \mathbf{v}_1 | \mathbf{v}', \mathbf{v}'_1)$ — скорость перехода $\{\mathbf{v}, \mathbf{v}_1\} \rightarrow \{\mathbf{v}', \mathbf{v}'_1\}$, которая отличается от $\sigma(\Omega) |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1|$ только множителем, представляющим собой плотность конечных состояний. Интегрирование в правой части, которое проводится по девяти переменным, благодаря δ -функциям, содержащим четыре условия сохранения импульса и энергии, сводится к интегрированию по пяти переменным в соответствии с числом переменных интегрирования в левой части. Производя разумную замену переменных интегрирования в (6.58), легко показать, что первый член в правой части (6.57) также содержит симметричное ядро. Этим завершается доказательство.

§ 4. ПРИБЛИЖЕНИЕ ПЕРВОГО ПОРЯДКА

В нулевом приближении функция распределения имеет вид

$$f^{(0)} = \frac{\rho}{m} \left(\frac{m}{2\pi\theta} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{m}{2\theta} |\mathbf{v} - \mathbf{u}|^2 \right), \quad (6.59)$$

Поправка первого порядка $f^{(1)}$ является решением уравнения

$$\left(\frac{\partial_0}{\partial t} + D \right) f^{(0)} = J^{(1)}(f^{(0)}, f^{(1)}), \quad (6.60)$$

удовлетворяющим условиям

$$\int d^3v f^{(1)}(\mathbf{v}) \begin{Bmatrix} 1 \\ \mathbf{v} \\ v^2 \end{Bmatrix} = 0. \quad (6.61)$$

Используя (6.31) — (6.33) и проводя вычисления, аналогичные тем, которые были сделаны при получении выражения (5.67), мы приходим к уравнению

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial_0}{\partial t} + D \right) f^{(0)} = f^{(0)} \left[\frac{1}{\theta} \frac{\partial \theta}{\partial x_i} U_i \left(\frac{m}{2\theta} U^2 - \frac{5}{2} \right) + \right. \\ \left. + \frac{1}{\theta} \Lambda_{ij} \left(U_i U_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} U^2 \right) \right], \end{aligned} \quad (6.62)$$

где $\mathbf{U} \equiv \mathbf{v} - \mathbf{u}$. Положим

$$f^{(1)}(\mathbf{v}) \equiv f^{(0)}(\mathbf{v}) \Phi(\mathbf{v}) \quad (6.63)$$

и определим оператор $\mathcal{Z}(\Phi)$ следующим образом:

$$\mathcal{Z}(\Phi) \equiv \frac{f^{(1)}(f^{(0)}, f^{(1)})}{f^{(0)}} = \int d^3v \int d\Omega \sigma(\Omega) |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| f^{(0)}(\mathbf{v}_1) \times \\ \times [\Phi(\mathbf{v}_1) + \Phi(\mathbf{v}') - \Phi(\mathbf{v}_1) - \Phi(\mathbf{v})]. \quad (6.64)$$

Тогда функция $\Phi(\mathbf{v})$ является решением уравнения

$$\mathcal{Z}(\Phi) = \frac{1}{\theta} \frac{\partial \theta}{\partial x_i} U_i \left(\frac{m}{2\theta} U^2 - \frac{5}{2} \right) + \frac{1}{\theta} \Lambda_{ij} \left(U_i U_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} U^2 \right), \quad (6.65)$$

причем должно выполняться требование

$$\int d^3v f^{(0)} \Phi \begin{Bmatrix} 1 \\ \mathbf{v} \\ \mathbf{v}^2 \end{Bmatrix} = 0. \quad (6.66)$$

Поскольку оператор $\mathcal{Z}(\Phi)$ линеен по Φ , то должно существовать частное решение, линейное по $\partial\theta/\partial x_i$ и Λ_{ij} . Далее, Φ является скаляром. Следовательно, частное решение должно иметь вид

$$\Phi = \frac{1}{\theta} R_i \frac{\partial \theta}{\partial x_i} + \frac{1}{\theta} S_{ij} \Lambda_{ij}, \quad (6.67)$$

где R_i и S_{ij} — соответственно векторная и тензорная функции от θ , ρ и U . Подставляя это решение в (6.65), мы находим, что R_i и S_{ij} должны удовлетворять уравнениям

$$\mathcal{Z}(R_i) = \left(\frac{m}{2\theta} U^2 - \frac{5}{2} \right) U_i, \\ \mathcal{Z}(S_{ij}) = \left(U_i U_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} U^2 \right). \quad (6.68)$$

Частные решения уравнений (6.68) имеют вид

$$R_i = -U_i F(U^2, \rho, \theta), \\ S_{ij} = -\left(U_i U_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} U^2 \right) G(U^2, \rho, \theta), \quad (6.69)$$

где F и G — скалярные функции. Независимыми решениями однородного интегрального уравнения (6.65) являются функции $\Phi = 1, \mathbf{U}, U^2$. Следовательно, наиболее общее решение уравнения (6.65) записывается следующим образом:

$$\Phi = -\left[\frac{1}{\theta} \frac{\partial \theta}{\partial x_i} U_i F + \frac{1}{\theta} \Lambda_{ij} \left(U_i U_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} U^2 \right) G + \alpha + \beta_i U_i + \gamma U^2 \right], \quad (6.70)$$

где α , β_i и γ — пять произвольных постоянных, определяемых из пяти требований (6.66).

Замечая, что

$$\int d^3 \mathbf{v} f^{(0)} \left(U_i U_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} U^2 \right) \left\{ \frac{1}{U} \right\} = 0, \quad (6.71)$$

мы можем преобразовать требования (6.66) к следующим условиям:

$$\int d^3 U f^{(0)} (\alpha + \gamma U^2) = 0, \quad (6.72)$$

$$\int d^2 U f^{(0)} \left(\frac{1}{\theta} \frac{\partial \theta}{\partial x_i} F + \beta_i \right) U^2 = 0, \quad (6.73)$$

$$\int d^3 U f^{(0)} (\alpha + \gamma U^2) U^2 = 0. \quad (6.74)$$

Умножая (6.72) на α и (6.74) на γ и складывая полученные выражения, находим

$$(\alpha + \gamma) \int d^3 U (\alpha + \gamma U^2) f^{(0)} = 0. \quad (6.75)$$

Поскольку подынтегральное выражение не отрицательно, должно выполняться условие $\alpha + \gamma U^2 = 0$ для всех U . Следовательно,

$$\alpha = 0, \quad \gamma = 0. \quad (6.76)$$

Из (6.73) получаем

$$\beta_i = -\frac{1}{\theta} \frac{\partial \theta}{\partial x_i} \frac{\int d^3 U U^2 f^{(0)} F}{\int d^3 U U^2 f^{(0)}}. \quad (6.77)$$

Член, пропорциональный β_i в решении (6.70), можно включить в первый член, переопределяя функцию F . Теперь мы можем написать окончательное выражение для поправки первого порядка к функции распределения

$$f^{(1)} = -f^{(0)} \left[\frac{1}{\theta} \frac{\partial \theta}{\partial x_i} U_i F(U^2, \theta, \rho) + \frac{1}{\theta} \Lambda_{ij} \left(U_i U_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} U^2 \right) G(U^2, \theta, \rho) \right], \quad (6.78)$$

где F и G являются решениями уравнений

$$\mathcal{L}(U_i F) = -U_i \left[\frac{m}{2\theta} U^2 - \frac{5}{2} \right], \quad (6.79)$$

$$\mathcal{L} \left(\left(U_i U_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} U^2 \right) G \right) = - \left(U_i U_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} U^2 \right). \quad (6.80)$$

Далее, решениями уравнения $\mathcal{L}(X) = 0$ являются $X = 1, \mathbf{U}, U^2$. Следовательно, наиболее общим решением уравнения (6.79) является любое частное решение плюс постоянная, которая выбирается таким

образом, чтобы выполнялось условие $\int d^3v f^{(1)} U = 0$. С другой стороны, единственным решением однородного уравнения (6.80) является $G = 0$. Следовательно, функция G однозначно определяется уравнением (6.80).

Зная функцию $f^{(1)}$, мы сразу же с помощью способа, описанного в гл. 5, § 6, можем найти коэффициент теплопроводности и коэффициент вязкости

$$K = \frac{m^2}{60} \int d^3U U^3 f^{(0)} F(\rho, \theta, U^2), \quad (6.81)$$

$$\mu = \frac{m^2}{150} \int d^3U U^4 f^{(0)} G(\rho, \theta, U^2). \quad (6.82)$$

Исходя из (6.79) и (6.80), мы можем убедиться, что как F , так и G имеют размерность обратного времени и по порядку величины обратно пропорциональны сечению рассеяния. В наших предыдущих упрощенных расчетах функции F и G принимались примерно равными обратному времени свободного пробега

$$F \approx G \approx \frac{1}{\tau}. \quad (6.83)$$

Теперь мы видим, что эта замена качественно верна.

Первая поправка $f^{(1)}$ мала, если мало отношение средней длины свободного пробега к „длине волны“ изменения функций ρ , θ , \mathbf{u} , как обсуждалось в предыдущей главе. Практически первая поправка приводит к результатам, которые оказываются в прекрасном согласии с экспериментом. Чтобы получить количественные значения для коэффициентов K и μ в частных случаях, необходимо решить уравнения (6.79) и (6.80) с заданным сечением рассеяния $\sigma(\Omega)$. Это трудная задача даже для простого потенциала взаимодействия между молекулами, например для потенциала взаимодействия твердых шариков. Мы воздерживаемся от какого-либо обсуждения способов решения уравнений (6.79) и (6.80)¹⁾.

¹⁾ Способы решения уравнений (6.79) и (6.80), а также результаты для некоторых простых потенциалов взаимодействия можно найти в книге Чепмена и Каулинга [4].

Б. СТАТИСТИЧЕСКАЯ МЕХАНИКА

КЛАССИЧЕСКАЯ СТАТИСТИЧЕСКАЯ МЕХАНИКА

§ 1. ПОСТУЛАТЫ КЛАССИЧЕСКОЙ СТАТИСТИЧЕСКОЙ МЕХАНИКИ

Статистическая механика рассматривает свойства вещества в состоянии равновесия, причем под равновесием понимается то эмпирическое представление о равновесии, которое было введено в термодинамике.

Задача статистической механики состоит в выводе всех равновесных свойств макроскопической молекулярной системы, исходя из законов молекулярной динамики. Следовательно, в ее задачу входит не только вывод общих законов термодинамики, но также и получение конкретных термодинамических функций для данной системы. Статистическая механика, однако, не описывает процесса приближения системы к состоянию равновесия, не отвечает она и на вопрос о том, может ли вообще данная система оказаться в состоянии равновесия. Статистическая механика выясняет только, каким является состояние равновесия для данной системы.

Напомним, что процесс приближения к равновесию, как следует из кинетической теории газов, оказывается довольно сложным, но само равновесное состояние просто, оно характеризуется распределением Максвелла — Больцмана. При этом распределение Максвелла — Больцмана может быть получено простым путем независимо от специфики молекулярных взаимодействий. Можно надеяться, что незначительное обобщение использованного метода — метода наиболее вероятного распределения — позволит нам исследовать равновесное состояние не только разреженного газа, но и любой макроскопической системы. Это действительно так. Таким обобщением и является классическая статистическая механика.

Рассмотрим классическую систему, состоящую из большого числа N молекул, занимающих большой объем V . Типичными значениями N и V являются

$$N \approx 10^{23} \text{ молекул,}$$

$$V \approx 10^{23} \text{ объемов молекул (в случае жидкостей или твердых тел).}$$

Ввиду огромной величины этих чисел удобно рассматривать систему, переходя к пределу

$$N \rightarrow \infty, \quad V \rightarrow \infty, \quad (7.1)$$

причем

$$\frac{V}{N} = v,$$

где удельный объем v есть заданная конечная величина.

Нашу систему мы будем считать изолированной, или замкнутой, в том смысле, что ее энергия является интегралом движения, т. е. остается все время постоянной. Это предположение, несомненно, представляет собой идеализацию, так как в лаборатории мы никогда не можем получить действительно изолированную систему. Уже необходимость выполнения измерений неизбежно подразумевает наличие некоторого взаимодействия между системой и внешним миром. Однако, если эти взаимодействия с внешним миром достаточно малы, так что энергия системы приближенно остается постоянной, мы можем рассматривать систему как изолированную. Стенки сосуда, заключающего нашу систему (если они есть), мы будем приближенно считать идеально отражающими.

Состояние системы полностью и однозначно определяется $3N$ обобщенными координатами q_1, q_2, \dots, q_{3N} и $3N$ сопряженными импульсами p_1, p_2, \dots, p_{3N} . Все эти $6N$ переменных будем кратко обозначать символом (p, q) . Динамика системы полностью определяется гамильтонианом $H(p, q)$, с помощью которого можно получить канонические уравнения движения

$$\frac{\partial H(p, q)}{\partial p_i} = \dot{q}_i, \quad \frac{\partial H(p, q)}{\partial q_i} = -\dot{p}_i. \quad (7.2)$$

Как и в гл. 4, удобно ввести $6N$ -мерное фазовое, или Γ -пространство системы, каждая точка которого представляет некоторое состояние системы и, наоборот, каждому состоянию системы соответствует определенная точка. Геометрическое место всех точек в Γ -пространстве, удовлетворяющих условию $H(p, q) = E$, представляет собой некоторую поверхность, называемую энергетической поверхностью энергии E . При изменении системы во времени в соответствии с уравнениями (7.2) представляющая точка перемещается по определенной траектории в Γ -пространстве. Эта траектория вся располагается на одной энергетической поверхности, так как, по предположению, энергия сохраняется.

Для макроскопической системы у нас нет ни возможностей, ни желания устанавливать ее состояние в каждый момент времени. Мы интересуемся только немногими макроскопическими свойствами системы. В частности, мы требуем только, чтобы система имела N частиц, объем V и значение энергии, лежащее между E и $E + \Delta$. Этим условиям удовлетворяет бесконечное число состояний системы. Поэтому мы представляем себе не отдельную систему, а бесконечное число мысленных копий одной и той же системы, находящихся

во всех возможных состояниях, удовлетворяющих данным условиям. Любая из этих систем может быть системой, с которой мы имеем дело. Мысленный образ такой совокупности систем называется *ансамблем*. Ему соответствует распределение точек в Γ -пространстве с плотностью $\rho(p, q, t)$, определяемой так, что

$\rho(p, q, t) d^{3N}p d^{3N}q$ есть число представляющих точек, содержащихся в элементе объема $d^{3N}p d^{3N}q$, расположенном около точки (p, q) Γ -пространства, в момент времени t . (7.3)

Представление об ансамбле и плотности $\rho(p, q, t)$ было впервые введено в гл. 4. Напомним, что из уравнений (7.2) и того обстоятельства, что число частиц N постоянно, следует теорема Лиувилля

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \right) = 0. \quad (7.4)$$

Геометрический смысл этой теоремы состоит в том, что распределение точек в Γ -пространстве движется как несжимаемая жидкость. Мы ограничимся рассмотрением только таких ансамблей, плотность которых не зависит явно от времени, а от импульсов и координат (p, q) зависит только через гамильтониан. Это значит, что

$$\rho(p, q) = \rho'(H(p, q)), \quad (7.5)$$

где $\rho'(H)$ — заданная функция от H . Отсюда непосредственно следует, что второй член в левой части (7.4) тождественно равен нулю. Поэтому

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(p, q) = 0. \quad (7.6)$$

Таким образом, ансамбль, описываемый плотностью $\rho(p, q)$, не изменяется во времени.

Классическая статистическая механика основана на следующем постулате.

Постулат равной априорной вероятности. Когда макроскопическая система находится в термодинамическом равновесии, ее состояние с равной вероятностью может быть любым из состояний, удовлетворяющих макроскопическим условиям системы.

Из этого постулата следует, что в термодинамическом равновесии рассматриваемая система является членом ансамбля, называемого *микрোকаноническим ансамблем*, с плотностью

$$\rho(p, q) = \begin{cases} 1, & \text{если } E < H(p, q) < E + \Delta, \\ 0 & \text{во всех остальных случаях.} \end{cases} \quad (7.7)$$

Подразумевается, что все члены ансамбля обладают одним и тем же числом частиц N и одним и тем же объемом V . В силу соотноше-

ния (7.6) этот ансамбль не изменяется во времени. Постулат, таким образом, согласуется с представлением о равновесии.

Предположим, что $f(p, q)$ есть некоторая измеримая величина, характеризующая систему, например энергия или импульс. Когда система находится в равновесии, наблюдаемое значение $f(p, q)$ должно соответствовать результату, получаемому при усреднении $f(p, q)$ по микроканоническому ансамблю согласно некоторому правилу. Чтобы постулат равной априорной вероятности имел практическую ценность, все способы усреднения должны приводить к одному и тому же результату.

Обычно вводятся два рода средних значений: наиболее вероятное значение и среднее по ансамблю. *Наиболее вероятное значение* $f(p, q)$ есть значение $f(p, q)$, которым обладает наибольшее число систем в ансамбле. *Среднее по ансамблю* от величины $f(p, q)$ определяется формулой

$$\langle f \rangle \equiv \frac{\int a^{3N} p a^{3N} q f(p, q) \rho(p, q)}{\int a^{3N} p a^{3N} q \rho(p, q)}. \quad (7.8)$$

Среднее по ансамблю и наиболее вероятное значение почти равны, если мала *среднеквадратичная флуктуация*, т. е. если

$$\frac{\langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2}{\langle f \rangle^2} \ll 1. \quad (7.9)$$

Если это условие не выполняется, то не существует единственного способа определения правила вычисления наблюдаемого значения f . Тогда ставится под сомнение справедливость всей статистической механики. Во всех физически интересных случаях оказывается, что среднеквадратичные флуктуации имеют величину порядка $1/N$. Следовательно, в предельном случае $N \rightarrow \infty$ среднее по ансамблю и наиболее вероятное значение совпадают друг с другом¹⁾.

Строго говоря, системы, с которыми мы встречаемся в природе, не подчиняются классической механике. Они подчиняются квантовой механике, которая содержит классическую механику как предельный случай. Логически правильнее было бы начинать с квантовой статистической механики и получить затем классическую статистическую механику как частный случай. Это будет сделано в дальнейшем. Мы начали с классической статистической механики только из педагогических соображений.

С чисто логической точки зрения не существует независимого постулата классической статистической механики. В этом смысле классический подход нельзя считать удовлетворительным даже в том

¹⁾ См., например, гл. 4. — *Прим. ред.*

случае, если бы мы смогли показать, что введенный постулат следует из уравнений движения (7.2), так как в основе статистической механики должна лежать квантовая, а не классическая механика. Примем пока этот постулат как рабочую гипотезу, обоснованием которой может служить только согласие между получаемыми с его помощью результатами и экспериментальными фактами.

§ 2. МИКРОКАНОНИЧЕСКИЙ АНСАМБЛЬ

Выше был определен микроканонический ансамбль и постулирована связь между ним и реальной физической системой. Выясним теперь равновесные свойства системы в микроканоническом ансамбле.

В микроканоническом ансамбле тривиально выполняются условия, что система имеет N молекул, заключена в объеме V , а ее энергия лежит между E и $E + \Delta$. Легко сообразить также, что средний полный импульс системы равен нулю. Покажем теперь, как можно определить термодинамические величины.

Фундаментальной величиной, позволяющей установить связь между микроканоническим ансамблем и термодинамикой, является энтропия. Главная задача данного параграфа состоит в том, чтобы определить энтропию и показать, что она обладает всеми свойствами, которые ей приписывает термодинамика.

Пусть $\Gamma(E)$ обозначает объем в Γ -пространстве, занятый микроканоническим ансамблем:

$$\Gamma(E) \equiv \int_{E < H(p, q) < E + \Delta} d^{3N} p d^{3N} q \rho(p, q). \quad (7.10)$$

Зависимость $\Gamma(E)$ от N , V и Δ ясна. Пусть, далее, $\Sigma(E)$ обозначает объем в Γ -пространстве, ограниченный энергетической поверхностью, соответствующей энергии E :

$$\Sigma(E) \equiv \int_{H(p, q) < E} d^{3N} p d^{3N} q. \quad (7.11)$$

Тогда

$$\Gamma(E) = \Sigma(E + \Delta) - \Sigma(E). \quad (7.12)$$

Если выбрать Δ так, чтобы $\Delta \ll E$, то

$$\Gamma(E) \approx \omega(E) \Delta, \quad (7.13)$$

где $\omega(E)$ называется плотностью состояний системы при значении энергии E и определяется формулой

$$\omega(E) = \frac{\partial \Sigma(E)}{\partial E}. \quad (7.14)$$

Энтропия определяется соотношением

$$S(E, V) \equiv k \ln \Gamma(E), \quad (7.15)$$

где k — универсальная постоянная, которая, как можно показать, есть постоянная Больцмана. Чтобы оправдать это определение, покажем, что функция (7.15) обладает всеми свойствами энтропии в термодинамике. Перечислим эти свойства.

а) S есть величина экстенсивная: если система состоит из двух подсистем, энтропии которых соответственно равны S_1 и S_2 , то энтропия всей системы равна $S_1 + S_2$ при условии, что подсистемы достаточно велики.

б) S удовлетворяет свойствам энтропии, следующим из второго закона термодинамики.

Чтобы доказать свойство экстенсивности, разделим систему на две подсистемы, которые соответственно имеют N_1 и N_2 частиц и занимают объемы V_1 и V_2 . Если потенциал взаимодействия между молекулами имеет конечный радиус действия и соответствующий ему поверхностный слой в каждой подсистеме имеет пренебрежимо малый объем по сравнению с объемом всей подсистемы, то энергия молекулярного взаимодействия между двумя подсистемами пренебрежимо мала по сравнению с полной энергией каждой подсистемы. Соответственно этому полный гамильтониан составной системы можно приближенно считать равным сумме гамильтонианов двух подсистем

$$H(p, q) = H_1(p_1, q_1) + H_2(p_2, q_2), \quad (7.16)$$

где (p_1, q_1) и (p_2, q_2) обозначают координаты и импульсы частиц, составляющих подсистемы.

Представим себе вначале, что две подсистемы изолированы друг от друга, и рассмотрим микроканонические ансамбли для каждой из подсистем отдельно. Пусть энергия первой подсистемы лежит между E_1 и $E_1 + \Delta$, а энергия второй подсистемы — между E_2 и $E_2 + \Delta$. Энтропии подсистем выражаются соответственно формулами

$$S_1(E_1, V_1) = k \ln \Gamma_1(E_1),$$

$$S_2(E_2, V_2) = k \ln \Gamma_2(E_2),$$

где $\Gamma_1(E_1)$ и $\Gamma_2(E_2)$ представляют собой объемы, занимаемые ансамблями в их Γ -пространствах. На фиг. 50 они схематически представлены как объемы заштрихованных областей, которые лежат между последовательными энергетическими поверхностями, соответствующими энергиям, отличающимся на величину Δ .

Рассмотрим теперь микроканонический ансамбль составной системы, включающей две подсистемы, и пусть полная энергия системы лежит между E и $E + 2\Delta$. Выберем Δ таким, чтобы $\Delta \ll E$. Этот ансамбль содержит все копии составной системы, для которых

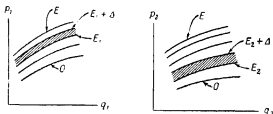
- а) N_1 частиц с импульсами и координатами (p_1, q_1) содержатся в объеме V_1 ,
 б) N_2 частиц с импульсами и координатами (p_2, q_2) содержатся в объеме V_2 ,
 в) энергии E_1 и E_2 подсистем удовлетворяют условию

$$E < (E_1 + E_2) < E + 2\Delta. \quad (7.17)$$

Очевидно, что объем области Γ -пространства, соответствующий условиям „а“ и „б“ при полной энергии, лежащей между $E_1 + E_2$ и $E_1 + E_2 + 2\Delta$, есть

$$\Gamma_1(E_1)\Gamma_2(E_2).$$

Чтобы получить полный объем для ансамбля, определяемого условиями „а“, „б“ и „в“, мы должны только взять сумму $\Gamma_1(E_1)\Gamma_2(E_2)$ по значениям E_1 и E_2 , согласующимся с условием „в“. Поскольку



Фиг. 50. Микроканонический ансамбль двух подсистем.

E_1 и E_2 являются возможными значениями гамильтонианов $H_1(p_1, q_1)$ и $H_2(p_2, q_2)$, спектр их значений должен быть ограничен снизу; в противном случае подсистемы не будут устойчивы. Для простоты примем, что нижняя граница обоих спектров есть нуль. Если разделить каждый из энергетических спектров E_1 и E_2 на интервалы величиной Δ , то в каждом спектре между 0 и E поместится E/Δ интервалов. Следовательно, так как $\Delta \ll E$, мы можем написать

$$\Gamma(E) = \sum_{i=1}^{E/\Delta} \Gamma_1(E_i)\Gamma_2(E - E_i), \quad (7.18)$$

где E_i — значение энергии, лежащее внутри каждого энергетического интервала.

Энтропия составной системы из N частиц в объеме V , где

$$N = N_1 + N_2,$$

$$V = V_1 + V_2,$$

дается выражением

$$S(E, V) = k \ln \sum_{l=1}^{E/\Delta} \Gamma_1(E_l) \Gamma_2(E - E_l). \quad (7.19)$$

Покажем теперь, что при $N_1 \rightarrow \infty$ и $N_2 \rightarrow \infty$ в сумме (7.18) доминирующую роль играет один член. Сумма (7.18) есть сумма E/Δ положительных членов. Пусть наибольший из членов суммы есть $\Gamma_1(\bar{E}_1) \Gamma_2(\bar{E}_2)$, где

$$\bar{E}_1 + \bar{E}_2 = E. \quad (7.20)$$

Тогда очевидно, что

$$\Gamma_1(\bar{E}_1) \Gamma_2(\bar{E}_2) \leq \Gamma(E) \leq \frac{E}{\Delta} \Gamma_1(\bar{E}_1) \Gamma_2(\bar{E}_2),$$

или

$$k \ln [\Gamma_1(\bar{E}_1) \Gamma_2(\bar{E}_2)] \leq S(E, V) \leq k \ln [\Gamma_1(\bar{E}_1) \Gamma_2(\bar{E}_2)] + k \ln \frac{E}{\Delta}. \quad (7.21)$$

Если подсистемы суть молекулярные системы с N_1 и N_2 частицами соответственно, то при $N_1 \rightarrow \infty$ и $N_2 \rightarrow \infty$ можно ожидать, что

$$\begin{aligned} \ln \Gamma_1 &\sim N_1, \\ \ln \Gamma_2 &\sim N_2, \\ E &\sim N_1 + N_2. \end{aligned} \quad (7.22)$$

Следовательно, членом $\ln(E/\Delta)$ в (7.21) можно пренебречь, так как Δ есть постоянная, не зависящая от N . Поэтому

$$S(E, V) = S_1(\bar{E}_1, V_1) + S_2(\bar{E}_2, V_2) + O(\ln N). \quad (7.23)$$

Это равенство доказывает свойство экстенсивности энтропии.

В действительности мы доказали не только то, что энтропия является экстенсивной величиной, ибо, согласно (7.23), энергии подсистем имеют определенные значения, равные соответственно \bar{E}_1 и \bar{E}_2 . Эти значения \bar{E}_1 и \bar{E}_2 переменных E_1 и E_2 соответствуют максимуму функции $\Gamma_1(E_1) \Gamma_2(E_2)$ при дополнительном условии $E_1 + E_2 = E$, т. е.

$$\delta [\Gamma_1(E_1) \Gamma_2(E_2)] = 0, \quad \delta E_1 + \delta E_2 = 0.$$

Это ведет к условию

$$\left[\frac{\partial}{\partial E_1} \ln \Gamma_1(E_1) \right]_{E_1=\bar{E}_1} = \left[\frac{\partial}{\partial E_2} \ln \Gamma_2(E_2) \right]_{E_2=\bar{E}_2}.$$

или

$$\left(\frac{\partial S_1(E_1)}{\partial E_1} \right)_{E_1=\bar{E}_1} = \left(\frac{\partial S_2(E_2)}{\partial E_2} \right)_{E_2=\bar{E}_2}. \quad (7.24)$$

Определим температуру равенством

$$\frac{\partial S(E, V)}{\partial E} = \frac{1}{T}. \quad (7.25)$$

Тогда \bar{E}_1 и \bar{E}_2 таковы, что обе подсистемы имеют одинаковую температуру

$$T_1 = T_2. \quad (7.26)$$

Температура, определяемая соотношением (7.25), представляет собой абсолютную термодинамическую температуру; она является не только параметром, входящим в условие равновесия, но и связана с энтропией соотношением (7.25) — одним из термодинамических соотношений Максвелла. Если в качестве единицы измерения температуры мы выберем градус общепринятой стоградусной шкалы, то постоянная k в (7.15) будет представлять собой постоянную Больцмана. Таким образом, доказательство свойства экстенсивности энтропии вскрывает также смысл понятия температуры для изолированной системы: *температура изолированной системы есть параметр, определяющий равновесие между различными частями системы.*

Хотя условие (7.17) допускает целую область значений E_1 и E_2 , которыми могут обладать члены микроканонического ансамбля, в случае очень большого числа частиц, согласно результату (7.21), почти все члены ансамбля имеют энергии (\bar{E}_1, \bar{E}_2) . Это обстоятельство является решающим для успешного построения статистической механики как теории вещества.

Вычисления, аналогичные тем, которые привели к соотношению (7.23), показывают, что с точностью до аддитивных постоянных членов порядка $\ln N$ или меньше следующие определения энтропии S являются эквивалентными:

$$S = k \ln \Gamma(E), \quad (7.27)$$

$$S = k \ln \omega(E), \quad (7.28)$$

$$S = k \ln \Sigma(E). \quad (7.29)$$

Если бы эти определения не были эквивалентными, справедливость статистической механики вызывала бы сомнение.

Чтобы показать, что функция S обладает свойствами энтропии, вытекающими из второго закона термодинамики, представим прежде всего этот закон в наиболее удобной для нашей цели форме. Энтропия в термодинамике, как и наша величина S , определяется только для равновесных состояний. Согласно второму закону, если термодинамическое состояние изолированной системы изменяется таким образом, что как начальное, так и конечное состояния являются равновесными, то энтропия конечного состояния не может быть меньше энтропии начального состояния. Для рассматриваемых нами систем

независимыми макроскопическими параметрами являются только N , V и E . По определению, N и E не могут изменяться, так как система изолирована. Изменяться может только объем V . Однако V не может уменьшаться без соответствующего сжатия системы, т. е. нарушения условия изолированности системы. Следовательно, V может только увеличиваться. (Примером является свободное расширение газа, когда одна из стенок сосуда внезапно убирается.) В рассматриваемом случае второй закон термодинамики утверждает, что энтропия есть неумещающаяся функция V .

Используем определение (7.29), а именно

$$S(E, V) = k \ln \Sigma(E, V).$$

Очевидно, что $\Sigma(E, V)$ есть неумещающаяся функция V , так как если $V_1 > V_2$, то интеграл (7.11) для $V = V_1$ берется по области, содержащей в себе область интегрирования, соответствующую $V = V_2$. Это доказывает, что $S(E, V)$ есть неумещающаяся функция V .

Мы приходим к выводу, что функция $S(E, V)$, определяемая одной из формул (7.27) — (7.29), есть энтропия системы с объемом V и внутренней энергией E . Таким образом, мы установили искомую связь между микроканоническим ансамблем и термодинамикой.

§ 3. ВЫВОД ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СООТНОШЕНИЙ

Мы определили энтропию системы и показали, что второй закон термодинамики выполняется. Теперь мы можем получить полную систему термодинамических соотношений.

Обсудим сначала квазистатический термодинамический процесс. Квазистатический термодинамический процесс соответствует медленному изменению величин E и V , обусловленному воздействием на систему внешних факторов. В течение этого процесса ансамбль представляется совокупностью точек, равномерно распределенных по медленно меняющейся области Γ -пространства. Изменение происходит так медленно, что в каждый момент времени ансамбль является микроканоническим. Соответственно изменение энтропии при бесконечно малом изменении E и V дается выражением

$$dS(E, V) = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V dE + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E dV. \quad (7.30)$$

Коэффициент при dE , как было показано выше, есть величина, обратная абсолютной температуре. Определим теперь давление системы формулой

$$P = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E. \quad (7.31)$$

Тогда

$$dS = \frac{1}{T} (dE + P dV), \quad (7.32)$$

или

$$dE = T dS - P dV. \quad (7.33)$$

Это первый закон термодинамики.

Таким образом, мы не только вывели первый и второй законы термодинамики, но и нашли способ вычисления всех термодинамических функций, исходя из молекулярных взаимодействий. Третий закон термодинамики не может быть получен в классической статистической механике, так как он имеет квантовомеханическую природу.

В заключение дадим следующий практический рецепт нахождения всех термодинамических функций системы.

Рассмотрим изолированную систему, которая занимает объем V и имеет энергию E , определенную с точностью до малой величины $\Delta \ll E$. Гамильтониан, по предположению, известен. Чтобы найти все термодинамические функции системы, надо действовать следующим образом:

а) Исходя из гамильтониана, вычислить плотность состояний $\omega(E)$ системы.

б) Найти энтропию с точностью до произвольной аддитивной постоянной по формуле

$$S(E, V) = k \ln \omega(E),$$

где k — постоянная Больцмана. Можно воспользоваться также формулой (7.27) или (7.29).

в) Выразить E через S и V . Найденная функция есть термодинамическая внутренняя энергия системы

$$U(S, V) \equiv E(S, V).$$

г) Найти другие термодинамические функции по следующим формулам:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \quad (\text{абсолютная температура}),$$

$$P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \quad (\text{давление})^1,$$

$$A = U - TS \quad (\text{свободная энергия Гельмгольца}),$$

$$G = U + PV - TS \quad (\text{потенциал Гиббса}),$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (\text{теплоемкость при постоянном объеме}).$$

д) Исследовать поведение системы при равновесии, используя обычные термодинамические методы.

¹⁾ Нетрудно убедиться, что это соотношение эквивалентно (7.31).

§ 4. ТЕОРЕМА О РАВНОМЕРНОМ РАСПРЕДЕЛЕНИИ

Пусть x_i обозначает либо p_i , либо q_i ($i = 1, 2, \dots, 3N$). Вычислим среднее по ансамблю от $x_i (\partial H / \partial x_j)$, где H — гамильтониан. Используя сокращенное обозначение $dp dq = d^{3N} p d^{3N} q$, можно написать

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle = \frac{1}{\Gamma(E)} \int_{E < H < E + \Delta} dp dq x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} = \frac{\Delta}{\Gamma(E)} \frac{\partial}{\partial E} \int_{H < E} dp dq x_i \frac{\partial H}{\partial x_j}.$$

Учитывая, что $\partial E / \partial x_j = 0$, можно записать последний интеграл следующим образом:

$$\begin{aligned} \int_{H < E} dp dq x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} &= \int_{H < E} dp dq x_i \frac{\partial}{\partial x_j} (H - E) = \\ &= \int_{H < E} dp dq \frac{\partial}{\partial x_j} x_i (H - E) - \delta_{ij} \int_{H < E} dp dq (H - E). \end{aligned}$$

Первый интеграл в правой части обращается в нуль, так как он сводится к поверхностному интегралу по границе области, определяемой условием $H < E$, а на этой границе $H - E = 0$. Подставляя последний результат в предшествующее соотношение и вспоминая, что $\Gamma(E) = \omega(E) \Delta$, получаем

$$\begin{aligned} \left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle &= \frac{\delta_{ij}}{\omega(E)} \frac{\partial}{\partial E} \int_{H < E} dp dq (E - H) = \frac{\delta_{ij}}{\omega(E)} \int_{H < E} dp dq = \\ &= \frac{\delta_{ij}}{\omega(E)} \Sigma(E) = \delta_{ij} \frac{\Sigma(E)}{\partial \Sigma(E) / \partial E} = \delta_{ij} \left[\frac{\partial}{\partial E} \ln \Sigma(E) \right]^{-1} = \delta_{ij} \frac{k}{\partial S / \partial E}, \end{aligned}$$

или

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle = \delta_{ij} kT. \quad (7.34)$$

Это есть *обобщенная теорема о равномерном распределении*.

Для частного случая $i = j$, $x_i = p_i$ имеем

$$\left\langle p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \right\rangle = kT. \quad (7.35)$$

Для $i = j$, $x_i = q_i$ получаем

$$\left\langle q_i \frac{\partial H}{\partial q_i} \right\rangle = kT. \quad (7.36)$$

Согласно каноническим уравнениям движения, $\partial H / \partial q_i = -\dot{p}_i$. Поэтому из (7.36) следует соотношение

$$\left\langle \sum_{i=1}^{3N} q_i \dot{p}_i \right\rangle = -3NkT, \quad (7.37)$$

которое известно как *теорема вириала*, так как величина $\sum_i q_i \dot{p}_i$, т. е. сумма произведений i -х координат на i -е компоненты обобщенной силы, в классической механике называется вириалом.

Многие физические системы обладают гамильтонианами, которые в результате канонического преобразования могут быть представлены в форме

$$H = \sum_i A_i P_i^2 + \sum_i B_i Q_i^2, \quad (7.38)$$

где P_i и Q_i — канонически сопряженные переменные, а A_i , B_i — постоянные коэффициенты. Для таких систем получаем

$$\sum_i \left(P_i \frac{\partial H}{\partial P_i} + Q_i \frac{\partial H}{\partial Q_i} \right) = 2H. \quad (7.39)$$

Предположим, что f из постоянных A_i и B_i не равны нулю. Тогда (7.35) и (7.36) приводят к равенству

$$\langle H \rangle = \frac{1}{2} f kT. \quad (7.40)$$

Иными словами, вклад каждого гармонического члена гамильтониана в среднюю энергию системы равен $\frac{1}{2} kT$. Это утверждение известно как *теорема о равномерном распределении энергии*. Но (7.40) есть внутренняя энергия системы. Следовательно,

$$\frac{C_V}{k} = \frac{f}{2}. \quad (7.41)$$

Таким образом, теплоемкость непосредственно связана с числом степеней свободы системы.

Теорема о равномерном распределении энергии приводит к известному парадоксу. В классической физике всякая система, вообще говоря, должна иметь бесконечное число степеней свободы, так как, разделив вещество на атомы, мы должны продолжать этот процесс, расчленяя каждый атом на его составные части, а эти составные части на их составные части и т. д. до бесконечности. Следовательно, теплоемкость любой системы должна быть бесконечно велика. Этот парадокс действительно имеет место в классической физике; он находит свое разрешение только в квантовой механике. Согласно квантовой теории, степени свободы системы проявляются только в том случае, когда имеется достаточно энергии для их возбуждения, а те степени свободы, которые не возбуждаются, можно не принимать во внимание. Таким образом, формула (7.41) справедлива только при достаточно высоких температурах.

§ 5. КЛАССИЧЕСКИЙ ИДЕАЛЬНЫЙ ГАЗ

Чтобы дать представление о методе вычислений в микроканоническом ансамбле, рассмотрим классический идеальный газ. Этот случай уже исследовался нами ранее при обсуждении кинетической теории газов. Тогда мы также ввели микроканонический ансамбль, но все термодинамические свойства идеального газа были получены с помощью функции распределения. В иллюстративных целях получим теперь те же самые результаты, применяя способ, описанный в § 3.

Гамильтониан в рассматриваемом случае имеет вид

$$H = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N p_i^2, \quad (7.42)$$

Сначала вычисляем

$$\Sigma(E) = \frac{1}{h^{3N}} \int_{H < E} d^3 p_1 \dots d^3 p_N d^3 q_1 \dots d^3 q_N, \quad (7.43)$$

где h — постоянная, имеющая размерность импульс \times расстояние и вводимая для того, чтобы сделать $\Sigma(E)$ безразмерной величиной. Интегрирование по q_i производится непосредственно и дает множитель V^N . Введем обозначение

$$R = \sqrt{2mE}. \quad (7.44)$$

Тогда

$$\Sigma(E) = \left(\frac{V}{h^3}\right)^N \Omega_{3N}(R), \quad (7.45)$$

где Ω_n есть объем n -мерной сферы с радиусом R :

$$\Omega_n(R) = \int_{x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_n^2 < R^2} dx_1 dx_2 \dots dx_n. \quad (7.46)$$

Очевидно,

$$\Omega_n(R) = C_n R^n, \quad (7.47)$$

где C_n — постоянная. Чтобы найти C_n , рассмотрим тождество

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx_1 \dots \int_{-\infty}^{+\infty} dx_n e^{-(x_1^2 + \dots + x_n^2)} = \left(\int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-x^2} \right)^n = \pi^{n/2}. \quad (7.48)$$

Левая часть соотношения (7.48) может быть преобразована следующим образом. Пусть $S_n(R) = d\Omega_n(R)/dR$ есть площадь поверхно-

сти n -мерной сферы с радиусом R . Тогда

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx_1 \dots \int_{-\infty}^{+\infty} dx_n e^{-(x_1^2 + \dots + x_n^2)} = \int_0^{\infty} dR S_n(R) e^{-R^2} = \\ = n C_n \int_0^{\infty} dR R^{n-1} e^{-R^2} = \frac{1}{2} n C_n \int_0^{\infty} dt t^{(n/2)-1} e^{-t} = \frac{1}{2} n C_n \left(\frac{n}{2}\right)! \quad (7.49)$$

Сравнение (7.49) и (7.48) дает

$$C_n = \frac{\pi^{n/2}}{(n/2)!}, \quad (7.50)$$

$$\ln C_n \rightarrow \frac{n}{2} \ln \pi - \frac{n}{2} \ln \frac{n}{2} + \frac{n}{2} \text{ при } n \rightarrow \infty. \quad (7.51)$$

Следовательно,

$$\Sigma(E) = C_{3N} \left[\frac{V}{h^3} (2mE)^{3/2} \right]^N. \quad (7.52)$$

Энтродпия идеального газа дается выражением

$$S(E, V) = k \left[\ln C_{3N} + N \ln \frac{V}{h^3} + \frac{3}{2} N \ln (2mE) \right]. \quad (7.53)$$

С учетом (7.51) это соотношение принимает вид

$$S(E, V) = Nk \ln \left[V \left(\frac{4\pi m}{3h^3} \frac{E}{N} \right)^{3/2} \right] + \frac{3}{2} Nk. \quad (7.54)$$

Разрешая это уравнение относительно E и отождествляя получающуюся функцию $U(S, V)$ с внутренней энергией, находим

$$U(S, V) = \left(\frac{3}{4\pi} \frac{h^2}{m} \right) \frac{N}{V^{2/3}} \exp \left(\frac{2}{3} \frac{S}{Nk} - 1 \right). \quad (7.55)$$

Температура есть

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = \frac{2}{3} \frac{U}{Nk}, \quad (7.56)$$

откуда следует

$$C_V = \frac{3}{2} Nk. \quad (7.57)$$

Наконец, уравнение состояния имеет вид

$$P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = \frac{2}{3} \frac{U}{V} = \frac{NkT}{V}. \quad (7.58)$$

Это вычисление показывает, что микроканонический ансамбль неудобен для применения. Трудно надеяться, что мы сможем провести все необходимые при использовании микроканонического

ансамбля вычисления для любой другой системы, кроме идеального газа. Далее мы введем канонический ансамбль, дающий эквивалентные результаты, но более удобный для практических вычислений.

§ 6. ПАРАДОКС ГИББСА

Согласно (7.54), энтропия идеального газа есть

$$S = Nk \ln(Vu^{3/2}) + Ns_0, \quad (7.59)$$

где

$$u = \frac{3}{2} kT, \\ s_0 = \frac{3k}{2} \left(1 + \ln \frac{4\pi m}{3h^2} \right). \quad (7.60)$$

Рассмотрим два идеальных газа, содержащих соответственно N_1 и N_2 частиц и находящихся в двух различных объемах V_1 и V_2 при одинаковой температуре. Найдем изменение энтропии составной системы, обусловленное смешением газов в объеме $V = V_1 + V_2$. После смешения температура останется неизменной. Следовательно, u также не изменится. Из (7.59) следует, что изменение энтропии равно

$$\frac{\Delta S}{k} = N_1 \ln \frac{V}{V_1} + N_2 \ln \frac{V}{V_2} > 0. \quad (7.61)$$

Мы получили энтропию смешения. Если два газа различны (например, аргон и неон), то этот результат подтверждается опытом.

Парадокс Гиббса проявляется в том случае, когда смешиваются два одинаковых газа. Поскольку вывод соотношения (7.61) вообще не зависел от сорта смешиваемых газов, мы должны получить то же самое увеличение энтропии (7.61). Но это бедственный для нас результат, так как из него следует, что энтропия газа зависит от его истории и поэтому не может быть функцией только его термодинамического состояния. Хуже того, оказывается, что энтропии вообще не существует, так как мы всегда можем представить себе, что данное состояние газа получено путем устранения ряда перегородок, которые ранее разделяли газ по различным сосудам. Поэтому S будет больше любого наперед заданного числа.

Гиббс разрешил этот парадокс чисто эмпирически, постулировав, что вычисление $\Sigma(E)$, т. е. числа состояний газа с энергией, меньшей E , произведено неправильно. Гиббс принял, что правильный результат в $N!$ раз меньше, чем полученный нами. В соответствии с этим предположением мы должны вычесть из (7.59) член $\ln N! \approx N \ln N$; тогда для энтропии будем иметь

$$S = Nk \ln \left(\frac{V}{N} u^{3/2} \right) + \frac{3}{2} N \left(1 + \ln \frac{4\pi m}{3h^2} \right). \quad (7.62)$$

Такое изменение формулы не влияет на уравнение состояния и другие термодинамические функции системы, ибо вычитаемый член не зависит от T и V . При смешении различных газов из (7.62) мы по-прежнему получаем выражение (7.61), так как N_1 и N_2 имеют одну и ту же величину до и после смешения. Однако при смешении одинаковых газов энтропия смешения оказывается равной нулю, поскольку удельный объем V/N одинаков до и после смешения.

Было экспериментально установлено, что формула (7.62) дает правильное выражение для энтропии идеального газа при высоких температурах, если величину h принять численно равной постоянной Планка. Формула известна под названием *уравнения Сакура — Теппеде*.

Исходя лишь из классических представлений, невозможно понять, почему мы должны разделить $\Sigma(E)$ на $N!$, чтобы получить правильное число состояний. Причина этого имеет чисто квантовомеханическую природу. Согласно квантовой механике, атомы принципиально неразличимы в следующем смысле: состояние газа описывается N -частичной волновой функцией, которая либо симметрична, либо антисимметрична относительно перестановки любых двух частиц. Перестановка двух частиц может большее изменить знак волновой функции, но не приводит к новому состоянию системы. Из этого факта следует, что элемент объема Γ -пространства $dpdq$ соответствует только $dpdq/N!$ состояниям системы. Поэтому мы должны разделить $\Sigma(E)$ на $N!$. Такое правило подсчета состояний называется „правильным бoльцмановским подсчетом“. Его мы должны добавить к классической механике, чтобы получать правильные результаты.

Вышеприведенное рассуждение только поясняет причину необходимости введения „правильного бoльцмановского подсчета“, но отнюдь не содержит его вывода, так как в классической механике невозможно последовательно ввести неразличимость частиц. Во всех классических вычислениях, помимо подсчета состояний, мы должны по-прежнему рассматривать частицы газа как различные.

Можно вывести правильный способ подсчета состояний, лишь показав, что в предельном случае высоких температур квантовая статистическая механика сводится к классической статистической механике с „правильным бoльцмановским подсчетом“. Это будет сделано в гл. 10, § 2.

Задачи

7.1. Показать, что формулы (7.27) — (7.29) эквивалентны.

7.2. Пусть „однородный“ ансамбль с энергией E определяется как ансамбль всех систем данного типа с энергиями, меньшими E . Эквивалентность соотношений (7.29) и (7.27) означает, что мы получим те же самые термодинамические функции как из „однородного“ ансамбля с энергией E , так и из микроканонического ансамбля с энергией E . В частности, внутренняя энергия равна E в обоих ансамблях. Объяснить, почему этот, казалось бы, парадоксальный результат верен.

7.3. Пусть имеется система N свободных частиц, в которой энергия каждой частицы может принимать два и только два различных значения: 0 и E ($E > 0$). Обозначим через n_0 и n_1 соответственно числа заполнения уровней энергии 0 и E . Полная энергия системы есть U .

а. Найти энтропию такой системы.

б. Найти наиболее вероятные значения n_0 и n_1 и среднеквадратичные флуктуации этих величин.

в. Найти температуру как функцию U и показать, что она может быть отрицательной.

г. Что произойдет, если система с отрицательной температурой войдет в тепловой контакт с системой с положительной температурой?

Литература: см. работу [5].

КАНОНИЧЕСКИЙ АНСАМБЛЬ И БОЛЬШОЙ КАНОНИЧЕСКИЙ АНСАМБЛЬ

§ 1. КАНОНИЧЕСКИЙ АНСАМБЛЬ

Какой ансамбль подходит для описания системы, если она не изолирована, а находится в тепловом равновесии с другой системой больших размеров? Чтобы ответить на этот вопрос, надо найти вероятность того, что система обладает энергией E , так как эта вероятность пропорциональна плотности точек в Γ -пространстве для интересующего нас ансамбля.

Мы исследовали аналогичную задачу в гл. 7, § 2, когда рассматривали энергии составных частей сложной системы. В дальнейшем мы обсудим случай, когда одна из составных частей сложной системы по своим размерам гораздо меньше другой.

Рассмотрим изолированную сложную систему, состоящую из двух подсистем с гамильтонианами $H_1(p_1, q_1)$ и $H_2(p_2, q_2)$; подсистемы содержат соответственно N_1 и N_2 частиц. Примем, что $N_2 \gg N_1$, но будем считать, что как N_1 , так и N_2 макроскопически велики. Мы интересуемся только системой 1. Рассмотрим микроканонический ансамбль составной системы с полной энергией, лежащей между E и $E + 2\Delta$. В соответствии с этим энергии E_1 и E_2 подсистем должны удовлетворять условию

$$E < (E_1 + E_2) < E + 2\Delta. \quad (8.1)$$

Хотя этому условию удовлетворяет целая область значений E_1 , E_2 , анализ, проведенный в гл. 7, § 2, показывает, что существенными являются только два значения, а именно \bar{E}_1 и \bar{E}_2 . Примем, что $\bar{E}_2 \gg \bar{E}_1$. Пусть $\Gamma_2(E_2)$ есть объем, занимаемый системой 2 в ее Γ -пространстве. Вероятность найти систему 1 в состоянии, заключенном в объеме $dp_1 dq_1$ около точки (p_1, q_1) , независимо от состояния системы 2 пропорциональна $dp_1 dq_1 \Gamma_2(E_2)$, где $E_2 = E - E_1$. Поэтому с точностью до постоянного множителя плотность состояний в Γ -пространстве системы 1 есть

$$\rho(p_1, q_1) \sim \Gamma_2(E - E_1). \quad (8.2)$$

Поскольку основной вклад дают значения около $E_1 = \bar{E}_1$, причем $\bar{E}_1 \ll E$, можно провести разложение

$$k \ln \Gamma_2(E - E_1) = S_2(E - E_1) = S_2(E) - E_1 \left[\frac{\partial S_2(E_2)}{\partial E_2} \right]_{E_2=E} + \dots \approx \approx S_2(E) - \frac{E_1}{T}; \quad (8.3)$$

здесь T есть температура большей подсистемы. Следовательно,

$$\Gamma_2(E - E_1) \approx e^{S_2(E)/k} e^{-E_1/kT}. \quad (8.4)$$

Первый множитель не зависит от E_1 и для малой подсистемы является постоянным. В силу (8.2) и равенства $E_1 = H_1(p_1, q_1)$ можно считать, что плотность состояний для малой подсистемы равна

$$\rho(p, q) = e^{-H(p, q)/kT}. \quad (8.5)$$

Здесь мы опустили индекс 1, отмечающий подсистему, ибо о второй подсистеме можно теперь забыть, за исключением того обстоятельства, что ее температура равна T . Большая подсистема играет роль термостата. Ансамбль, определяемый формулой (8.5) и соответствующий системе, температура которой устанавливается в результате контакта с термостатом, называется *каноническим ансамблем*.

Объем Γ -пространства, занимаемый каноническим ансамблем, называется *статистической суммой*

$$Q_N(V, T) \equiv \int \frac{d^{3N}p \, d^{3N}q}{N! h^{3N}} e^{-\beta H(p, q)}, \quad (8.6)^1$$

где $\beta = 1/kT$ и где мы ввели постоянную h , имеющую размерность *импульс \times расстояние*, чтобы сделать величину Q_N безразмерной. Множитель $1/N!$ появляется в соответствии с требованием „правильного бoльцмановского подсчета“. Эти постоянные не имеют значения для уравнения состояния.

Строго говоря, мы не должны были бы в формуле (8.6) интегрировать по всему Γ -пространству, так как, согласно (8.2), $\rho(p_1, q_1)$ обращается в нуль при $E_1 > E$. Однако вклад в интеграл (8.6) практически дает только одно значение энергии $H(p, q)$, причем это значение лежит в области, где справедливо приближение (8.4). поэтому интегрирование можно распространить на все пространство. Мы докажем это утверждение в § 2.

¹⁾ В формуле (8.6) вследствие наличия экспоненциального множителя существенной областью интегрирования является тонкий слой, соответствующий энергии \bar{E} , и потому по аналогии с микроканоническим ансамблем можно говорить об объеме в фазовом пространстве, занимаемом каноническим ансамблем. — *Прим. ред.*

Термодинамические соотношения для рассматриваемой системы получаются из формулы

$$Q_N(V, T) = e^{-\beta A(V, T)}, \quad (8.7)$$

где $A(V, T)$ — свободная энергия Гельмгольца. Чтобы доказать это, покажем, что

а) A есть величина экстенсивная;

б) величина A связана с внутренней энергией $U \equiv \langle H \rangle$ и энтропией $S \equiv -(\partial A / \partial T)_V$ термодинамическим соотношением $A = U - TS$. Экстенсивность величины A следует из соотношения (8.6), так как если система состоит из двух подсистем, взаимодействием которых можно пренебречь, то Q_N вырождается в произведение двух множителей. Чтобы доказать утверждение „б“, преобразуем вначале соотношение $A = U - TS$ в следующее дифференциальное уравнение относительно A :

$$\langle H \rangle = A - T \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V. \quad (8.8)$$

Чтобы получить (8.8), воспользуемся тождеством

$$\frac{1}{N! h^{3N}} \int dp dq e^{\beta[A(V, T) - H(p, q)]} = 1. \quad (8.9)$$

Дифференцируя обе его части по β , находим

$$\frac{1}{N! h^{3N}} \int dp dq e^{\beta[A(V, T) - H(p, q)]} \left[A(V, T) - H(p, q) + \beta \left(\frac{\partial A}{\partial \beta} \right)_V \right] = 0.$$

Но это не что иное, как уравнение

$$A(V, T) - U(V, T) - T \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V = 0.$$

Все другие термодинамические функции могут быть получены из $A(V, T)$ с помощью термодинамических соотношений Максвелла:

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

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

$$G = A + PV,$$

$$U = \langle H \rangle = A + TS.$$

Таким образом, все вычисления на основе канонических ансамблей начинаются (и практически заканчиваются) вычислением статистической суммы (8.6).

§ 2. ФЛУКТУАЦИИ ЭНЕРГИИ В КАНОНИЧЕСКОМ АНСАМБЛЕ

Покажем теперь, что канонический ансамбль математически эквивалентен микроканоническому ансамблю в том смысле, что, хотя канонический ансамбль содержит системы с любым значением энергии, подавляющее большинство систем будет иметь одинаковую энергию. Для этого вычислим среднеквадратичную флуктуацию энергии в каноническом ансамбле. Средняя энергия выражается формулой

$$U = \langle H \rangle = \frac{\int dp dq H e^{-\beta H}}{\int dp dq e^{-\beta H}}. \quad (8.10)$$

Поэтому

$$\int dp dq [U - H(p, q)] e^{\beta [A(V, T) - H(p, q)]} = 0. \quad (8.11)$$

Дифференцируя обе части равенства по β , находим

$$\frac{\partial U}{\partial \beta} + \int dp dq e^{\beta(A-H)} (U - H) \left(A - H - T \frac{\partial A}{\partial T} \right) = 0. \quad (8.12)$$

Согласно (8.8), это выражение можно переписать в форме

$$\frac{\partial U}{\partial \beta} + \langle (U - H)^2 \rangle = 0. \quad (8.13)$$

Следовательно, среднеквадратичная флуктуация энергии есть

$$\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2 = \langle (U - H)^2 \rangle = - \frac{\partial U}{\partial \beta} = kT^2 \frac{\partial U}{\partial T},$$

или

$$\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2 = kT^2 C_V. \quad (8.14)$$

Для макроскопической системы $\langle H \rangle \sim N$ и $C_V \sim N$. Следовательно, (8.14) есть нормальная флуктуация. При $N \rightarrow \infty$ почти все системы ансамбля имеют энергию $\langle H \rangle$, которая равна внутренней энергии. Поэтому канонический ансамбль эквивалентен микроканоническому ансамблю.

Поучительно вычислить искомые флуктуации и другим путем. Начнем с того, что представим статистическую сумму в следующем виде:

$$\begin{aligned} \frac{1}{N! h^{3N}} \int dp dq e^{-\beta H(p, q)} &= \int_0^{\infty} dE \omega(E) e^{-\beta E} = \\ &= \int_0^{\infty} dE e^{-\beta E + \ln \omega(E)} = \int_0^{\infty} dE e^{\beta [TS(E) - E]}, \end{aligned} \quad (8.15)$$

здесь S — энтропия, определенная в микроканоническом ансамбле. Поскольку как S , так и U пропорциональны числу частиц N , экспонента в последнем интеграле очень велика. Это значит, что при $N \rightarrow \infty$ основной вклад в интеграл дает область вблизи максимума подинтегрального выражения. Максимум подинтегрального выражения имеет место при $E = \bar{E}$, где \bar{E} удовлетворяет условиям

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{E=\bar{E}} = 1, \quad (8.16)$$

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \right)_{E=\bar{E}} < 0. \quad (8.17)$$

Первое условие указывает, что величина \bar{E} равна внутренней энергии U . Далее, заметим, что

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \right)_{E=\bar{E}} = \left(\frac{\partial}{\partial E} \frac{1}{T} \right)_{E=\bar{E}} = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial E} \right)_{E=\bar{E}} = -\frac{1}{T^2 C_V}. \quad (8.18)$$

Таким образом, условие (8.17) удовлетворяется, если $C_V > 0$, что всегда верно для физических систем. Разложим теперь показатель экспоненты в (8.15) около точки $E = \bar{E}$:

$$\begin{aligned} TS(E) - E &= [TS(\bar{E}) - \bar{E}] + \frac{1}{2} (E - \bar{E})^2 T \left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \right)_{E=\bar{E}} + \dots = \\ &= [TS(U) - U] - \frac{1}{T C_V} (E - U)^2 + \dots \end{aligned} \quad (8.19)$$

Следовательно,

$$\int dp dq e^{-\beta H(p, q)} \approx e^{\beta(TS-U)} \int_0^{\infty} dE e^{-(E-U)/kT^2 C_V}. \quad (8.20)$$

Отсюда видно, что в каноническом ансамбле распределение по энергии есть гауссово распределение около значения $E = U$ с шириной, равной

$$\Delta E = \sqrt{kT^2 C_V}. \quad (8.21)$$

Поскольку $U \sim N$ и $C_V \sim N$, величина $(\Delta E/U)$ пренебрежимо мала. При $N \rightarrow \infty$ гауссово распределение переходит в δ -функцию. Наконец, вычислим интеграл (8.20). Он элементарен:

$$\int_0^{\infty} dE e^{-(E-U)/kT^2 C_V} = \int_{-U}^{\infty} dx e^{-x^2/kT^2 C_V} \approx \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-x^2/kT^2 C_V} = \sqrt{\pi kT^2 C_V}.$$

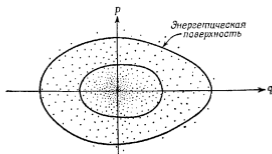
Следовательно,

$$\frac{1}{N! k^{3N}} \int dp dq e^{-\beta H(p, q)} \approx e^{\beta(TS - U)} \sqrt{\pi k T^2 C_V}, \quad (8.22)$$

$$A \approx (U - TS) - \frac{1}{2} kT \ln C_V. \quad (8.23)$$

Последний член пренебрежимо мал при $N \rightarrow \infty$. В этом предельном случае соотношение $A = U - TS$ является точным. Соотношение (8.23) показывает, что энтропия, определенная в каноническом и микроканоническом ансамблях, отличается на члены порядка $\ln N$.

Мы показали, что почти все системы в каноническом ансамбле имеют одну энергию, а именно энергию, равную внутренней энергии



Фиг. 51. Распределение представляющих точек в Γ -пространстве для канонического ансамбля.

системы при данной температуре T . Причину этого нетрудно понять как с математической, так и физической точек зрения.

В каноническом ансамбле системы распределены в Γ -пространстве с плотностью $\rho(p, q) = \exp[-\beta H(p, q)]$, которая представлена на фиг. 51. Плотность точек при удалении от начала координат Γ -пространства падает экспоненциально. Распределение систем по энергиям находится „подсчетом“ точек, расположенных на соответствующих энергетических поверхностях. При удалении от начала энергия увеличивается, но увеличивается также и площадь энергетических поверхностей. Вот почему и возникает пик в распределении по энергиям. Острота этого пика зависит от быстроты роста площади энергетических поверхностей с увеличением энергии E . Для системы N тел эта площадь растет как e^E , где $E \sim N$.

С физической точки зрения микроканонический ансамбль должен быть эквивалентен каноническому ансамблю, в противном случае возникают серьезные сомнения относительно полезности обоих ансамблей. Макроскопическая система всегда обладает свойством экстенсивности,

иначе говоря, любая часть этой системы имеет те же самые термодинамические свойства, что и вся система в целом. Если рассматривать некоторую систему, полностью изолированную от окружающей среды, то ему не менее любая часть этой системы будет находиться в равновесии с остальной частью системы; эта оставшаяся часть служит термостатом, определяющим температуру той части, которой мы интересуемся. Таким образом, вся система должна иметь вполне определенную температуру.

Ранее мы видели, что в микроканоническом ансамбле не имеет значения, стоит ли под знаком логарифма в выражении для энтропии плотность состояний при энергии E , число состояний с энергиями между E и $E + \Delta$ или число всех состояний с энергиями, меньшими E . При любом выборе выражения для энтропии мы приходим к одинаковым термодинамическим свойствам. Теперь мы видим, что термодинамические результаты не зависят от того, зададим мы энергию или температуру системы, так как задание одной из этих величин фиксирует значение другой. Все эти примеры иллюстрируют нечувствительность термодинамических результатов к методам расчета, что обусловлено следующими причинами:

- а) плотность состояний пропорциональна e^E ,
- б) $E \sim N$,
- в) $N \rightarrow \infty$.

От выполнения этих условий и зависит справедливость статистической механики.

§ 3. БОЛЬШОЙ КАНОНИЧЕСКИЙ АНСАМБЛЬ

Хотя канонический и микроканонический ансамбли дают эквивалентные результаты, можно утверждать, что канонический ансамбль в принципе лучше соответствует физической ситуации. На опыте мы никогда не имеем дела с полностью изолированной системой и никогда не измеряем непосредственно полную энергию макроскопической системы. Обычно мы сталкиваемся со случаем, когда задана температура системы — параметр, легко поддающийся контролю во время эксперимента.

С тех же позиций можно высказать сомнение в целесообразности уточнения числа частиц в макроскопической системе, так как это число никогда не точно известно. В экспериментах определяется только среднее число частиц. Таковы основания для введения *большого канонического ансамбля*, в котором системы могут иметь любое число частиц, причем среднее число частиц определяется внешними условиями, в которых находится система. Здесь мы имеем полную аналогию с каноническим ансамблем, где средняя энергия определяется температурой термостата, с которым система находится в контакте.

Γ -пространство большого канонического ансамбля заполняется представляющими точками со всеми каноническими импульсами и координатами систем с числом частиц, равным $0, 1, 2, \dots$. Плотность, описывающая распределение представляющих точек в Γ -пространстве, обозначается символом $\rho(p, q, N)$; это плотность представляющих точек для системы с N частицами и с импульсами и координатами (p, q) . Чтобы найти $\rho(p, q, N)$, рассмотрим канонический ансамбль для системы, состоящей из N частиц, заполняющей объем V и обладающей температурой T , но фиксируем внимание на малой подсистеме объема V_1 , являющейся частью нашей системы. Плотность $\rho(p_1, q_1, N_1)$ пропорциональна вероятности того, что в малом объеме V_1 содержится N_1 частиц с каноническими переменными (p_1, q_1) .

Пусть $N_2 = N - N_1$ и $V_2 = V - V_1$. Примем, что

$$N_2 \gg N_1, \quad V_2 \gg V_1.$$

Если в объеме V_1 имеется N_1 частиц, то в оставшемся объеме V_2 системы должно быть N_2 частиц. Поэтому, пренебрегая молекулярными взаимодействиями через поверхность, разделяющую V_2 и V_1 , получаем

$$\rho(p_1, q_1, N_1) \sim e^{-\beta H(p_1, q_1, N_1)} \int_{V_2} d p_2 d q_2 e^{-\beta H(p_2, q_2, N_2)}, \quad (8.24)$$

где интегрирование распространяется по всем p_2 и только по тем значениям q_2 , которые соответствуют нахождению N_2 частиц все время в объеме V_2 . Гамильтонианы $H(p_1, q_1, N_1)$ и $H(p_2, q_2, N_2)$ имеют одинаковую функциональную форму, но относятся соответственно к N_1 и N_2 частицам. Выберем коэффициент пропорциональности в (8.24) так, чтобы получить

$$\rho(p_1, q_1, N_1) = \frac{N!}{N_1! N_2!} \frac{e^{-\beta H(p_1, q_1, N_1)} \int_{V_2} d p_2 d q_2 e^{-\beta H(p_2, q_2, N_2)}}{\int_V d p d q e^{-\beta H(p, q, N)}}. \quad (8.25)$$

Можно также написать

$$\rho(p_1, q_1, N_1) = \frac{Q_{N_2}(V_2, T)}{Q_N(V, T)} \frac{e^{-\beta H(p_1, q_1, N_1)}}{N_1! h^{3N_1}}, \quad (8.26)$$

где $Q_N(V, T)$ есть статистическая сумма (8.6). Из (8.25) следует, что

$$\sum_{N_1=0}^N \int d p_1 d q_1 \rho(p_1, q_1, N_1) = 1. \quad (8.27)$$

Доказательство этого утверждения читатель может провести в качестве упражнения (см. задачу 8.4).

Используя (8.7), можно написать

$$\frac{Q_{N_2}(V_2, T)}{Q_N(V, T)} = e^{-\beta[A(N_2, V_2, T) - A(N, V, T)]} = e^{-\beta[A(N - N_1, V - V_1, T) - A(N, V, T)]}, \quad (8.28)$$

где $A(N, V, T)$ — свободная энергия Гельмгольца. Поскольку $N \gg N_1$ и $V \gg V_1$, можно использовать приближение

$$A(N - N_1, V - V_1, T) - A(N, V, T) \approx -N_1\mu + V_1P; \quad (8.29)$$

здесь μ и P представляют собой соответственно химический потенциал и давление части системы, внешней по отношению к малому объему V_1 :

$$\mu = \left[\frac{\partial A(N_2, V, T)}{\partial N_2} \right]_{N_2=N}, \quad (8.30)$$

$$P = - \left[\frac{\partial A(N, V_2, T)}{\partial V_2} \right]_{V_2=V}. \quad (8.31)$$

Введем также *активность*, определяемую формулой

$$z = e^{\beta\mu}. \quad (8.32)$$

Подставляя (8.32) и (8.29) в (8.28), а затем подставляя (8.28) в (8.26), получаем

$$\rho(p, q, N) = \frac{z^N}{N! h^{3N}} e^{-\beta PV - \beta H(p, q)}; \quad (8.33)$$

здесь индекс 1, отмечающий рассматриваемый малый объем, опущен, так как мы можем вообще забыть о существовании системы, внешней по отношению к рассматриваемому объему, за исключением того, что она имеет температуру T , давление P и химический потенциал μ . Пусть теперь размеры этой внешней части системы становятся сколь угодно большими. Тогда область изменения N в (8.33) определяется условием

$$0 \leq N < \infty.$$

Термодинамические функции рассматриваемого объема могут быть найдены следующим образом. Прежде всего внутренняя энергия должна быть средним по ансамблю от $H(p, q)$. Далее, температура, давление и химический потенциал должны быть соответственно равны T , P и μ . Чтобы показать это, достаточно лишь вспомнить, что термодинамические соотношения были получены из канонического ансамбля. Доказательство того факта, что в равновесной системе все ее части должны обладать одинаковыми значениями T , P и μ , несложно

и может служить простым упражнением, а это и есть требуемый результат.

Чтобы найти формальный способ получения всех термодинамических функций, определим *большую статистическую сумму* формулой

$$\bar{G}(z, V, T) \equiv \sum_{N=0}^{\infty} z^N Q_N(V, T); \quad (8.34)$$

эта величина в принципе может быть вычислена, если известен гамильтониан. Интегрируя обе части равенства (8.33) по всем (p, q) при заданном числе N , а затем суммируя по N от 0 до ∞ , находим, что

$$\frac{PV}{kT} = \ln \bar{G}(z, V, T). \quad (8.35)$$

Таким образом, большая статистическая сумма непосредственно дает давление как функцию z, V и T . Среднее число частиц N в объеме V , по определению, есть среднее по ансамблю

$$N = \frac{\sum_{N'=0}^{\infty} N' z^{N'} Q_{N'}(V, T)}{\sum_{N'=0}^{\infty} z^{N'} Q_{N'}(V, T)} = z \frac{\partial}{\partial z} \ln \bar{G}(z, V, T). \quad (8.36)$$

Уравнение состояния, которое должно выражать P как функцию N, V и T , мы получаем, исключая z из (8.35) и (8.36).

Все другие термодинамические функции могут быть получены из внутренней энергии

$$U = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \bar{G}(z, V, T). \quad (8.37)$$

После исключения z с помощью соотношения (8.36) внутренняя энергия U становится функцией N, V и T . Тогда можно использовать формулы

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \quad S = \int_0^T dT \frac{C_V}{T}, \quad A = U - TS.$$

Все термодинамические функции могут быть получены и другим путем, а именно из свободной энергии Гельмгольца, которая непосредственно находится по $\ln \bar{G}$ в соответствии с соотношением

$$A = NkT \ln z - kT \ln \bar{G}(z, V, T). \quad (8.38)$$

Здесь вновь необходимо исключить z с помощью (8.36), чтобы получить A как функцию N, V и T . Вывод соотношения (8.38) дается в следующих двух параграфах.

§ 4. ФЛУКТУАЦИИ ПЛОТНОСТИ В БОЛЬШОМ КАНОНИЧЕСКОМ АНСАМБЛЕ

Рассмотрим теперь вопрос об эквивалентности большого канонического ансамбля и канонического ансамбля. Их эквивалентность тривиальна, если почти все системы в большом каноническом ансамбле имеют одно и то же число частиц. Поскольку все системы имеют в точности одинаковый объем, это означает, что флуктуации плотности малы. Найдем вначале те условия, при которых флуктуации плотности действительно малы.

Вероятность того, что система в большом каноническом ансамбле имеет N' частиц, пропорциональна величине

$$W(N') = z^{N'} Q_{N'}(V, T) = e^{\beta \mu N' - \beta A(N', V, T)}, \quad (8.39)$$

где $A(N, V, T)$ есть свободная энергия Гельмгольца, вычисленная с помощью канонического ансамбля для N частиц в объеме V при температуре T . Необходимое и достаточное условие малости флуктуаций плотности в большом каноническом ансамбле состоит в том, что величина $W(N')$ должна быть практически равна нулю всюду, кроме ближайшей окрестности точки $N' = N$; в этой точке она должна иметь резкий максимум. Иными словами, мы требуем существования такого значения N , для которого

$$\left[\frac{\partial A(N', V, T)}{\partial N'} \right]_{N'=N} = \mu, \quad (8.40)$$

$$\gamma \equiv \left[\frac{\partial^2 A(N', V, T)}{\partial N'^2} \right]_{N'=N} > 0. \quad (8.41)$$

Первое из этих условий означает, что наша система должна иметь такой же химический потенциал μ , как и внешняя система. Оно идентично условию (8.36). Чтобы понять смысл второго условия, выразим сначала γ через измеримые величины следующим образом.

Поскольку свободная энергия Гельмгольца — величина экстенсивная, она может быть записана в виде

$$A(N', V, T) = N' a(v'), \quad (8.42)$$

где $v' \equiv V/N'$, а зависимость от температуры подразумевается. Тогда

$$\begin{aligned} \frac{\partial A}{\partial N'} &= a(v') - v' \frac{\partial a(v')}{\partial v'}, \\ \frac{\partial^2 A}{\partial N'^2} &= \frac{1}{N'} v'^2 \frac{\partial^2 a(v')}{\partial v'^2}. \end{aligned} \quad (8.43)$$

С другой стороны, давление в системе есть

$$P(v') = - \frac{\partial a(v')}{\partial v'}.$$

Следовательно,

$$\frac{\partial P(v')}{\partial v'} = - \frac{\partial^2 a(v')}{\partial v'^2}. \quad (8.44)$$

Сравнивая (8.44) с (8.43) и (8.41), находим

$$\gamma \equiv \left(\frac{\partial^2 A}{\partial N'^2} \right)_{N'=N} = - \frac{v^2}{N} \frac{\partial P(v)}{\partial v}, \quad (8.45)$$

где $v \equiv V/N$. Таким образом, условие (8.41) совпадает с требованием

$$\frac{\partial P(v)}{\partial v} < 0. \quad (8.46)$$

В реальных случаях уравнение состояния вещества всегда таково, что $\partial P(v)/\partial v \leq 0$. Следовательно, (8.46) выполняется.

Разложим $W(N')$ около точки N

$$W(N') \approx W(N) e^{-1/2 \beta \gamma (N' - N)^2}. \quad (8.47)$$

Это ведет к гауссову распределению по N' около точки N с шириной, равной

$$\Delta N = \sqrt{\frac{2}{\beta \gamma}} = \sqrt{\frac{2kTN}{v^2 (-\partial P/\partial v)}}. \quad (8.48)$$

Таким образом, $\Delta N/N \rightarrow 0$ при $N \rightarrow \infty$, если выполняется условие (8.46).

Можно также непосредственно вычислить среднеквадратичную флуктуацию N' , что дает

$$\frac{\sum_{N'=0}^{\infty} (N' - N)^2 W(N')}{\sum_{N'=0}^{\infty} W(N')} = \frac{kTN}{v^2 (-\partial P/\partial v)}. \quad (8.49)$$

Мы видели, что при $(\partial P/\partial v) < 0$ почти все системы в большом каноническом ансамбле имеют одно и то же число частиц N . В этом случае большой канонический ансамбль тривиально эквивалентен каноническому ансамблю для N частиц. При этом должно выполняться соотношение

$$\mathcal{G}(z, V, T) \approx z^N Q_N(V, T), \quad (8.50)$$

или

$$\begin{aligned} -\beta A(N, V, T) &= \ln \mathcal{G}(z, V, T) - N \ln z, \\ N &= z \frac{\partial}{\partial z} \ln \mathcal{G}(z, V, T). \end{aligned} \quad (8.51)$$

Исключая z из двух соотношений (8.51), получаем свободную энергию Гельмгольца, из которой могут быть найдены все термодинамические функции. В частности, мы вновь приходим к уравнению состояния

в форме (8.35), если воспользуемся формулой $P = -\partial A/\partial V$, полученной на основе канонического ансамбля. Остается еще вопрос, всегда ли существует такое значение z , что второе соотношение (8.51) дает любое желаемое значение N ? Отложим этот вопрос до следующего параграфа, где получим положительный ответ.

Поскольку мы вывели большой канонический ансамбль из канонического ансамбля, сосредоточив свое внимание на некотором объеме внутри всей системы, большой канонический ансамбль не может содержать информации больше, чем канонический ансамбль. Большой канонический ансамбль, однако, более удобен при рассмотрении флуктуаций плотности. Эти флуктуации ведут к физически наблюдаемым явлениям, например флуктуационному рассеянию света. Формула (8.49) показывает, что вблизи критической точки газа, где $\partial P/\partial v = 0$, флуктуации плотности становятся аномально большими. Это проявляется на опыте в явлении критической опалесценции.

§ 5. ЭКВИВАЛЕНТНОСТЬ КАНОНИЧЕСКОГО АНСАМБЛЯ И БОЛЬШОГО КАНОНИЧЕСКОГО АНСАМБЛЯ

Чтобы завершить исследование эквивалентности канонического и большого канонического ансамблей, необходимо рассмотреть значения v , для которых $\partial P/\partial v = 0$. Будет показано, что в этом случае функция $W(N)$, определяемая соотношением (8.39), уже не имеет острого максимума; тем не менее уравнение состояния, полученное на основе большого канонического ансамбля, все еще согласуется с тем, которое получается в случае канонического ансамбля. В этом смысле два указанных ансамбля всегда эквивалентны.

Физически значения v , для которых $\partial P/\partial v = 0$, соответствуют переходной области при фазовом переходе первого рода. Согласно (8.49), мы ожидаем, что в этой области флуктуации плотности в данном объеме системы будут большими. Физически это также очевидно, так как в переходной области система состоит из двух или более фаз, имеющих *различную* плотность. Следовательно, число частиц в любом данном объеме может изменяться в широких пределах и зависит от относительного содержания в нем различных фаз. В критической точке системы газ — жидкость флуктуации плотности также должны быть большими, так как в этой точке по всей системе молекулы спонтанно образуют большие связанные группы, которые затем распадаются. Ясно, что в этих условиях большой канонический ансамбль должен по-прежнему приводить к термодинамическим соотношениям, согласующимся с теми, которые дает канонический ансамбль. В противном случае справедливость рассмотрения системы на основе этих ансамблей ставится под сомнение, ибо эксперимент говорит нам, что термодинамическая информация будет той же самой независимо от того, рассматриваем ли мы всю систему или только часть ее.

Математически вопрос состоит в следующем. Предположим, что величина $Q_N(V, T)$ известна и нам надо вычислить

$$\bar{Q}(z, V, T) \equiv \sum_{N'=0}^{\infty} z^{N'} Q_{N'}(V, T) \quad (8.52)$$

при заданных значениях z , V и T . Тогда нас интересует:

а) справедливо ли для данного значения z и некоторого значения N соотношение

$$\bar{Q}(z, V, T) \approx z^N Q_N(V, T); \quad (8.53)$$

б) всегда ли существует такое значение z , при котором N имеет данное положительное значение?

Ответы, конечно, отрицательны, если $Q_N(V, T)$ — *любая* функция N, V, T . Однако нас интересуют ответы только для тех случаев, когда $Q_N(V, T)$ является статистической суммой некоторой физической системы. Поэтому сначала надо сделать определенные предположения относительно функции $Q_N(V, T)$.

Чтобы включить в наше рассмотрение существенные особенности физической системы и в то же время сохранить математическую простоту, предположим, что мы имеем дело с системой, удовлетворяющей следующим условиям:

а. Взаимодействие молекул описывается потенциалом, включающим отталкивание, соответствующее твердым сферам конечного диаметра, плюс конечный потенциал конечного радиуса действия.

б. Свободная энергия Гельмгольца имеет вид

$$A(N, V) \equiv -\frac{1}{\beta} \ln Q_N(V) = -\frac{V}{\beta} f(v). \quad (8.54)$$

где $v \equiv V/N$, $\beta = 1/kT$, а функция $f(v)$ конечна. Температура в дальнейших рассуждениях будет предполагаться фиксированной и явно выписываться без необходимости не будет. Функция $f(v)$ связана с давлением $P(v)$, вычисленным в каноническом ансамбле, следующим соотношением:

$$f(v) = \frac{1}{v} \int_{v_0}^v dv' \beta P(v'), \quad (8.55)$$

где интегрирование проводится вдоль одной из изотерм, а v_0 — произвольная постоянная, соответствующая произвольной аддитивной постоянной в свободной энергии Гельмгольца.

в. Пусть функция $f(v)$ такова, что

$$\frac{\partial P}{\partial v} \leq 0. \quad (8.56)$$

Отсюда непосредственно следует

$$\frac{\partial^2 f(v)}{\partial (1/v)^2} \leq 0. \quad (8.57)$$

Используя эти предположения, большую статистическую сумму можно записать в форме

$$\hat{G}(z, V) = \sum_{N=0}^{\infty} \exp \left[V \varphi \left(\frac{V}{N}, z \right) \right], \quad (8.58)$$

где z — произвольное фиксированное число, а

$$\varphi(v, z) \equiv f(v) + \frac{1}{v} \ln z. \quad (8.59)$$

Подставляя (8.55), получаем

$$\varphi(v, z) = \frac{1}{v} \ln z + \frac{1}{v} \int_{v_0}^v dv' \beta P(v'). \quad (8.60)$$

Согласно (8.57), имеем $[\partial^2 \varphi / \partial (1/v)^2] \leq 0$, или

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial v^2} + \frac{2}{v} \frac{\partial \varphi}{\partial v} \leq 0. \quad (8.61)$$

Вычислим теперь большую статистическую сумму. При фиксированном объеме V статистическая сумма $Q_N(V)$ обращается в нуль, когда

$$N > N_0(V),$$

где $N_0(V)$ есть максимальное число частиц, которые могут поместиться в объеме V ; при этом выполняется, конечно, условие, что две частицы не могут сблизиться на расстояние, меньшее диаметра твердой сферы в определении потенциала взаимодействия между частицами. Следовательно, $\hat{G}(z, V)$ есть полином степени $N_0(V)$. Очевидно, что для больших V

$$N_0(V) = aV, \quad (8.62)$$

где a — постоянная. Пусть наибольшее из значений членов этого полинома есть $\exp[V\varphi_0(z)]$, где

$$\varphi_0(z) = \text{Max} \left[\varphi \left(\frac{V}{N}, z \right) \right] \quad (N=0, 1, 2, \dots). \quad (8.63)$$

Тогда справедливо следующее неравенство:

$$e^{V\varphi_0(z)} \leq \hat{G}(z, v) \leq N_0(V) e^{V\varphi_0(z)}.$$

Используя (8.62), находим

$$e^{V\varphi_0(z)} \leq \bar{G}(z, V) \leq aV e^{V\varphi_0(z)},$$

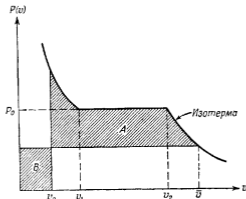
или

$$\varphi_0(z) \leq \frac{1}{V} \ln \bar{G}(z, V) \leq \varphi_0(z) + \frac{\ln(aV)}{V}. \quad (8.64)$$

Поэтому

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \ln \bar{G}(z, V) = \varphi_0(z). \quad (8.65)$$

Отсюда следует, что соотношение (8.50) справедливо.



Фиг. 52. Типичная изотерма вещества в переходной области в случае фазового перехода первого рода.

Пусть \bar{v} есть значение v , при котором функция $\varphi(v, z)$ принимает свое наибольшее возможное значение. Так как функция $\varphi(v, z)$ дифференцируема, \bar{v} определяется условиями

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial v} \right)_{v=\bar{v}} = 0, \quad (8.66)$$

$$\left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial v^2} \right)_{v=\bar{v}} \leq 0. \quad (8.67)$$

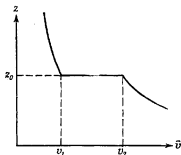
В силу (8.61) второе условие следует из первого. Поэтому \bar{v} определяется только соотношением (8.66). С помощью (8.59) и (8.55) можно переписать его в форме

$$\int_{v_0}^{\bar{v}} d v' P(v') - \bar{v} P(\bar{v}) = -kT \ln z,$$

или

$$\left[\int_{v_0}^{\bar{v}} d v' P(v') - (\bar{v} - v_0) P(\bar{v}) \right] - v_0 P(\bar{v}) = -kT \ln z. \quad (8.68)$$

Геометрически это условие представлено на фиг. 52. Значение \bar{v} таково, что разность площадей области A и области B численно равна $-kT \ln z$. Результат показан на фиг. 53. Мы видим, что каждому значению \bar{v} , превышающему объем при плотной упаковке,

Фиг. 53. Величина z как функция \bar{v} .

соответствует одно значение z . Таким образом, мы получаем положительный ответ на вопрос „б“.

Всем значениям \bar{v} , лежащим в интервале $v_1 \leq \bar{v} \leq v_2$, соответствует определенное значение z . Это значение, обозначаемое через z_0 , дается формулой

$$\ln z_0 = \beta v_1 P(v_1) - \int_{v_0}^{v_1} d v' \beta P(v'). \quad (8.69)$$

§ 6. СВОЙСТВА ФУНКЦИИ $W(N)$

Соотношение (8.39) определяет величину $W(N)$, выражающую (ненормированную) вероятность того, что система в большом каноническом ансамбле содержит N частиц. Сравнивая (8.39) и (8.58), видим, что

$$W(N) = e^{V \varphi(V/N, z)}. \quad (8.70)$$

Поэтому представляет интерес исследовать функцию $\varphi(v, z)$ более детально. Предположим, что $P(v)$ имеет вид, представленный на $P-v$ диаграмме на фиг. 52. Для значений v , лежащих в области

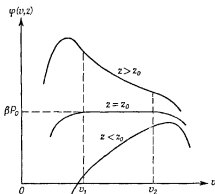
$v_1 \leq v \leq v_2$, P имеет постоянную величину P_0 . В этой области значений v имеем соотношение

$$\varphi(v, z) = \frac{1}{v} \left[\ln z + \int_{v_0}^{v_1} dv' \beta P(v') - \beta P_0 v_1 \right] + \beta P_0,$$

которое можно также записать в виде

$$\varphi(v, z) = \frac{1}{v} \ln \left(\frac{z}{z_0} \right) + \beta P_0 \quad (v_1 \leq v \leq v_2), \quad (8.71)$$

где z_0 определяется соотношением (8.69). Можно сразу же качественно представить себе семейство кривых, описываемых функцией $\varphi(v, z)$ в интервале $v_1 \leq v \leq v_2$ при разных значениях z . Результат показан на фиг. 54.



Фиг. 54. Качественная форма кривых $\varphi(v, z)$ для физической системы.

Чтобы выяснить поведение функции $\varphi(v, z)$ вне указанного интервала, используем следующие данные.

а. Производная $\partial\varphi/\partial v$ всюду непрерывна. Это следует из (8.60).

б. Из условия $\partial\varphi/\partial v = 0$ следует, что $\partial^2\varphi/\partial v^2 \leq 0$. Иначе говоря, функция φ не может иметь минимума по v . Это следует из (8.61).

в. При $z \neq z_0$ функция φ имеет один и только один максимум. Это следует из свойства „б“. На основе этих данных получаем кривые, представленные на фиг. 54.

Зная свойства $\varphi(v, z)$, мы можем сразу же определить поведение функции $\mathcal{W}(N)$. Оно иллюстрируется рядом графиков на фиг. 55. При $z \neq z_0$ функция $\mathcal{W}(N)$ имеет одиночный острый пик при некотором значении N . Этот пик становится бесконечно острым при $V \rightarrow \infty$.

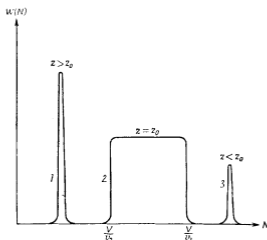
Для $z = z_0$ все значения N в интервале

$$\frac{1}{v_1} \leq \frac{N}{V} \leq \frac{1}{v_2} \quad (8.72)$$

имеют равную вероятность. Число значений N , лежащих в интервале (8.72), есть

$$\left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2}\right)V. \quad (8.73)$$

Эта ситуация соответствует большим флуктуациям плотности в переходной области и с физической точки зрения может быть описана



Фиг. 55. Функция $W(N)$ для трех различных значений активности (т. е. для трех различных плотностей).

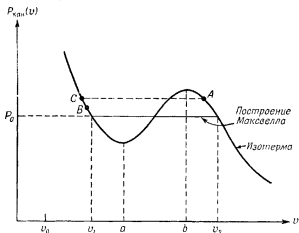
Кривые 1 и 3 соответствуют системе в одной чистой фазе. Кривая 2 соответствует системе, претерпевающей фазовый переход первого рода.

следующим образом. Когда некоторое число частиц из одной фазы переходит в другую, давление не меняется. Но при этом полное число частиц в данном объеме изменяется, так как плотности двух фаз в общем случае различны. Пусть мы начинаем со случая, когда вся система находится в одной фазе, и передаем частицы одну за другой во вторую фазу, пока вся система не окажется полностью во второй фазе. Число операций переноса частиц пропорционально V . Каждый перенос соответствует члену в большой статистической сумме, и все эти члены имеют одну величину.

§ 7. ФИЗИЧЕСКИЙ СМЫСЛ ПОСТРОЕНИЯ МАКСВЕЛЛА

Мы показали, что если давление P , вычисленное в каноническом ансамбле, удовлетворяет условию $\partial P/\partial v \leq 0$, то давление, вычисленное в большом каноническом ансамбле, также равно P . Мы покажем, что обратное также справедливо. При этом получаем следующее утверждение:

а. Давление P , вычисленное в каноническом ансамбле, согласуется с давлением, вычисленным в большом каноническом ансамбле, в том и только в том случае, когда $\partial P/\partial v \leq 0$.



Фиг. 56. Изотерма, у которой $\partial P_{\text{кан}}/\partial v > 0$ для значений v , лежащих в области $a < v < b$.

Далее будет показано, что справедливо также следующее положение.

б. Если для некоторого значения v имеем $\partial P/\partial v > 0$, то давление в большом каноническом ансамбле получается из функции P при помощи построения Максвелла.

Предположим, что давление, вычисленное в каноническом ансамбле, задано; обозначим его символом $P_{\text{кан}}(v)$. Примем, что при некоторой температуре кривая $P_{\text{кан}}(v)$ на $P-v$ -диаграмме имеет вид, показанный на фиг. 56.

Статистическая сумма для рассматриваемой системы равна

$$Q_N(V) = e^{VF(v)}, \quad (8.74)$$

где

$$F(v) = \frac{1}{v} \int_{v_0}^v dv' \beta P_{\text{кан}}(v'). \quad (8.75)$$

Нетрудно видеть, что

$$\beta P_{\text{кан}}(v) = F(v) + v \frac{\partial F(v)}{\partial v}. \quad (8.76)$$

Пусть

$$\Phi(v, z) \equiv F(v) + \frac{1}{v} \ln z. \quad (8.77)$$

Легко проверить, что

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial v^2} + \frac{2}{v} \frac{\partial \Phi}{\partial v} = \frac{\beta}{v} \frac{\partial P_{\text{кан}}}{\partial v} \begin{cases} > 0 & (a < v < b), \\ \leq 0 & (\text{в других случаях}). \end{cases} \quad (8.78)$$

Чтобы вычислить большую статистическую сумму, заметим, что вывод соотношения (8.65) не зависит от знака $\partial P/\partial v$. Следовательно, по аналогии с (8.65) имеем для данного случая

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \ln \bar{G}(z, V) = \Phi(\bar{v}, z), \quad (8.79)$$

где

$$\Phi(\bar{v}, z) = \text{Max} [\Phi(v, z)]. \quad (8.80)$$

Это соотношение определяет \bar{v} как функцию z , и наоборот. Давление, вычисленное в большом каноническом ансамбле и обозначаемое $P_{\text{больш}}(\bar{v})$, дается равенством

$$\beta P_{\text{больш}}(\bar{v}) = \Phi(\bar{v}, z). \quad (8.81)$$

Из (8.77) и (8.75) видим, что и Φ , и $\partial \Phi/\partial v$ являются непрерывными функциями v . Поэтому (8.80) эквивалентно условиям

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial v} \right)_{v=\bar{v}} &= 0, \\ \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial v^2} \right)_{v=\bar{v}} &\leq 0 \end{aligned} \quad (8.82)$$

со следующим дополнительным правилом: если условиям (8.82) удовлетворяет более одного значения \bar{v} , надо брать то значение, которое дает наибольшее значение $\Phi(\bar{v}, z)$.

Первое условие (8.82) совпадает с условием

$$\left(v^2 \frac{\partial F}{\partial v} \right)_{v=\bar{v}} = \ln z. \quad (8.83)$$

Подставляя это равенство в (8.76), получаем

$$\beta P_{\text{кан}}(\bar{v}) = F(\bar{v}) + \frac{1}{\bar{v}} \ln z = \Phi(\bar{v}, z). \quad (8.84)$$

Сравнивая это соотношение с (8.81), находим

$$P_{\text{кан}}(\bar{v}) = P_{\text{больш}}(\bar{v}). \quad (8.85)$$

Таким образом, если существует значение \bar{v} , удовлетворяющее условиям (8.82), тогда при этом удельном объеме значения давления, вычисленные в каноническом ансамбле и в большом каноническом ансамбле, совпадают. Остается исследовать возможные значения \bar{v} .

Очевидно, что \bar{v} никогда не может оказаться между значениями a и b , показанными на фиг. 56, потому что, как это видно из (8.78), в этой области равенство $\partial\Phi/\partial v = 0$ приводит к условию $\partial^2\Phi/\partial v^2 > 0$, которое находится в противоречии с (8.82). Наоборот, вне этой области из условия $\partial\Phi/\partial v = 0$ следует, что $\partial^2\Phi/\partial v^2 \leq 0$. Таким образом, величина \bar{v} определяется только первым условием (8.82). С помощью (8.75) можно записать это условие в форме

$$\int_{v_0}^{\bar{v}} d v' P_{\text{кан}}(v') - \bar{v} P_{\text{кан}}(\bar{v}) = -kT \ln z. \quad (8.86)$$

Существует значение z , обозначаемое через z_0 , при котором (8.86) имеет два корня v_1 и v_2 , причем $\Phi(v_1, z) = \Phi(v_2, z)$. Это имеет место в том случае, когда выполняются условия

$$\begin{aligned} -kT \ln z_0 &= \int_{v_0}^{v_1} d v' P_{\text{кан}}(v') - v_1 P_{\text{кан}}(v_1) = \int_{v_0}^{v_2} d v' P_{\text{кан}}(v') - v_2 P_{\text{кан}}(v_2), \\ \Phi(v_1, z_0) &= \Phi(v_2, z_0). \end{aligned} \quad (8.87)$$

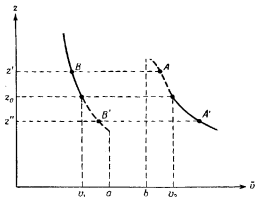
В силу соотношения (8.84) второе условие эквивалентно условию $P_{\text{кан}}(v_1) = P_{\text{кан}}(v_2)$. Комбинируя эти условия, получаем

$$\int_{v_1}^{v_2} d v' P_{\text{кан}}(v') = (v_2 - v_1) P_{\text{кан}}(v_1); \quad (8.88)$$

мы видим, что v_1 и v_2 являются конечными точками в построении Максвелла для $P_{\text{кан}}$, представленного на фиг. 56.

В общем случае можно найти z как функцию \bar{v} , решая уравнение (8.86) графически, аналогично тому, как это было сделано выше при рассмотрении соотношения (8.68). Качественно результат представлен на фиг. 57. Как объяснено выше, интервал $a < \bar{v} < b$ следует исключить. По самому смыслу построения Максвелла участки кривой вне интервала $v_1 \leq \bar{v} \leq v_2$, показанные сплошными линиями на фиг. 57, совпадают с соответствующими участками на фиг. 53. Нам остается обсудить только пунктирные участки кривых.

Рассмотрим точки A и B на фиг. 57. Пусть им соответствуют объемы v_A и v_B и общее значение z , равное z' . Обе эти точки являются решениями уравнения (8.86); это означает, что функция $\Phi(v, z')$ имеет два максимума, расположенные соответственно при $v = v_A$ и $v = v_B$. Эти максимумы не могут иметь одинаковой



Фиг. 57. Величина z как функция \bar{v} .

величины, так как это означало бы, что v_A и v_B равны соответственно v_2 и v_1 , а это не так. Чтобы определить, какой из максимумов больше, заметим, что в силу (8.75), (8.84), а также того обстоятельства, что обеим точкам соответствует одно и то же значение z' , имеем

$$\int_{v_B}^{v_A} dv' P_{\text{кан}}(v') = v_A P_{\text{кан}}(v_A) - v_B P_{\text{кан}}(v_B). \quad (8.89)$$

Предположим, что $P_{\text{кан}}(v_B) < P_{\text{кан}}(v_A)$. Рассмотрим точку C , указанную на фиг. 56. Из самой фиг. 56 находим

$$\int_{v_C}^{v_A} dv' P_{\text{кан}}(v') < (v_A - v_C) P_{\text{кан}}(v_A).$$

Вычитая из этого неравенства (8.89), получаем

$$\int_{v_C}^{v_B} dv' P_{\text{кан}}(v') < v_B P_{\text{кан}}(v_B) - v_C P_{\text{кан}}(v_A).$$

что, согласно первоначальному предположению, означает

$$\int_{v_C}^{v_B} d v' P_{\text{кан}}(v') < (v_B - v_C) P_{\text{кан}}(v_B).$$

Как видно из фиг. 56, такое неравенство невозможно. Следовательно, $P_{\text{кан}}(v_B) > P_{\text{кан}}(v_A)$. Но в соответствии с (8.84) это означает, что

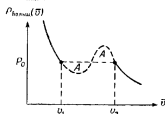
$$\Phi(v_B, z') > \Phi(v_A, z').$$

Аналогичным образом можно показать, что для точек A' и B' на фиг. 57

$$\Phi(v_{A'}, z'') > \Phi(v_{B'}, z'').$$

Следовательно, пунктирные участки кривых на фиг. 53 должны быть отброшены.

На фиг. 58 сплошная кривая изображает $P_{\text{больш}}(\bar{v})$. Кривая совпадает с кривой для $P_{\text{кан}}(\bar{v})$, за исключением участка между v_1 и v_2 ;



Фиг. 58. Давление в большом каноническом ансамбле (сплошные линии).

этот участок кривой вообще отсутствует, так как не существует значений z , которые соответствовали бы значениям \bar{v} , лежащим в этом интервале. Другими словами, в большом каноническом ансамбле система не может иметь объема, лежащего в этом интервале. Можно, однако, провести горизонтальную линию, соответствующую давлению P_0 . При этом мы исходим из обычных соображений, а именно считаем, что, поскольку системы в точках v_1 и v_2 имеют одинаковые температуру, давление и химический потенциал, эти системы могут сосуществовать в любом отношении.

Из опыта известно, что для физических систем всегда $\partial P / \partial v \leq 0$. Таким образом, ситуация, обсуждавшаяся в этом параграфе, по-видимому, никогда не реализуется. Однако величина $P_{\text{кан}}$ является результатом вычислений. Поэтому вопрос о том, выполняется ли условие $\partial P_{\text{кан}} / \partial v \leq 0$, является чисто математическим и не имеет отношения к результатам эксперимента. В гл. 15 будет показано, что если мы

произведем точное вычисление величины $P_{\text{кин}}$ на основе некоторого реалистического потенциала взаимодействия, то условие $\partial P_{\text{кин}}/\partial v \leq 0$ действительно имеет место. Это утверждение известно под названием теоремы ван Хоа; согласно этой теореме, в принципе никогда нет необходимости прибегать к искусственному построению Максвелла. Однако точные вычисления могут быть проведены до конца лишь в очень редких случаях (а в практических физических задачах — вообще никогда). В результате же приближенных вычислений мы можем получить, что $\partial P_{\text{кин}}/\partial v > 0$. В этом случае, если то же приближенное вычисление должно быть проведено в большом каноническом ансамбле, результат находится просто путем построения Максвелла.

Задачи

8.1. а. Получить давление классического идеального газа как функцию N , V и T при помощи вычисления статистической суммы.

б. Получить ту же величину, вычисляя большую статистическую сумму.

8.2. Рассмотрим классическую систему N не взаимодействующих двухатомных молекул, заключенных в ящик объемом V при температуре T . Гамильтониан *отдельной* молекулы выберем в виде

$$H(p_1, p_2, r_1, r_2) = \frac{1}{2m} (p_1^2 + p_2^2) + \frac{1}{2} K |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^2,$$

где p_1, p_2, r_1, r_2 — соответственно импульсы и координаты двух атомов, составляющих молекулу. Найти

а) свободную энергию Гельмгольца этой системы;

б) теплоемкость при постоянном объеме;

в) среднеквадратичный молекулярный диаметр $\langle |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^2 \rangle$.

8.3. Решить предшествующую задачу, применяя гамильтониан

$$H(p_1, p_2, r_1, r_2) = \frac{1}{2m} (p_1^2 + p_2^2) + \varepsilon |\mathbf{r}_{12} - r_0|,$$

где ε и r_0 — заданные положительные постоянные, а $r_{12} \equiv |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$.

Ответ.

$$\frac{C_V}{Nk} = 6 - \frac{x^2 [2(x^2 - 2) - x(x - 4)e^{-x} + e^{-2x}]}{(x^2 + 2 - e^{-x})^2} \quad \left(x \equiv \frac{\varepsilon r_0}{kT} \right).$$

8.4. Доказать соотношение (8.27), пользуясь приведенными ниже указаниями.

а. Следует исходить из соотношения (8.25) и воспользоваться тем обстоятельством, что в том случае, когда взаимодействием через поверхность можно пренебречь,

$$H(p_1, q_1, N_1) + H(p_2, q_2, N_2) = H(p, q, N).$$

б. Пусть $N_1 + N_2 = N$; тогда

$$\sum_{N_1=0}^N \frac{N!}{N_1! N_2!} \int_{V_1} dq_1 \int_{V_2} dq_2 = \sum_{N_1=0}^N \frac{N!}{N_1! N_2!} (V_1)^{N_1} (V_2)^{N_2} = (V_1 + V_2)^N = V^N.$$

8.5. Исходя из соотношений (8.38) и (8.36), именно

$$A = NkT \ln z - kT \ln \hat{G}(z, V, T),$$

$$N = z \frac{\partial}{\partial z} \ln \hat{G}(z, V, T),$$

показать, что

$$\left(\frac{\partial A}{\partial N} \right)_{V, T} = kT \ln z = \mu \quad (\text{химический потенциал}).$$

8.6. а. Показать, что в большом каноническом ансамбле среднеквадратичная флуктуация числа частиц может быть представлена в форме

$$\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = z \frac{\partial}{\partial z} z \frac{\partial}{\partial z} \ln \hat{G}(z, V, T).$$

б. Показать, что приведенное выражение совпадает с (8.49), используя сначала то обстоятельство, что правая часть равна $[\partial(\ln z)/\partial N]^{-1}$, а затем обращаясь к результату задачи 8.5.

8.7. Доказать *теорему ван Левена*: в классической физике не существует явления диамагнетизма.

Указания. а. Если $H(p_1, \dots, p_N; q_1, \dots, q_N)$ — гамильтониан системы заряженных частиц в отсутствие внешнего магнитного поля, то $H(p_1, \dots, p_N; q_1, \dots, q_N; A_1, \dots, A_N)$ есть гамильтониан той же системы во внешнем магнитном поле $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$, где A_i есть значение потенциала \mathbf{A} в точке q_i .

б. Индуцированная намагниченность системы вдоль направления \mathbf{B} дается формулой

$$M = \left\langle - \frac{\partial H}{\partial B} \right\rangle = kT \frac{\partial}{\partial B} \ln Q_N,$$

где H — гамильтониан в присутствии поля \mathbf{B} , $B = |\mathbf{B}|$, а Q_N есть статистическая сумма системы в присутствии \mathbf{B} .

8.8. *Теория парамагнетизма Ланжевена*. Рассмотрим систему N атомов, каждый из которых имеет собственный магнитный момент величиной μ . Гамильтониан в присутствии внешнего магнитного поля \mathbf{B} есть

$$H(p, q) = \mu B \sum_{i=1}^N \cos \alpha_i,$$

где $H(p, q)$ — гамильтониан системы в отсутствие внешнего магнитного поля, а α_i — угол между \mathbf{B} и магнитным моментом i -го атома. Показать, что

а) индуцированный магнитный момент системы есть

$$M = N\mu \left(\operatorname{cth} \theta - \frac{1}{\theta} \right), \quad \left(\theta = \frac{\mu B}{kT} \right);$$

б) магнитная восприимчивость на атом равна

$$\chi = \frac{\mu^2}{kT} \left(\frac{1}{\theta^2} - \operatorname{csch}^2 \theta \right);$$

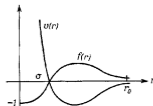
в) при высоких температурах χ удовлетворяет закону Кюри, а именно $\chi \sim T^{-1}$. Найти коэффициент пропорциональности, который называется постоянной Кюри.

8.9. *Идеальный газ.* Рассмотрим систему N молекул ($N \rightarrow \infty$), содержащуюся в ящике объемом V ($V \rightarrow \infty$). Гамильтониан системы есть

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i < j} v_{ij},$$

$$v_{ij} = v(|r_i - r_j|),$$

где p_i и r_i обозначают соответственно импульс и координату i -й молекулы.



Ф и г. 59. К задаче 8.9.

Потенциал взаимодействия $v(r)$ между молекулами имеет форму, качественно показанную на фиг. 59. Пусть

$$f_{ij} = f(|r_i - r_j|),$$

$$f(r) = e^{-\beta v(r)} - 1.$$

Ход кривой $f(r)$ также представлен на фиг. 59.

а. Показать, что уравнение состояния системы имеет вид

$$\frac{Pv}{kT} = 1 + v \frac{\partial Z(v, T)}{\partial v},$$

где $v = V/N$ и

$$Z(v, T) = \frac{1}{N} \ln \left[\frac{1}{V^N} \int d^3r_1 \dots d^3r_N \prod_{i < j} (1 + f_{ij}) \right].$$

б. Разлагая произведение $\prod (1 + f_{ij})$; показать, что

$$Z(v, T) = \frac{1}{N} \ln \left[\frac{1}{V^N} \int d^3r_1 \dots d^3r_N \left(1 + \sum_{i < j} f_{ij} + \dots \right) \right] =$$

$$= \ln \left[1 + \frac{N}{2v^2} \int d^3r f(r) + \dots \right]^{1/N}.$$

в. Показать, что при малых плотностях, т. е. при

$$\frac{r_0^3}{v} \ll 1,$$

в хорошем приближении можно сохранить только первые два члена в ряде, входящем в выражение для $Z(v, T)$. Следовательно, уравнение состояния приближенно дается формулой

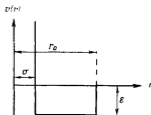
$$\frac{Pv}{kT} \approx 1 - \frac{1}{2v} \int_0^{\infty} dr 4\pi r^2 f(r).$$

Коэффициент при $1/v$ называется *вторым вириальным коэффициентом*.

Замечания. 1) Сохранение только двух членов в ряде, входящем в $Z(v, T)$, дает хорошее приближение благодаря тому, что $Z(v, T)$ есть логарифм ряда в степени $1/N$. Это приближение, безусловно, непригодно для самого ряда.

2) Если сохранить все члены разложения $\prod (1 + f_{ij})$, то получится последовательное разложение Pv/kT по степеням $1/v$. Такое разложение называется *вириальным разложением*.

3) Полное вириальное разложение трудно получить методом, описанным в этой задаче. Оно получено в гл. 14 на основе большого канонического ансамбля [см. (14.27) и (14.30)].



Фиг. 60. К задаче 8.11.

8.10. Уравнение состояния ван дер Ваальса.

а. Показать, что при малых плотностях уравнение состояния ван дер Ваальса (2.28) принимает вид

$$\frac{Pv}{kT} \approx 1 + \frac{1}{v} \left(b - \frac{a}{kT} \right).$$

б. Показать, что уравнение состояния идеального газа, рассмотренного в задаче 8.9, совпадает с уравнением, приведенным в п. а, причем

$$b = \frac{2\pi}{3} \sigma^3,$$

$$a = -2\pi kT \int_{\sigma}^{\infty} dr r^2 (1 - e^{-\beta v(r)}).$$

8.11. Уравнение состояния для газа N_2 при малых плотностях может быть записано в виде

$$\frac{PV}{NkT} = 1 + a_2(T) \frac{N}{V}.$$

Второй вириальный коэффициент $a_2(T)$ был измерен как функция температуры; результаты представлены в приведенной ниже таблице.

| Температура, °К | $a_2(T)$, °К/атм |
|-----------------|-----------------------|
| 100 | -1,80 |
| 200 | $-4,26 \cdot 10^{-1}$ |
| 300 | $-5,49 \cdot 10^{-2}$ |
| 400 | $1,12 \cdot 10^{-1}$ |
| 500 | $2,05 \cdot 10^{-1}$ |

Пусть потенциал $v(r)$ взаимодействия молекул N_2 имеет форму, показанную на фиг. 60. Исходя из приведенных данных, определить наилучший выбор постоянных σ , r_0 и ϵ .

КВАНТОВАЯ СТАТИСТИЧЕСКАЯ МЕХАНИКА

§ 1. ПОСТУЛАТЫ КВАНТОВОЙ СТАТИСТИЧЕСКОЙ МЕХАНИКИ

Все системы в природе подчиняются квантовомеханическим законам. В квантовой механике всякой наблюдаемой величине в системе сопоставляется эрмитов оператор, который действует в гильбертовом пространстве. Состояние системы описывается вектором $|\Psi\rangle$ в том же гильбертовом пространстве. Если $|q\rangle$ — собственный вектор операторов положения всех частиц системы, то $\langle q|\Psi\rangle \equiv \Psi(q)$ есть волновая функция системы в состоянии $|\Psi\rangle$. Волновая функция дает полное описание состояния.

В любой момент времени волновая функция Ψ полностью изолированной системы может быть представлена как линейная суперпозиция полной ортонормированной системы (или набора) стационарных волновых функций $\{\Phi_n\}$:

$$\Psi = \sum_n c_n \Phi_n, \quad (9.1)$$

где c_n — комплексные числа, в общем случае зависящие от времени. Индекс n обозначает набор квантовых чисел, которые являются собственными значениями некоторых выбранных динамических операторов системы. Квадрат модуля $|c_n|^2$ дает вероятность того, что измерение, проведенное над системой, обнаружит, что система обладает квантовыми числами n .

В статистической механике мы всегда имеем дело с системами, находящимися во взаимодействии с внешней средой. Полностью изолированной системой можно считать при этом нашу систему плюс все внешние системы. Волновая функция Ψ этой полной системы будет зависеть как от координат рассматриваемой нами системы, так и от координат внешнего мира. Если $\{\Phi_n\}$ обозначает полный набор ортонормированных стационарных волновых функций системы, то функцию Ψ формально можно представить в виде (9.1), но коэффициент c_n следует интерпретировать как волновую функцию внешней среды. Он зависит от совокупности координат внешних систем, а также от времени.

Пусть \hat{b} есть некоторый оператор, соответствующий наблюдаемой величине для данной системы. Согласно правилам квантовой механики, средний результат большого числа измерений этой наблюдаемой

величины в каждый момент времени дается математическим ожиданием

$$\frac{(\Psi, \hat{G}\Psi)}{(\Psi, \Psi)} = \frac{\sum_n \sum_m (c_n, c_m) (\Phi_n, \hat{G}\Phi_m)}{\sum_n (c_n, c_n)}, \quad (9.2)$$

где (c_n, c_m) есть скалярное произведение n -й и m -й волновых функций внешней среды, зависящее от времени. Знаменатель выражения (9.2), который тождественно равен (Ψ, Ψ) , не зависит от времени, поскольку гамильтониан всей полной системы, состоящей из рассматриваемой системы плюс внешняя среда, является эрмитовым оператором. При действительном измерении некоторой наблюдаемой величины в лаборатории мы определяем не мгновенное ее значение, а среднее по времени. Таким образом, непосредственно измеряемой величиной является не (9.2), а следующая величина:

$$\langle \hat{G} \rangle \equiv \frac{(\overline{(\Psi, \hat{G}\Psi)})}{(\Psi, \Psi)} = \frac{\sum_n \sum_m \overline{(c_n, c_m)} (\Phi_n, \hat{G}\Phi_m)}{\sum_n \overline{(c_n, c_n)}}, \quad (9.3)$$

где $\overline{(c_n, c_m)}$ обозначает среднее от (c_n, c_m) по временному интервалу, который мал по сравнению с временным разрешением измерительного прибора, но велик по сравнению с молекулярными временами (например, временами свободного пробега или периодами молекулярного движения). Заметим, что величина $\sum_n \overline{(c_n, c_n)}$ равна $\sum_n (c_n, c_n)$, так как последняя сумма не зависит от времени.

Постулаты квантовой статистической механики являются постулатами относительно коэффициентов $\overline{(c_n, c_m)}$ в (9.3), если это выражение относится к макроскопической наблюдаемой величине макроскопической системы, находящейся в термодинамическом равновесии.

Для определенности рассмотрим макроскопическую систему, которая, не будучи полностью изолированной, тем не менее столь слабо взаимодействует с внешним миром, что ее энергию можно приближенно считать постоянной. Пусть число частиц в системе равно N , а объем системы равен V ; пусть, далее, значение энергии системы лежит между E и $E + \Delta$ (при этом $\Delta \ll E$). Пусть H есть гамильтониан системы. Для такой системы удобно (но не обязательно) выбрать стандартную полную ортонормированную систему волновых функций $\{\Phi_n\}$, в которой каждая функция Φ_n есть волновая функция N частиц, находящихся в объеме V , и является собственной функцией оператора H , соответствующей собственному значению E_n :

$$H\Phi_n = E_n\Phi_n. \quad (9.4)$$

Приведем теперь основные постулаты квантовой статистической механики.

Постулат равной априорной вероятности

$$\overline{(c_n, c_n)} = \begin{cases} 1 & (E < E_n < E + \Delta), \\ 0 & (\text{в остальных случаях}). \end{cases} \quad (9.5)$$

Постулат случайных фаз

$$\overline{(c_n, c_m)} = 0 \quad (n \neq m). \quad (9.6)$$

Основываясь на этих постулатах, можно представить волновую функцию системы в виде

$$\Psi = \sum_n b_n \Phi_n, \quad (9.7)$$

где

$$|b_n|^2 = \begin{cases} 1 & (E < E_n < E + \Delta), \\ 0 & (\text{в остальных случаях}) \end{cases} \quad (9.8)$$

и где фазы комплексных чисел $\{b_n\}$ являются случайными величинами. Таким путем мы учитываем влияние внешней среды некоторым усредненным образом. Измеряемое значение некоторой наблюдаемой величины, соответствующей оператору \hat{b} , дается формулой

$$\langle \hat{b} \rangle = \frac{\sum_n |b_n|^2 \langle \Phi_n, \hat{b} \Phi_n \rangle}{\sum_n |b_n|^2}. \quad (9.9)$$

Подчеркнем, что соотношения (9.7) и (9.8) имеют смысл только в том случае, когда система взаимодействует с внешней средой. В противном случае постулат случайных фаз неверен. Под случайностью фаз мы понимаем в сущности только отсутствие интерференции амплитуд вероятности, что и выражается формулой (9.9). В полностью изолированной системе такая ситуация может осуществиться в какой-либо один момент, но она не может выполняться во все моменты времени.

Постулат случайных фаз означает, что состояние системы, находящейся в равновесии, можно рассматривать как *некогерентную* суперпозицию собственных состояний системы. Можно считать, что рассматриваемая нами система входит одним из элементов в бесконечно большую совокупность систем, каждая из которых находится в некотором собственном состоянии, описываемом волновой функцией Φ_n . Поскольку системы, составляющие эту совокупность, не интерферируют друг с другом, можно составить себе мысленное представление о каждой системе в отдельности. Назовем такой мысленный образ бесконечной совокупности систем *ансамблем* систем. Ансамбль,

определенный указанными выше постулатами, называется *микромеханическим ансамблем*.

Постулаты квантовой статистической механики должны рассматриваться как рабочие гипотезы, справедливость которых доказывается только тем, что они приводят к результатам, согласующимся с экспериментальными данными. Такая точка зрения, естественно, не вполне удовлетворительна, так как подобные постулаты не могут быть независимы от квантовомеханических свойств молекулярных систем; по сути дела постулаты должны быть выведены именно из фундаментальных квантовомеханических свойств изучаемых систем. Строгий вывод в настоящее время отсутствует. В конце главы мы опять коротко коснемся этого вопроса.

Надо все же признать, что постулаты квантовой статистической механики, даже если подходить к ним как к феноменологическим утверждениям, имеют более глубокий смысл, чем законы термодинамики. Это объясняется двумя причинами. Во-первых, постулаты квантовой статистической механики не только позволяют вывести законы термодинамики, но дают также возможность вычислить все термодинамические функции данной системы. Во-вторых, они более непосредственно связаны с молекулярной динамикой, чем законы термодинамики.

Понятие ансамбля хорошо известно в квантовой механике. Простым примером является описание падающего пучка частиц в теории рассеяния. Падающий пучок в опыте по рассеянию состоит из многих частиц, но в теории рассеяния частицы рассматриваются по одной. Именно, вычисляется сечение рассеяния для одной падающей частицы, а затем сечения для всех частиц складываются, чтобы получить физическое сечение. Основным в этом методе является предположение, что фазы волновых функций частиц в падающем пучке некогерентны. Таким образом, в действительности рассматривается ансамбль частиц.

Менее тривиальным примером является описание поляризованного пучка падающих электронов, в котором спины имеют определенное направление. Если волновая функция электрона имеет вид

$$\left[A \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + B \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \right] e^{ik \cdot r}.$$

где A и B — определенные комплексные числа, то электрон обладает ориентированным спином. Это соответствует падающему пучку полностью поляризованных электронов. В сечении рассеяния, вычисленном с помощью этой волновой функции, появятся интерференционные члены, пропорциональные $A^*B + AB^*$. В случае частично поляризованного падающего пучка сначала вычисляется сечение с волновой функцией, пропорциональной $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$,

затем с волновой функцией, пропорциональной $\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$; полученные сечения складываются (после умножения на подходящие весовые множители). Это эквивалентно описанию падающего пучка как ансамбля электронов, в кото-

ром состояния $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ и $\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ встречаются с некоторыми относительными вероятностями.

§ 2. МАТРИЦА ПЛОТНОСТИ

Ансамбль есть некогерентная суперпозиция состояний. Его связь с физическим содержанием задачи была постулирована в § 1. Отметим, что формула (9.9) содержит только квадраты модулей $|b_n|^2$. Следовательно, должна существовать возможность такого описания ансамбля, когда случайные фазы состояний вообще не входят в рассмотрение. Эта цель достигается введением матрицы плотности.

Прежде чем определить матрицу плотности, заметим, что оператор определен в том случае, когда определены все его матричные элементы, взятые по полной системе состояний. Матричные элементы оператора по другой полной системе состояний могут быть найдены согласно известным правилам теории представлений в квантовой механике. Следовательно, если все матричные элементы оператора определены в одном представлении, то оператор автоматически определен в любом представлении.

Определим матрицу плотности ρ_{mn} , соответствующую данному ансамблю, следующим образом:

$$\rho_{mn} \equiv (\Phi_m, \rho \Phi_n) \equiv \delta_{mn} |b_n|^2; \quad (9.10)$$

здесь Φ_n и b_n имеют тот же смысл, что и в (9.7). В этом частном представлении ρ_{mn} есть диагональная матрица, но в другом представлении она может и не быть диагональной. Соотношение (9.10) определяет также оператор плотности ρ , матричные элементы которого суть ρ_{mn} . Оператор ρ действует на векторы состояний в гильбертовом пространстве рассматриваемой системы.

С помощью матрицы плотности формула (9.9) может быть записана в виде

$$\langle \hat{G} \rangle = \frac{\sum_n (\Phi_n, \hat{G} \Phi_n)}{\sum_n (\Phi_n, \rho \Phi_n)} = \frac{\text{Sp}(\hat{G} \rho)}{\text{Sp} \rho}. \quad (9.11)$$

Символ $\text{Sp} A$ обозначает след, или шпур, оператора A , т. е. сумму всех диагональных матричных элементов A в *любом* представлении. Элементарное свойство шпура состоит в том, что

$$\text{Sp}(AB) = \text{Sp}(BA). \quad (9.12)$$

Отсюда непосредственно следует, что $\text{Sp} A$ не зависит от представления: если $\text{Sp} A$ вычислен в одном представлении, то его значение в другом представлении есть

$$\text{Sp}(SAS^{-1}) = \text{Sp}(S^{-1}SA) = \text{Sp} A.$$

Введение матрицы плотности означает лишь введение новых обозначений и не вносит нового физического содержания. Полезность этой матрицы состоит единственно в том, что с ее помощью соотношение (9.11) представляется в форме, которая явно не зависит от выбора базиса $\{|\Phi_n\rangle\}$, хотя свойство независимости от выбора базиса всегда присуще этому математическому ожиданию.

Оператор плотности ρ , определяемый соотношением (9.10), содержит всю информацию относительно ансамбля. Оператор плотности не зависит от времени, если он коммутирует с гамильтонианом и если гамильтониан сам не зависит от времени. Это утверждение непосредственно следует из уравнения движения для ρ

$$i\hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} = [H, \rho], \quad (9.13)$$

которое является квантовомеханическим аналогом теоремы Лиувилля.

Формально оператор плотности ρ можно представить в виде

$$\rho = \sum_n |\Phi_n\rangle |b_n|^2 \langle \Phi_n|, \quad (9.14)$$

где $|\Phi_n\rangle$ есть вектор состояния, соответствующий волновой функции Φ_n . Чтобы убедиться в справедливости соотношения (9.14), покажем, что матричные элементы этого оператора равны (9.10):

$$\rho_{mn} = (\Phi_m, \rho \Phi_n) = (\Phi_m | \rho | \Phi_n) = \sum_k (\Phi_m | \Phi_k\rangle |b_k|^2 \langle \Phi_k | \Phi_n) = \delta_{mn} |b_n|^2,$$

что и требовалось доказать.

Операция усреднения по времени, с помощью которой мы усредняли влияние внешней среды на рассматриваемую систему, может быть представлена с помощью матрицы плотности.

Формула (9.2) есть общее выражение математического ожидания любого оператора \hat{G} в случае произвольной волновой функции Ψ . Она может быть тривиальным образом переписана в форме

$$\frac{(\Psi, \hat{G}\Psi)}{(\Psi, \Psi)} = \frac{\sum_n \sum_m R_{mn} \hat{G}_{nm}}{\sum_n R_{nn}} = \frac{\text{Sp } (R\hat{G})}{\text{Sp } R},$$

где $R_{nm} = (c_m, c_n) = (\Phi_n, R\Phi_m)$, причем последнее тождество является определением оператора R , а $\hat{G}_{nm} = (\Phi_n, \hat{G}\Phi_m)$. Хотя R может зависеть от времени, $\text{Sp } R$ от времени не зависит. Оператор плотности есть среднее по времени от R :

$$\rho = \bar{R}.$$

§ 3. АНСАМБЛИ В КВАНТОВОЙ СТАТИСТИЧЕСКОЙ МЕХАНИКЕ

Микроканонический ансамбль

Матрица плотности для микроканонического ансамбля в представлении, в котором гамильтониан диагонален, есть

$$\rho_{mn} = \delta_{mn} |b_n|^2, \quad (9.15)$$

где

$$|b_n|^2 = \begin{cases} 1 & (E < E_n < E + \Delta), \\ 0 & (\text{в остальных случаях}); \end{cases} \quad (9.16)$$

здесь $\{E_n\}$ являются собственными значениями гамильтониана. Оператор плотности выражается формулой

$$\rho = \sum_{E < E_n < E + \Delta} |\Phi_n\rangle \langle \Phi_n|. \quad (9.17)$$

Шпур оператора ρ равен числу состояний, энергии которых лежат между E и $E + \Delta$:

$$\text{Sp } \rho = \sum_n \rho_{nn} \equiv \Gamma(E). \quad (9.18)$$

Для макроскопических систем спектр $\{E_n\}$ почти непрерывен. При $\Delta \ll E$ можно положить

$$\Gamma(E) = \omega(E) \Delta, \quad (9.19)$$

где $\omega(E)$ есть плотность состояний с энергией E . Связь между микроканоническим ансамблем и термодинамикой можно установить, вводя следующее определение энтропии:

$$S(E, V) = k \ln \Gamma(E), \quad (9.20)$$

где k — постоянная Больцмана. Это определение совпадает с тем, которое было дано в классической статистической механике, но только $\Gamma(E)$ следует вычислять квантовомеханически. Начиная с этого пункта, все дальнейшие выкладки совпадают со схемой классической статистической механики, так что нет необходимости их повторять. Формула (9.20) не ведет к парадоксу Гиббса, так как $\Gamma(E)$ определяется формулой (9.18), что автоматически обеспечивает правильный подсчет состояний.

Единственным новым результатом соотношения (9.20), который не может быть получен в классической статистической механике, является третий закон термодинамики. Его мы специально обсудим в § 4.

Канонический ансамбль

При выводе канонического ансамбля из микроканонического ансамбля в гл. 8 мы практически не обращались к классической механике. Этот вывод применим и в квантовой механике, за исключением

того тривиального обстоятельства, что интегрирование в Γ -пространстве должно быть заменено суммированием по всем состояниям системы:

$$\frac{1}{N! h^{3N}} \int d p d q \rightarrow \sum_n. \quad (9.21)$$

Следовательно, канонический ансамбль определяется матрицей плотности

$$\rho_{mn} = \delta_{mn} e^{-\beta E_n}, \quad (9.22)$$

где $\beta = 1/kT$. Этот результат означает, что при температуре T относительная вероятность того, что система имеет собственное значение энергии E_n , равна $e^{-\beta E_n}$; последняя величина представляет собой так называемый *фактор Больцмана*. Статистическая сумма дается формулой

$$Q_N(V, T) = \text{Sp } \rho = \sum_n e^{-\beta E_n}; \quad (9.23)$$

здесь надо подчеркнуть, что *сумма в правой части равенства есть сумма по состояниям, а не по собственным значениям энергии*. Связь с термодинамикой та же, что и в классической статистической механике.

Оператор плотности ρ определяется выражением

$$\rho = \sum_n |\Phi_n\rangle e^{-\beta E_n} \langle \Phi_n| = e^{-\beta H} \sum_n |\Phi_n\rangle \langle \Phi_n|,$$

где H — оператор Гамильтона. Однако в силу свойства полноты системы собственных состояний оператор $\sum_n |\Phi_n\rangle \langle \Phi_n|$ представляет собой единичный оператор, следовательно,

$$\rho = e^{-\beta H}. \quad (9.24)$$

Статистическая сумма может быть записана в форме

$$Q_N(V, T) = \text{Sp } e^{-\beta H}, \quad (9.25)$$

где шпур должен быть взят по всем состояниям системы N частиц в объеме V . Эта форма, не зависящая явно от представления, иногда бывает удобна для вычислений. Среднее по каноническому ансамблю от оператора \hat{G} выражается формулой

$$\langle \hat{G} \rangle = \frac{\text{Sp } (\hat{G} e^{-\beta H})}{Q_N}. \quad (9.26)$$

Большой канонический ансамбль

Для большого канонического ансамбля оператор плотности ρ действует в пространстве Гильберта с неопределенным числом частиц. Мы не будем выписывать соответствующих выражений, поскольку

они нам не понадобятся. Достаточно сказать, что большая статистическая сумма дается выражением

$$\mathcal{G}(z, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Q_N(V, T), \quad (9.27)$$

где Q_N — статистическая сумма для N частиц. Связь между $\ln \mathcal{G}$ и термодинамикой выражается теми же соотношениями, что и в классической статистической механике. Среднее по ансамблю от \mathcal{G} в большом каноническом ансамбле есть

$$\langle \mathcal{G} \rangle = \frac{1}{\mathcal{G}} \sum_{N=0}^{\infty} z^N \langle \mathcal{G} \rangle_N, \quad (9.28)$$

где $\langle \mathcal{G} \rangle_N$ представляет собой среднее по ансамблю (9.26) в каноническом ансамбле для N частиц.

§ 4. ТРЕТИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Определение энтропии дано соотношением (9.20). При абсолютном нуле температуры система находится в основном состоянии, т. е. в состоянии с наименьшей энергией. Для системы с дискретными собственными значениями энергии соотношение (9.20) означает, что при абсолютном нуле $S = k \ln G$, где G — вырождение основного состояния. Если основное состояние не вырождено, то при абсолютном нуле температуры $S = 0$. Если основное состояние вырождено, но $G \leq N$, где N есть полное число молекул в системе, тогда при абсолютном нуле температуры $S \leq k \ln N$. В обоих случаях справедлив третий закон термодинамики, так как при абсолютном нуле энтропия на молекулу стремится к нулю (при $N \rightarrow \infty$).

Собственные значения энергии для большинства макроскопических систем, однако, образуют почти непрерывный спектр. Для таких систем из предшествующих рассуждений следует только, что энтропия на молекулу стремится к нулю, когда температура T очень низка, а именно удовлетворяет условию

$$kT \ll \Delta E,$$

где ΔE есть разность энергий между первым возбужденным состоянием и основным состоянием. Для оценки положим

$$\Delta E \approx \frac{h^2}{mV^{1/3}},$$

где m — масса нуклона, $V = 1 \text{ см}^3$. Тогда находим, что $T \approx 5 \cdot 10^{-15} \text{ }^\circ\text{К}$. Ясно, что сказанное не имеет ничего общего с третьим законом термодинамики, который является феноменологическим законом, основанным на экспериментах, проведенных при температурах порядка 1°К .

Чтобы проверить справедливость третьего закона термодинамики для систем, имеющих почти непрерывный спектр энергии, надо исследовать поведение плотности состояний $\omega(E)$ вблизи $E=0$. Большинство известных нам веществ вблизи абсолютного нуля находятся в кристаллическом состоянии. Для таких веществ все термодинамические функции вблизи абсолютного нуля могут быть получены на основе теории Дебая, которая рассматривается в гл. 12, § 2. Там показано, что третий закон термодинамики выполняется.

Единственным веществом, остающимся жидким при абсолютном нуле, является гелий, который рассматривается в гл. 18. В гл. 18, § 3, показано, что вблизи абсолютного нуля плотности состояний для жидкого гелия качественно не отличается от плотности состояний твердых тел. Следовательно, третий закон термодинамики для жидкого гелия также выполняется.

Помимо этих примеров, которые, правда, включают все известные вещества, мы не можем дать универсального доказательства третьего закона термодинамики. Но в этом по-видимому нет необходимости; третий закон термодинамики есть суммарный вывод, полученный на основе опытных данных для всех известных веществ.

§ 5. ИДЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ. МИКРОКАНОНИЧЕСКИЙ АНСАМБЛЬ

Простейшая система N тождественных частиц состоит из N не взаимодействующих членов. Гамильтониан такой системы есть

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}, \quad (9.29)$$

где $p_i^2 = \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{p}_i$, а \mathbf{p}_i — оператор импульса i -й частицы. Гамильтониан не зависит от положений частиц или каких-либо иных координат, например спинов, если они есть.

В природе встречаются два типа систем N тождественных частиц: *системы Бозе* и *системы Ферми*¹⁾. Полная система собственных функций для системы Бозе состоит из тех собственных функций оператора H , которые симметричны по отношению к перестановке координат любой пары частиц. Полная система собственных функций системы Ферми состоит из тех собственных функций оператора H , которые антисимметричны по отношению к перестановке координат любой пары частиц. Частицы, составляющие систему Бозе, называются *бозонами*, частицы, составляющие систему Ферми, — *фермионами*.

¹⁾ См. приложение А, § 1.

В дополнение к этим двум типам систем определим для сравнения систему Больцмана. Она определяется как система частиц, собственными функциями которой являются *все* собственные функции оператора H ; однако подсчет этих собственных функций должен быть „правильным бoльцмановским подсчетом“. Набор собственных функций для системы Больцмана включает собственные функции системы Бозе, собственные функции системы Ферми и еще дополнительные собственные функции. В природе не существует систем этого типа. Однако система Больцмана является полезной моделью, так как при высоких температурах термодинамические свойства как системы Бозе, так и системы Ферми приближаются к термодинамическим свойствам системы Больцмана.

В случае взаимодействующих тождественных частиц возможны три типа систем: идеальный газ Бозе, идеальный газ Ферми и идеальный газ Больцмана. Получим сначала термодинамику этих идеальных газов на основе формализма микроканонического ансамбля. Для этого необходимо найти для каждого из трех случаев число состояний $\Gamma(E)$ системы со значениями энергии, лежащими между E и $E + \Delta$. Иначе говоря, нам надо научиться подсчитывать состояния системы.

Чтобы избежать ненужных усложнений, ограничимся случаем бесспиновых частиц. Всякое собственное значение энергии идеальной системы является суммой одночастичных энергий, или одночастичных *уровней*. Одночастичные энергии даются формулой

$$\epsilon_{\mathbf{p}} = \frac{p^2}{2m}, \quad (9.30)$$

где $p \equiv |\mathbf{p}|$, причем \mathbf{p} есть собственное значение оператора импульса отдельной частицы

$$\mathbf{p} = \frac{2\pi\hbar}{L} \mathbf{n}; \quad (9.31)$$

здесь \mathbf{n} — вектор, компоненты которого равны любому положительному или отрицательному целому числу или нулю, а L — кубический корень из объема системы:

$$L \equiv V^{1/3}.$$

В пределе $V \rightarrow \infty$ возможные значения \mathbf{p} образуют континуум. В этом случае сумма по \mathbf{p} иногда может быть заменена интегралом

$$\sum_{\mathbf{p}} \rightarrow \frac{V}{h^3} \int d^3p, \quad (9.32)$$

где $\hbar = 2\pi\hbar$ — постоянная Планка¹⁾.

¹⁾ Объяснение формул (9.31) и (9.32) см. в приложении А, § 2.

Состояние идеальной системы может быть описано заданием системы чисел заполнения уровней $\{n_p\}$, которые определены так, что в рассматриваемом состоянии система содержит n_p частиц с импульсом p . Очевидно, что полная энергия E и полное число частиц N в указанном состоянии определяются формулами

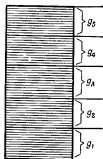
$$\begin{aligned} E &= \sum_p \varepsilon_p n_p, \\ N &= \sum_p n_p. \end{aligned} \quad (9.33)$$

Для бесспиновых бозонов и фермионов задание чисел заполнения $\{n_p\}$ однозначно определяет состояние системы. Допустимы следующие значения n_p :

$$n_p = \begin{cases} 0, 1, 2, \dots & \text{(для бозонов),} \\ 0, 1 & \text{(для фермионов).} \end{cases} \quad (9.34)$$

Для газа Больцмана $n_p = 0, 1, 2, \dots$, но $\{n_p\}$ определяет $N! / \prod_p (n_p!)$ состояний N -частичной системы. Это связано с тем, что перестановка импульсов двух частиц в системе в общем случае ведет к новому состоянию, но оставляет $\{n_p\}$ неизменным.

Полная энергия системы равна данному числу E с точностью до малой неопределенности Δ , величина которой не имеет значения. Поэтому $\Gamma(E)$ можно найти следующим образом. При $V \rightarrow \infty$ уровни (9.30) образуют континуум. Разделим спектр (9.30) на группы уровней, содержащих по g_1, g_2, \dots уровней, как показано на фиг. 61. Каждую группу назовем ячейкой; средняя энергия ячейки есть ε_i . Число заполнения i -й ячейки, которое мы обозначим через n_i , представляет собой сумму n_p по всем уровням i -й ячейки. По предположению, каждое число g_i очень велико, но точное его значение не важно. Пусть



Фиг. 61. Разбиение спектра одночастичной энергии на ячейки.

$$W \{n_i\} \text{ есть число состояний системы, соответствующих набору чисел заполнения } \{n_i\}; \quad (9.35)$$

тогда

$$\Gamma(E) = \sum_{\{n_i\}} W \{n_i\}, \quad (9.36)$$

где сумма распространяется по всем наборам целых чисел $\{n_i\}$, удовлетворяющим условиям

$$E = \sum_i \varepsilon_i n_i, \quad (9.37)$$

$$N = \sum_i n_i. \quad (9.38)$$

Чтобы найти $W\{n_i\}$ для бозе-газа и ферми-газа, достаточно найти ω_i , т. е. число способов, которыми n_i частиц могут быть размещены в i -й ячейке (содержащей g_i уровней). Поскольку перестановка частиц из одной ячейки в другую не ведет к новому состоянию системы, имеем $W\{n_i\} = \prod_i \omega_i$. Для газа Больцмана перестановка частиц из одной ячейки в другую ведет к новому состоянию системы, так что надо рассматривать сразу все N частиц вместе. Указанные три случая могут быть изучены следующим образом.

Газ Бозе. Каждый уровень может быть занят любым числом частиц. Представим себе, что i -я ячейка разделена на g_i подъячеек при помощи $g_i - 1$ разбиений таким образом:

$$\begin{array}{ccccccc} \cdot & \cdot & | & \cdot & | & \cdot & | & \cdot & | & \cdot & | & \cdot & | & \cdot \\ \text{подъячейки} & 1 & & 2 & & 3 & & & & & & & & g_i - 1 & g_i \end{array}$$

Число ω_i определяется числом сочетаний из $(n_i + g_i - 1)$ элементов, где n_i — число частиц, а $g_i - 1$ — число разбиений, дающих различные размещения:

$$\omega_i = \frac{(n_i + g_i - 1)!}{n_i! (g_i - 1)!}.$$

Поэтому

$$W\{n_i\} = \prod_i \omega_i = \prod_i \frac{(n_i + g_i - 1)!}{n_i! (g_i - 1)!} \quad (\text{Бозе}). \quad (9.39)$$

Газ Ферми. Число частиц в каждой из g_i подъячеек i -й ячейки равно либо 0, либо 1. Следовательно, ω_i есть число способов, которыми n_i предметов могут быть выбраны из g_i предметов:

$$\omega_i = \binom{g_i}{n_i} = \frac{g_i!}{n_i! (g_i - n_i)!}. \quad (9.40)$$

Поэтому

$$W\{n_i\} = \prod_i \omega_i = \prod_i \frac{g_i!}{n_i! (g_i - n_i)!} \quad (\text{Ферми}). \quad (9.41)$$

Газ Больцмана. Пусть вначале N частиц помещены в ячейки, причем i -я ячейка содержит n_i частиц. Возможны $N! / \prod_i (n_i!)$ спо-

способов такого размещения. Но i -я ячейка содержит g_i уровней. Среди всех n_i частиц в i -й ячейке первая может занять эти уровни g_i способами. Вторая и все последующие также могут занять уровни ячейки g_i способами. Следовательно, имеется всего $(g_i)^{n_i}$ способов, которыми n_i частиц могут занять g_i уровней. Полное число способов получить $\{n_i\}$ равно поэтому

$$N! \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}.$$

Однако, по определению, чтобы получить $W\{n_i\}$, нужно умножить последнюю величину на $1/N!$. Таким образом,

$$W\{n_i\} = \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} \quad (\text{Больцман}). \quad (9.42)$$

Это определение соответствует „правильному” больцмановскому подсчету* состояний и не отражает никакого физического свойства частиц системы. Правило (9.42) определяет только математическую модель.

Для всех трех рассмотренных случаев правила подсчета состояний оказываются различными; эти правила лежат соответственно в основе *статистики Бозе*, *статистики Ферми* и *статистики Больцмана*.

Чтобы получить энтропию $S = k \ln \Gamma(E)$, надо в соответствии с (9.36) просуммировать $W\{n_i\}$ по всем $\{n_i\}$. В общем случае это задача колоссальной трудности. Для газа Больцмана подобное вычисление было выполнено в гл. 7, § 5. Разумно предположить, однако, что в хорошем приближении величину $\Gamma(E)$ можно считать равной $W\{\bar{n}_i\}$, где $\{\bar{n}_i\}$ — набор чисел заполнения, соответствующих максимуму $W\{n_i\}$ при условиях (9.37) и (9.38). Примем это предположение, а затем проверим его, показав, что флуктуации малы. В соответствии с этим энтропия равна

$$S = k \ln W\{\bar{n}_i\}. \quad (9.43)$$

Чтобы найти $\{\bar{n}_i\}$, определим максимум $W\{n_i\}$, варьируя n_i при выполнении условий (9.37) и (9.38). Вычисления аналогичны тем, которые были проведены в гл. 4, § 3, и не будут здесь воспроизводиться. Приведем только результаты:

$$\bar{n}_i = \begin{cases} \frac{g_i}{z^{-1} e^{\beta \epsilon_i} \mp 1} & \begin{pmatrix} \text{Бозе} \\ \text{Ферми} \end{pmatrix}, \\ g_i z e^{-\beta \epsilon_i} & \text{(Больцман)}. \end{cases} \quad (9.44)$$

Отсюда получаем

$$\bar{n}_p = \begin{cases} \frac{1}{z^{-1} e^{\beta \epsilon_p} \mp 1} & \text{(Бозе)} \\ z e^{-\beta \epsilon_p} & \text{(Ферми)} \\ & \text{(Больцман)}. \end{cases} \quad (9.45)$$

Параметры z и β являются множителями Лагранжа, которые следует определить из условий

$$\begin{aligned} \sum_p \epsilon_p \bar{n}_p &= E, \\ \sum_p \bar{n}_p &= N. \end{aligned} \quad (9.46)$$

Первое условие определяет температуру $\beta = 1/kT$, второе дает активность z .

Применяя формулу Стирлинга и пренебрегая единицей по сравнению с g_i , находим из (9.42) и (9.43):

$$\frac{S}{k} = \ln W[\bar{n}_i] = \begin{cases} \sum_i \left[\bar{n}_i \ln \left(1 + \frac{g_i}{\bar{n}_i} \right) + g_i \ln \left(1 + \frac{\bar{n}_i}{g_i} \right) \right] & \text{(Бозе),} \\ \sum_i \left[\bar{n}_i \ln \left(\frac{g_i}{\bar{n}_i} - 1 \right) - g_i \ln \left(1 - \frac{\bar{n}_i}{g_i} \right) \right] & \text{(Ферми),} \\ \sum_i \bar{n}_i \ln \frac{g_i}{\bar{n}_i} & \text{(Больцман),} \end{cases} \quad (9.47)$$

или в более развернутой форме

$$\frac{S}{k} = \begin{cases} \sum_i g_i \left[\frac{\beta \epsilon_i - \ln z}{z^{-1} e^{\beta \epsilon_i} - 1} - \ln(1 - z e^{-\beta \epsilon_i}) \right] & \text{(Бозе),} \\ \sum_i g_i \left[\frac{\beta \epsilon_i - \ln z}{z^{-1} e^{\beta \epsilon_i} + 1} + \ln(1 + z e^{-\beta \epsilon_i}) \right] & \text{(Ферми),} \\ z \sum_i g_i e^{-\beta \epsilon_i} (\beta \epsilon_i - \ln z) & \text{(Больцман).} \end{cases} \quad (9.48)$$

Справедливость этих выражений зависит от предположения, что

$$\frac{\bar{n}_i^2 - \bar{n}_i}{\bar{n}_i^2} \ll 1. \quad (9.49)$$

Выполнение этого условия нетрудно проверить путем вычислений, аналогичных тем, которые привели к соотношению (4.54). Из (9.48) можно найти термодинамические функции, выразив сначала z через N с помощью условий (9.46).

Для газа Больцмана проведем вычисления явно. Из (9.38) и (9.44) имеем

$$N = z \sum_i g_i e^{-\beta \epsilon_i} = z \sum_p e^{-\beta \epsilon_p} = \frac{zV}{h^3} \int_0^\infty d p 4\pi p^2 e^{-\beta p^2/2m} = \frac{zV}{\lambda^3}, \quad (9.50)$$

где

$$\lambda = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mkT}}. \quad (9.51)$$

Эта величина называется *тепловой длиной волны*, так как по порядку величины она равна длине волны де Бройля частицы, имеющей массу m и энергию kT . Обозначая V/N через v , получаем

$$z = \frac{\lambda^3}{v}. \quad (9.52)$$

Из условия $E = \sum_i n_i \epsilon_i$ следует, что

$$\begin{aligned} E &= z \sum_i g_i \epsilon_i e^{-\beta \epsilon_i} = z \sum_p \epsilon_p e^{-\beta \epsilon_p} = \\ &= \frac{zV}{h^3} \int_0^\infty d p 4\pi p^2 \left(\frac{p^2}{2m}\right) e^{-\beta p^2/2m} = \frac{3}{2} NkT. \end{aligned} \quad (9.53)$$

Следовательно, T есть абсолютная температура. В соответствии с (9.48) и (9.46) энтропия равна

$$\begin{aligned} \frac{S}{k} &= z \sum_p e^{-\beta \epsilon_p} (\beta \epsilon_p - \ln z) = \beta E - N \ln z = \\ &= \frac{3}{2} N - N \ln \left[\frac{N}{V} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mkT} \right)^{3/2} \right]. \end{aligned} \quad (9.54)$$

Это уравнение Сакура — Тетроде. Тот факт, что постоянная $h = 2\pi\hbar$ есть постоянная Планка, следует из (9.31), где впервые появляется квантовая постоянная. Уравнение состояния выводится из функции $U(S, V)$, которая представляет собой энергию E , выраженную в переменных S и V . Непосредственно получаем $PV = NkT$. Следует отметить, что выражение (9.54) не удовлетворяет третьему закону термодинамики. Это не должно вызывать беспокойства, так как газ Больцмана не является физической системой. Газ Больцмана — только модель, обладающая предельными свойствами газов Бозе и Ферми при достаточно высоких температурах. Это показывает, однако, что третий закон термодинамики не является автоматическим следствием общих принципов квантовой механики, а зависит от особенностей плотности состояний вблизи основного состояния.

Аналогичные результаты можно получить и для газов Бозе и Ферми. Удобнее, однако, обсуждать их свойства на основе большого канонического ансамбля, к чему мы и переходим в следующем параграфе.

§ 6. ИДЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ. БОЛЬШОЙ КАНОНИЧЕСКИЙ АНСАМБЛЬ

Статистическая сумма для идеальных газов имеет вид

$$Q_N(V, T) = \sum_{\{n_p\}} g(\{n_p\}) e^{-\beta E(\{n_p\})}, \quad (9.55)$$

где

$$E(\{n_p\}) = \sum_p \epsilon_p n_p, \quad (9.56)$$

а числа заполнения удовлетворяют условию

$$\sum_p n_p = N. \quad (9.57)$$

Для газа Бозе и газа Больцмана $n_p = 0, 1, 2, \dots$. Для газа Ферми $n_p = 0, 1$. Число состояний, соответствующих $\{n_p\}$, есть

$$g(\{n_p\}) = \begin{cases} 1 & (\text{Бозе и Ферми}), \\ \frac{1}{N!} \left(\frac{N!}{\prod_p n_p!} \right) & (\text{Больцман}). \end{cases} \quad (9.58)$$

Проведем вычисления сначала для газа Больцмана:

$$Q_N = \sum_{\substack{n_0, n_1, \dots \\ \sum n_i = N}} \left(\frac{e^{-\beta \epsilon_0}}{n_0!} \frac{e^{-\beta \epsilon_1}}{n_1!} \dots \right) = \frac{1}{N!} (e^{-\beta \epsilon_0} + e^{-\beta \epsilon_1} + \dots)^N.$$

Это равенство есть мультиномиальная теорема, которая является обобщением бинома Ньютона. В пределе $V \rightarrow \infty$ можно написать

$$\sum_p e^{-\beta \epsilon_p} = \frac{V}{h^3} \int_0^\infty d p \, 4\pi p^2 e^{-\beta p^2/2m} = V \left(\frac{mkT}{2\pi h^2} \right)^{3/2}. \quad (9.59)$$

Следовательно,

$$\frac{1}{N} \ln Q_N = \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{mkT}{2\pi h^2} \right)^{3/2} \right], \quad (9.60)$$

откуда нетрудно получить уравнение Сакура — Тетроде для энтропии и уравнение состояния $PV = NkT$. Большая статистическая сумма тривиальна и не будет выписываться.

Для газа Бозе и газа Ферми статистическую сумму довольно трудно вычислить ввиду условия (9.57). Вместо статистической суммы мы рассмотрим большую статистическую сумму

$$\begin{aligned} \bar{Q}(z, V, T) &= \sum_{N=0}^{\infty} z^N Q_N(V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\substack{\{n_p\} \\ \sum n_p = N}} z^N e^{-\beta \sum \epsilon_p n_p} = \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\substack{\{n_p\} \\ \sum n_p = N}} \prod_p (ze^{-\beta \epsilon_p})^{n_p}. \end{aligned} \quad (9.61)$$

Следует отметить, что двойное суммирование в этой формуле эквивалентно суммированию по каждому n_p независимо. Чтобы доказать это, надо показать, что каждый член в первом способе суммирования встречается раз и только раз во втором способе, и наоборот. Нетрудно сообразить, что это так. Поэтому

$$\begin{aligned} \bar{Q}(z, V, T) &= \sum_{n_0} \sum_{n_1} \dots [(ze^{-\beta \epsilon_0})^{n_0} (ze^{-\beta \epsilon_1})^{n_1} \dots] = \\ &= \left[\sum_{n_0} (ze^{-\beta \epsilon_0})^{n_0} \right] \left[\sum_{n_1} (ze^{-\beta \epsilon_1})^{n_1} \right] \dots = \prod_p \left[\sum_n (ze^{-\beta \epsilon_p})^n \right], \end{aligned}$$

где сумма \sum_n распространяется на значения $n=0, 1, 2, \dots$ для газа Бозе и на значения $n=0, 1$ для газа Ферми. В результате получаем

$$\bar{Q}(z, V, T) = \begin{cases} \prod_p \frac{1}{1 - ze^{-\beta \epsilon_p}} & (\text{Бозе}), \\ \prod_p (1 + ze^{-\beta \epsilon_p}) & (\text{Ферми}). \end{cases} \quad (9.62)$$

Уравнения состояния суть

$$\frac{PV}{kT} = \ln \bar{Q}(z, V, T) = \begin{cases} - \sum_p \ln(1 - ze^{-\beta \epsilon_p}) & (\text{Бозе}), \\ \sum_p \ln(1 + ze^{-\beta \epsilon_p}) & (\text{Ферми}); \end{cases} \quad (9.63)$$

величина z должна быть исключена отсюда с помощью соотношений

$$N = z \frac{\partial}{\partial z} \ln \bar{Q}(z, V, T) = \begin{cases} \sum_p \frac{ze^{-\beta \epsilon_p}}{1 - ze^{-\beta \epsilon_p}} & (\text{Бозе}), \\ \sum_p \frac{ze^{-\beta \epsilon_p}}{1 + ze^{-\beta \epsilon_p}} & (\text{Ферми}). \end{cases} \quad (9.64)$$

Средние числа заполнения $\langle n_p \rangle$ определяются соотношениями

$$\begin{aligned} \langle n_p \rangle &\equiv \frac{1}{\mathcal{Q}} \sum_{N=0}^{\infty} z^N \sum_{\substack{\{n_p\} \\ \sum n_p = N}} n_p e^{-\beta \sum \varepsilon_p n_p} = \\ &= -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_p} \ln \mathcal{Q} = \frac{z e^{-\beta \varepsilon_p}}{1 \mp z e^{-\beta \varepsilon_p}} \begin{pmatrix} \text{Бозе} \\ \text{Ферми} \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (9.65)$$

которые совпадают с (9.45). Соотношения (9.64) означают просто, что

$$N = \sum_p \langle n_p \rangle. \quad (9.66)$$

Как и следовало ожидать, результаты полностью эквивалентны полученным в микроканоническом ансамбле.

Совершим теперь переход $V \rightarrow \infty$ и заменим, где возможно, суммы по \mathbf{p} интегралами по \mathbf{p} в соответствии с (9.32). Подобная замена, очевидно, допустима, если суммируемое выражение конечно при всех \mathbf{p} . В (9.63) и (9.64) активность z не отрицательна как для идеального газа Бозе, так и для идеального газа Ферми. Действительно, если бы величина z была отрицательной, то соотношение (9.64) не могло бы удовлетворяться для положительных N . Сразу ясно, что для идеального газа Ферми можно заменить суммы в (9.63) и (9.64) интегралами по \mathbf{p} . Тогда получаем следующее уравнение состояния:

Идеальный газ Ферми

$$\begin{aligned} \frac{P}{kT} &= \frac{4\pi}{h^3} \int_0^{\infty} dp p^2 \ln(1 + z e^{-\beta p^2/2m}), \\ \frac{1}{v} &= \frac{4\pi}{h^3} \int_0^{\infty} dp p^2 \frac{1}{z^{-1} e^{\beta p^2/2m} + 1}, \end{aligned} \quad (9.67)$$

где $v = V/N$. Нетрудно непосредственно проверить, что (9.67) можно также записать в форме

$$\begin{aligned} \frac{P}{kT} &= \frac{1}{\lambda^3} f_{3/2}(z), \\ \frac{1}{v} &= \frac{1}{\lambda^3} f_{1/2}(z), \end{aligned} \quad (9.68)$$

где $\lambda = \sqrt{2\pi\hbar^2/mkT}$ и

$$f_{1/2}(z) \equiv \frac{4}{V\pi} \int_0^\infty dx x^2 \ln(1 + ze^{-x^2}) = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(-1)^{l+1} z^l}{l^{3/2}}, \quad (9.69)$$

$$f_{3/2}(z) \equiv z \frac{\partial}{\partial z} f_{1/2}(z) = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(-1)^{l+1} z^l}{l^{1/2}}. \quad (9.70)$$

Для идеального газа Бозе суммируемые выражения в (9.63) и (9.64) расходятся при $z \rightarrow 1$, так как при этом обращается в бесконечность член с $\mathbf{p} = 0$. Таким образом, один член с $\mathbf{p} = 0$ может играть столь же важную роль, как и вся остальная сумма¹⁾. Выделим поэтому в (9.63) и (9.64) члены с $\mathbf{p} = 0$, а оставшиеся суммы заменим интегралами. Тогда получим следующее уравнение состояния:

Идеальный газ Бозе

$$\frac{P}{kT} = -\frac{4\pi}{h^3} \int_0^\infty dp p^2 \ln(1 - ze^{-\beta p^2/2m}) - \frac{1}{V} \ln(1 - z), \quad (9.71)$$

$$\frac{1}{v} = \frac{4\pi}{h^3} \int_0^\infty dp p^2 \frac{1}{z^{-1} e^{\beta p^2/2m} - 1} + \frac{1}{V} \frac{z}{1-z},$$

где $v = V/N$. Нетрудно показать, что (9.71) можно также записать в виде

$$\begin{aligned} \frac{P}{kT} &= \frac{1}{\lambda^3} g_{5/2}(z) - \frac{1}{V} \ln(1 - z), \\ \frac{1}{v} &= \frac{1}{\lambda^3} g_{3/2}(z) + \frac{1}{V} \frac{z}{1-z}, \end{aligned} \quad (9.72)$$

где $\lambda = \sqrt{2\pi\hbar^2/mkT}$ и

$$g_{1/2}(z) \equiv -\frac{4}{V\pi} \int_0^\infty dx x^2 \ln(1 - ze^{-x^2}) = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^l}{l^{1/2}}, \quad (9.73)$$

$$g_{3/2}(z) \equiv z \frac{\partial}{\partial z} g_{1/2}(z) = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^l}{l^{3/2}}. \quad (9.74)$$

Как следует из (9.65), величина $z/(1-z)$ есть среднее число заполнения $\langle n_0 \rangle$ одночастичного уровня с $\mathbf{p} = 0$

$$\frac{z}{1-z} = \langle n_0 \rangle. \quad (9.75)$$

¹⁾ То, что это действительно так, показано в гл. 12, § 3 в связи с рассмотрением конденсации Бозе — Эйнштейна.

Этот член дает значительный вклад в (9.72), если $\langle n_0 \rangle / V$ есть конечное число, т. е. если конечная доля всех частиц системы занимает единственный уровень с $\mathbf{p} = 0$. В гл. 12, § 3, мы увидим, что при такой ситуации имеет место явление, называемое конденсацией Бозе — Эйнштейна.

Внутренняя энергия как газа Ферми, так и газа Бозе может быть найдена по формуле

$$U(z, V, T) = \frac{1}{\Omega} \sum_{N=0}^{\infty} z^N \sum_{\substack{\{n_p\} \\ \sum n_p = N}} \left[e^{-\beta \sum \epsilon_p n_p} \sum_p \epsilon_p n_p \right] = \\ = - \frac{\partial}{\partial \beta} [\ln \hat{\Omega}(z, V, T)]. \quad (9.76)$$

Поскольку $\ln \hat{\Omega} = PV/kT$, из (9.68) и (9.72) получаем

$$U(z, V, T) = \begin{cases} \frac{3}{2} \frac{kT}{\lambda^3} f_{5/2}(z) & (\text{Ферми}), \\ \frac{3}{2} \frac{kT}{\lambda^3} g_{5/2}(z) & (\text{Бозе}). \end{cases} \quad (9.77)$$

Чтобы выразить U через N , V и T , надо исключить z . В результате получим очень сложную функцию. Сравнение (9.77), (9.68) и (9.72) показывает, однако, что внутренняя энергия U непосредственно связана с давлением соотношением¹⁾

$$U = \frac{3}{2} PV \quad (\text{Бозе и Ферми}). \quad (9.78)$$

Эта формула справедлива также и для идеального газа Больцмана.

Детальное исследование идеальных газов со всеми приложениями проводится в гл. 11 и 12.

§ 7. ОБОСНОВАНИЕ СТАТИСТИЧЕСКОЙ МЕХАНИКИ

Настоящий параграф не содержит никаких вычислений. Его цель состоит в том, чтобы познакомить читателя с главными направлениями решения основной проблемы — вывода статистической механики из молекулярной динамики²⁾.

¹⁾ Принимается, что членом $V^{-1} \ln(1-z)$ в (9.72) можно пренебречь. Этот вопрос рассматривается в гл. 12, § 3.

²⁾ Подробную библиографию по этому вопросу см. в книге [6].

Напомним, что частный раздел статистической механики — классическая кинетическая теория газов — может быть почти строго выведена из молекулярной динамики. Единственным специально вводимым предположением является предположение о молекулярном хаосе, которое, однако, играет вполне ясную роль, а именно позволяет совершить переход от *обратимых микроскопических явлений к необратимым макроскопическим явлениям*. Поскольку необратимость естественным образом должна содержаться во всех правильных результатах, предположение такого рода не только неизбежно, но и желательно, так как оно позволяет четко выделить момент, когда возникает необратимость. Дальнейшее усовершенствование вывода может состоять в замене этого предположения более общим, но отнюдь не в полном отказе от него.

Вывод классической кинетической теории газов можно считать достаточно удовлетворительным. Рассматривая более общую проблему вывода статистической механики, мы можем иметь в виду этот результат в качестве примера. На этом примере видно, что успешный вывод статистической механики должен одновременно удовлетворять двум требованиям:

- а) он должен ясно показывать соотношение между микроскопической обратимостью и макроскопической необратимостью;
- б) он должен давать детальное описание процесса приближения к состоянию равновесия.

Таким образом, успешный вывод статистической механики должен удовлетворять не только философскому стремлению физика объяснить все наблюдаемые явления на основе молекулярной динамики, но также и его естественному практическому желанию получить численные результаты, которые можно сравнивать с опытом.

С логической точки зрения достаточно получить вывод квантовой статистической механики, так как классическая статистическая механика является только частным случаем первой. Если, однако, мы хотим понять механизм неравновесных процессов в классической области, то целесообразно исходить из классической механики. По этой причине попытки вывода классической статистической механики из классической механики могут иметь большое практическое значение.

Попытки вывода статистической механики до настоящего времени шли в двух основных направлениях. Одни исследователи ставили себе целью доказательство эргодической гипотезы, другие же стремились получить основное кинетическое уравнение (*master equation*). Из этих двух направлений только второе, по-видимому, может удовлетворить сформулированным выше требованиям.

Эргодическая гипотеза, впервые выдвинутая Больцманом, утверждает, что среднее по времени от макроскопической величины в равновесных условиях совпадает со средним по ансамблю. До настоящего

времени эта гипотеза была доказана для усреднения по бесконечно большим промежуткам времени как в классической, так и в квантовой механике при некоторых предположениях, которые слишком абстрактны, чтобы допускать простую формулировку, и выполнимость которых сама по себе требует доказательства¹⁾. Во всех физических экспериментах мы усредняем не по бесконечным промежуткам времени, а по конечным интервалам, которые в макроскопических масштабах очень малы. Представляется вполне правдоподобным, что эти интервалы времени можно рассматривать как бесконечные в сравнении с характеристическими молекулярными временами, например временем свободного пробега. Но в доказательстве этого как раз и состоит центральная задача всего вывода при таком подходе. Ясно, что такое доказательство нельзя сделать без полного использования деталей молекулярной динамики. Однако методы, применявшиеся для доказательства эргодической гипотезы, основывались как раз на стремлении обойти детали молекулярной динамики. Таким образом, этот подход, по-видимому, может стать физически более удовлетворительным только при привлечении принципиально новых методов исследования.

Основное кинетическое уравнение есть уравнение, описывающее изменение во времени величины $P_n(t)$, т. е. вероятности того, что в момент времени t система находится в состоянии n . Если соответствующим образом интерпретировать слово „состояние“, то $P_n(t)$ можно определить как в классической, так и в квантовой механике. Чтобы доказать справедливость статистической механики, надо показать, что $P_n(t)$ приближается к величине (c_n, c_n) , определяемой соотношением (9.5), когда t становится значительно больше характеристического времени системы, называемого временем релаксации, например времени свободного пробега.

Основное кинетическое уравнение записывается в виде

$$\frac{dP_n(t)}{dt} = \sum_m [W_{nm} P_m(t) - W_{mn} P_n(t)], \quad (9.79)$$

где W_{mn} — вероятность перехода за 1 сек из состояния n в состояние m . Оно было впервые выведено Паули в предположении, что n обозначает отдельное квантовое состояние системы и что коэффициенты в разложении (9.1) в любой момент обладают случайными фазами. Все последующие работы были посвящены улучшению этих предположений и решению самого основного кинетического уравнения.

¹⁾ Интересующихся современным состоянием эргодической теории в статистической механике отсылаем к сборнику лекций, прочитанных в 1962 г. в летней школе им. Э. Ферми. См. Scuola Internazionale di Enrico Fermi, Corso XIV „Ergodic Theory“, New York, 1962. — *Прим. ред.*

Можно показать, что решения основного кинетического уравнения действительно стремятся к желаемому пределу при $t \rightarrow \infty$. Следовательно, задача вывода статистической механики сводится к доказательству справедливости основного кинетического уравнения и определению времени релаксации.

Можно заметить сходство между основным кинетическим уравнением и уравнением переноса Больцмана, хотя не следует забывать, что последнее относится к μ -пространству, в то время как первое — к Γ -пространству. Предположение о случайности фаз здесь аналогично предположению о молекулярном хаосе в уравнении Больцмана. В обоих случаях сравнительно просто получить решение при $t \rightarrow \infty$, но трудно найти время релаксации.

Подход, в котором исходят из основного кинетического уравнения, по всей видимости, дает больше оснований надеяться на успешный вывод статистической механики, что в свою очередь приведет к более глубокому пониманию неравновесных процессов в общем случае. Более подробное обсуждение основного кинетического уравнения не входит, однако, в задачу настоящей книги¹⁾.

Задачи

9.1. Найти матрицу плотности для частично поляризованного падающего пучка электронов в эксперименте по рассеянию, когда f -я часть электронов поляризована вдоль направления пучка, а $(1-f)$ -я часть поляризована против направления пучка.

9.2. Проверить неравенство (9.49).

9.3. Вывести уравнения состояния (9.67) и (9.71), используя микроканонический ансамбль.

9.4. Доказать соотношение (8.14) в квантовой статистической механике.

9.5. Вычислить большую статистическую сумму для системы N независимых квантовомеханических гармонических осцилляторов с одной собственной частотой ω_0 . Сделать это

- а) для статистики Больцмана,
- б) для статистики Бозе.

Указание. Выписать уровни энергии системы N осцилляторов и определить вырождение уровней для двух указанных случаев.

9.6. Каково равновесное отношение концентраций орто- и параводорода при температуре 30° К? Каково это отношение в пределе высоких температур? Расстояние между протонами в молекуле принять равным 0,74 Å.

Указание. а. При рассматриваемых температурах для молекул H_2 справедлива статистика Больцмана.

б. Энергия отдельной молекулы H_2 равна сумме членов, соответствующих энергии вращательного движения, колебательного движения, поступательного движения и возбуждения электронного облака. Необходимо учитывать только энергию вращательного движения.

¹⁾ Общее обсуждение основного кинетического уравнения см. в статье ван Кампена в книге [6]. Усовершенствование приближения случайных фаз дано в статье ван Хоа в той же книге.

в. Вращательные энергии суть

$$E_{\text{пара}} = \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1) \quad (l = 1, 3, 5, \dots),$$

$$E_{\text{орто}} = \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1) \quad (l = 0, 2, 4, \dots),$$

где I — момент инерции молекулы H_2 .

Ответ. Пусть T — абсолютная температура и $\beta = 1/kT$; тогда

$$\frac{N_{\text{орто}}}{N_{\text{пара}}} = \frac{3 \sum_{l \text{ нечетн}} (2l+1) e^{-\beta \hbar^2 / 2I} l(l+1)}{\sum_{l \text{ четн}} (2l+1) e^{-\beta \hbar^2 / 2I} l(l+1)}.$$

СТАТИСТИЧЕСКАЯ СУММА

§ 1. МЕТОД ДАРВИНА — ФАУЛЕРА

Как было показано в гл. 8, § 1, канонический ансамбль может быть выведен из микроканонического ансамбля, однако его можно получить и непосредственно. Если не стремиться к большой строгости, то вывод оказывается очень простым. Рассмотрим ансамбль M систем такой, что средняя по всем системам энергия равна данному числу U . Найдём наиболее вероятное распределение систем по энергиям в предельном случае $M \rightarrow \infty$. По определению ансамбля, системы не взаимодействуют друг с другом, могут рассматриваться отдельно и являются, следовательно, вполне различимыми. Таким образом, наша задача математически тождественна задаче о наиболее вероятном распределении в классическом идеальном газе. Как мы знаем, решением является распределение Максвелла—Больцмана: значение энергии E_k встречается среди систем с относительной вероятностью $e^{-\beta E_k}$, где β определяется средней энергией U . Такой ансамбль является каноническим ансамблем. Очевидно, что эти рассуждения в равной мере справедливы и в классической, и в квантовой статистической механике.

Дадим теперь более строгий вывод, не опирающийся на формулу Стирлинга, которая необходима при обычном выводе распределения Максвелла—Больцмана. Цель нашего рассмотрения будет состоять не только в непосредственном выводе канонического ансамбля. Мы хотим также дать представление об интегрировании методом перепада, который представляет собой полезный математический прием в статистической механике. Все последующие рассуждения справедливы и в квантовой, и в классической статистической механике.

Осуществим вывод канонического ансамбля, используя метод, принадлежащий Дарвину и Фаулеру. Примем, что система в ансамбле может иметь любое из значений энергии E_k ($k = 0, 1, 2, \dots$). Если выбрать единицу энергии достаточно малой, то можно считать E_k целым числом. Пусть среди систем ансамбля

$$\begin{aligned} m_0 \text{ систем имеют энергию } E_0, \\ m_1 \text{ систем имеют энергию } E_1, \\ \dots \dots \dots \\ m_k \text{ систем имеют энергию } E_k, \\ \dots \dots \dots \end{aligned} \tag{10.1}$$

Набор целых чисел $\{m_k\}$ описывает произвольное распределение энергии по системам. Эти числа должны удовлетворять условиям

$$\begin{aligned} \sum_{k=0}^{\infty} m_k &= M, \\ \sum_{k=0}^{\infty} E_k m_k &= MU, \end{aligned} \quad (10.2)$$

причем как M , так и U — целые числа. Мы хотим найти наиболее вероятный набор $\{\bar{m}_k\}$.

При данном наборе $\{m_k\}$, удовлетворяющем условиям (10.2), существует более одного способа построения ансамбля, соответствующего условиям (10.1), так как перестановка любых двух систем (системы различимы) оставляет $\{m_k\}$ неизменным. Пусть $W\{m_k\}$ есть число различных способов распределения значений энергии по системам, при которых удовлетворяются условия (10.1). Очевидно,

$$W\{m_k\} = \frac{M!}{m_0! m_1! m_2! \dots} \quad (10.3)$$

Постулат равных априорных вероятностей в данном случае состоит в утверждении, что все распределения энергии между системами имеют одинаковую вероятность, если только выполнены условия (10.2). Таким образом, $\{\bar{m}_k\}$ есть набор, соответствующий максимальному значению величины $W\{m_k\}$, определяемой формулой (10.3). Поскольку следует ожидать, что в пределе $M \rightarrow \infty$ почти все возможные наборы $\{m_k\}$ совпадают с $\{\bar{m}_k\}$, можно найти $\{\bar{m}_k\}$, вычисляя среднее значение m_k по всем возможным распределениям энергии:

$$\langle m_k \rangle = \frac{\sum' m_k W\{m_k\}}{\sum' W\{m_k\}}, \quad (10.4)$$

причем штрихи у знаков суммы означают, что суммирование производится по всем наборам $\{m_k\}$, удовлетворяющим условиям (10.2). Можно также вычислить среднеквадратичную флуктуацию $\langle m_k^2 \rangle - \langle m_k \rangle^2$. Если в пределе $M \rightarrow \infty$ она обращается в нуль, то в этом пределе $\langle m_k \rangle \rightarrow \bar{m}_k$.

Ради удобства изменим определение $W\{m_k\}$. Положим

$$W\{m_k\} = \frac{M! g_0^{m_0} g_1^{m_1} \dots}{m_0! m_1! \dots} \quad (10.5)$$

где g_k — числа, которые в конце вычисления мы положим равными единице. Пусть

$$\Gamma(M, U) \equiv \sum'_{\{m_i\}} W\{m_i\}. \quad (10.6)$$

Тогда

$$\langle m_k \rangle = g_k \frac{\partial}{\partial g_k} \ln \Gamma. \quad (10.7)$$

Среднеквадратичная флуктуация может быть получена следующим образом:

$$\begin{aligned} \langle m_k^2 \rangle &= \frac{1}{\Gamma} \sum'_{\{m_i\}} m_k^2 W\{m_i\} = \frac{1}{\Gamma} g_k \frac{\partial}{\partial g_k} \left(g_k \frac{\partial \Gamma}{\partial g_k} \right) = \\ &= g_k \frac{\partial}{\partial g_k} \left(\frac{1}{\Gamma} g_k \frac{\partial \Gamma}{\partial g_k} \right) - \left(\frac{\partial}{\partial g_k} \frac{1}{\Gamma} \right) g_k^2 \frac{\partial \Gamma}{\partial g_k} = \\ &= g_k \frac{\partial}{\partial g_k} \left(g_k \frac{\partial}{\partial g_k} \ln \Gamma \right) + \left(g_k \frac{\partial}{\partial g_k} \ln \Gamma \right)^2. \end{aligned}$$

Следовательно,

$$\langle m_k^2 \rangle - \langle m_k \rangle^2 = g_k \frac{\partial}{\partial g_k} \left(g_k \frac{\partial}{\partial g_k} \ln \Gamma \right). \quad (10.8)$$

Таким образом, достаточно вычислить $\ln \Gamma$.

Согласно (10.6) и (10.5),

$$\Gamma = M! \sum'_{m_0, m_1, \dots} \left(\frac{g_0^{m_0}}{m_0!} \frac{g_1^{m_1}}{m_1!} \dots \right). \quad (10.9)$$

Это выражение нельзя вычислить явно ввиду ограничения (10.2). Нас, однако, интересует значение этой величины только в пределе $M \rightarrow \infty$. Для дальнейшего определим производящую функцию для Γ следующим образом. Пусть для любого комплексного числа z имеем

$$G(M, z) = \sum_{U=0}^{\infty} z^{MU} \Gamma(M, U). \quad (10.10)$$

Используя (10.9) и (10.2), находим

$$G(M, z) = M! \sum_{U=0}^{\infty} \sum'_{m_0, m_1, \dots} \left[\frac{(g_0 z^{E_0})^{m_0}}{m_0!} \frac{(g_1 z^{E_1})^{m_1}}{m_1!} \dots \right]. \quad (10.11)$$

Нетрудно видеть, что двойная сумма в (10.11) эквивалентна суммированию по всем наборам $\{m_k\}$, удовлетворяющим условию $\sum m_k = M$. Чтобы показать это, надо лишь убедиться, что каждый член при

одном способе суммирования встречается один и только один раз при другом способе суммирования, и наоборот. Следовательно,

$$G(M, z) = \sum_{\substack{m_0, m_1, \dots \\ \sum m_k = M}} \frac{M!}{m_0! m_1! \dots} [(g_0 z^{E_0})^{m_0} (g_1 z^{E_1})^{m_1} \dots] = \\ = (g_0 z^{E_0} + g_1 z^{E_1} + \dots)^M. \quad (10.12)$$

Последнее равенство следует из мультиномиальной теоремы. Пусть

$$f(z) \equiv \sum_{k=0}^{\infty} g_k z^{E_k}; \quad (10.13)$$

тогда

$$G(M, z) = [f(z)]^M. \quad (10.14)$$

Чтобы получить $\Gamma(M, U)$ из $G(M, z)$, заметим, что, по определению, $\Gamma(M, U)$ есть коэффициент при z^{MU} в разложении $G(M, z)$ по степеням z . Поэтому

$$\Gamma(M, U) = \frac{1}{2\pi i} \oint dz \frac{[f(z)]^M}{z^{MU+1}}, \quad (10.15)$$

где контур интегрирования в плоскости комплексного переменного z представляет собой замкнутую кривую, окружающую точку $z=0$.

Не снижая общности рассуждений, можно принять, что последовательность E_0, E_1, \dots есть неубывающая последовательность целых чисел, не имеющих общего делителя, так как при наличии общего делителя τ всегда можно было бы выбрать единицу энергии в τ раз больше. Кроме того, можно положить $E_0=0$ — это только изменит начало отсчета энергии. Энергия U при этом станет равной величине $U - E_0$, которую мы можем вновь обозначить через U . Числа g_0, g_1, \dots сколь угодно мало отличаются от единицы. Временно опустим их в ближайших выкладах. Таким образом,

$$f(z) = 1 + z^{E_1} + z^{E_2} + \dots \quad (E_1 \leq E_2 \leq E_3 \leq \dots), \quad (10.16)$$

где E_1, E_2, \dots — целые числа без общего делителя. Когда z — действительное положительное число x , $f(x)$ является монотонно возрастающей функцией x с радиусом сходимости, скажем $x=R$. То же самое справедливо для $[f(x)]^M$, как это видно на фиг. 62. С другой стороны, функция $1/z^{MU+1}$ есть монотонно убывающая функция вдоль действительной положительной оси. Произведение этих двух функций имеет минимум в точке x_0 , лежащей между 0 и R , как показано на фиг. 62. Но функция $f(z)$ является аналитической функцией при $|z| < R$, а функция z^{-MU-1} аналитична всюду, за исключением точки $z=0$. Поэтому подынтегральная функция выражение (10.15)

$$I(z) = \frac{[f(z)]^M}{z^{MU+1}} \quad (10.17)$$

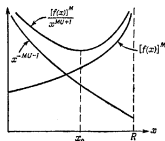
аналитична при $z = x_0$. Аналитическая функция имеет единственную производную в данной точке. Кроме того, она удовлетворяет уравнению Коши — Римана

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)I(z) = 0 \quad (z = x + iy). \quad (10.18)$$

Поэтому

$$\left(\frac{\partial I}{\partial z}\right)_{z=x_0} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 I}{\partial x^2}\right)_{z=x_0} > 0, \quad \left(\frac{\partial^2 I}{\partial y^2}\right)_{z=x_0} < 0. \quad (10.19)$$

Иначе говоря, в комплексной z -плоскости $I(z)$ имеет минимум в точке $z = x_0$ при движении вдоль действительной оси и максимум в точке $z = x_0$ при движении вдоль пути, проходящем через точку x_0



Фиг. 62. Функция $[f(x)]^M/x^{MU+1}$ для действительных положительных x .

параллельно мнимой оси. Точка x_0 является седловой точкой, как показано на фиг. 63. Определим функцию $g(z)$ следующим образом:

$$\begin{aligned} I(z) &\equiv e^{Mg(z)}, \\ g(z) &= \ln f(z) - U \ln z; \end{aligned} \quad (10.20)$$

здесь мы пренебрегли величиной $1/M$ по сравнению с U . Тогда x_0 является корнем уравнения

$$g'(x_0) = 0,$$

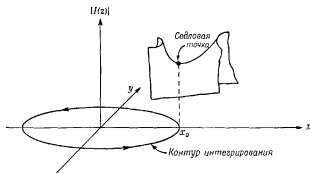
или

$$\frac{\sum_k E_k x_0^{E_k}}{\sum_k x_0^{E_k}} = U. \quad (10.21)$$

Кроме того,

$$\left(\frac{\partial^2 I}{\partial x^2}\right)_{z=x_0} = M g''(x_0) \rightarrow \infty \quad \text{при } M \rightarrow \infty. \quad (10.22)$$

Таким образом, в пределе $M \rightarrow \infty$ в седловой точке мы имеем бесконечно острый пик при движении в одном направлении и бесконечно крутую долину при движении в перпендикулярном направлении. Если выбрать контур интегрирования в виде круга радиусом x_0 с центром в точке $z=0$, то контур пройдет через точку x_0 в направлении мнимой оси. Следовательно, на этом контуре в точке $z=x_0$ подынтегральная функция будет иметь исключительно острый максимум. Если нигде более на контуре нет максимумов функции, сравнимых



Фиг. 63. Седловая точка.

по высоте с этим максимумом, то основной вклад в интеграл дает только окрестность точки x_0 ¹⁾. Это действительно так, ибо при $z = x_0 e^{i\theta}$

$$|I(z)| = \frac{1}{x_0^M} |1 + (x_0 e^{i\theta})^{E_1} + (x_0 e^{i\theta})^{E_2} + \dots|^M. \quad (10.23)$$

Величина (10.23) имеет максимум, когда все члены действительны. Это произойдет только в том случае, когда $\theta E_k = 2\pi n_k$, где n_k — некоторое целое число либо нуль. Если $\theta \neq 0$, то $2\pi/\theta$ должно быть рациональным числом, но тогда $E_k = (2\pi/\theta)n_k$, что невозможно (за исключением случая $\theta = 2\pi$), так как числа E_k не имеют общего делителя. Таким образом, приходим к заключению, что наибольшее значение функция $I(z)$ имеет в точке $z = x_0$.

Чтобы вычислить интеграл (10.15), разложим подынтегральное выражение около точки $z = x_0$:

$$g(z) = g(x_0) + \frac{1}{2}(z - x_0)^2 g''(x_0) + \dots$$

¹⁾ Такой метод вычисления обычно называют методом перевала. — Прим. ред.

Следовательно,

$$\Gamma(M, U) = \frac{1}{2\pi i} \oint dz e^{Mg(z)} \approx e^{Mg(x_0)} \frac{1}{2\pi i} \oint dz e^{1/2 Mg''(x_0)(z-x_0)^2}.$$

Полагая $(z - x_0) = iy$, находим

$$\Gamma(M, U) \approx e^{Mg(x_0)} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dy e^{-1/2 Mg''(x_0)y^2} = \frac{e^{Mg(x_0)}}{\sqrt{2\pi Mg''(x_0)}}. \quad (10.24)$$

Поэтому

$$\frac{1}{M} \ln \Gamma(M, U) \approx g(x_0) - \frac{1}{2M} \ln [2\pi Mg''(x_0)]. \quad (10.25)$$

При $M \rightarrow \infty$ первый член дает точный результат. Чтобы вычислить $g(x_0)$, сначала получим из (10.20) следующие формулы:

$$g(x_0) = \ln f(x_0) - U \ln x_0, \\ g''(x_0) = \frac{f''(x_0)}{f(x_0)} - \frac{U(U-1)}{x_0^2}.$$

Используя для $f(x_0)$ выражение (10.13) (опять с числами g_k) и определяя параметр β равенством

$$x_0 \equiv e^{-\beta}, \quad (10.26)$$

получаем

$$g(x_0) = \ln \left(\sum_{k=0}^{\infty} g_k e^{-\beta E_k} \right) + \beta U, \\ g''(x_0) = \frac{e^{2\beta} \sum_{k=0}^{\infty} g_k (E_k^2 - U^2) e^{-\beta E_k}}{\sum_{k=0}^{\infty} g_k e^{-\beta E_k}} \equiv e^{2\beta} \langle (E - U)^2 \rangle. \quad (10.27)$$

Следовательно,

$$\frac{1}{M} \ln \Gamma(M, U) = \ln \left(\sum_{k=0}^{\infty} g_k e^{-\beta E_k} \right) + \beta U - \frac{1}{2M} \ln [2\pi Mg''(x_0)], \quad (10.28)$$

откуда находим, учитывая также (10.7) и (10.8),

$$\frac{\langle m_k \rangle}{M} = \frac{e^{-\beta E_k}}{\sum_{k=0}^{\infty} e^{-\beta E_k}}, \quad (10.29)$$

$$\frac{\langle m_k^2 \rangle - \langle m_k \rangle^2}{M^2} = \frac{1}{M} \frac{\langle m_k \rangle}{M} \left[1 - \frac{\langle m_k \rangle}{M} - \frac{\langle m_k \rangle}{M} \frac{(E_k - U)^2}{\langle (E - U)^2 \rangle} \right]. \quad (10.30)$$

В пределе $M \rightarrow \infty$ полученная формула является точной. Мы видим, что флуктуации в этом пределе исчезают. Следовательно $\langle m_k \rangle = \bar{m}_k$. Параметр β определяем, исходя из (10.21) и (10.26):

$$U = \frac{\sum_{k=0}^{\infty} E_k e^{-\beta E_k}}{\sum_{k=0}^{\infty} e^{-\beta E_k}} = \langle E \rangle. \quad (10.31)$$

Поэтому β можно отождествить с $1/kT$, где T — абсолютная температура.

При наиболее вероятном распределении вероятность найти систему ансамбля в состоянии с энергией E_k определяется соотношением (10.29). Ансамбль с таким распределением по энергиям представляет собой канонический ансамбль.

§ 2. КЛАССИЧЕСКИЙ ПРЕДЕЛ СТАТИСТИЧЕСКОЙ СУММЫ

Пусть H — гамильтониан системы N тождественных бесспиновых частиц¹⁾. Пусть H представляет собой сумму двух операторов: оператора кинетической энергии K и оператора потенциальной энергии Ω :

$$H = K + \Omega. \quad (10.32)$$

Если $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ — волновая функция системы, то

$$K\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N), \quad (10.33)$$

$$\Omega\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \Omega(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N), \quad (10.34)$$

где m — масса частицы, ∇_i^2 — оператор Лапласа, действующий на \mathbf{r}_i , а $\Omega(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ представляет собой сумму двухчастичных потенциалов:

$$\Omega(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{i < j} v_{ij}, \quad (10.35)$$

где

$$v_{ij} \equiv v(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|). \quad (10.36)$$

В тех случаях, когда это удобно, вместо $(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ мы будем писать $(1, \dots, N)$.

¹⁾ Нетрудно обобщить нижеследующее рассмотрение на случай частиц со спином и на случай смешанной системы, состоящей из частиц двух и более сортов.

Статистическая сумма системы есть

$$Q_N(V, T) = \text{Sp } e^{-\beta H} = \sum_n (\Phi_n, e^{-\beta H} \Phi_n), \quad (10.37)$$

где $\Phi_n(1, \dots, N)$ принадлежит некоторой полной ортонормированной системе волновых функций, а $\Phi_n^*(1, \dots, N)$ — комплексно сопряженная ей функция. Для любого оператора \hat{b}

$$(\Phi_n, \hat{b} \Phi_n) = \int d^{3N} r \Phi_n^*(1, \dots, N) \hat{b} \Phi_n(1, \dots, N). \quad (10.38)$$

Каждая функция Φ_n удовлетворяет граничным условиям, наложенным на систему, и нормирована в ящике объемом V , содержащем систему. Она является симметричной (антисимметричной) функцией $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$, если система состоит из бозонов (фермионов).

Ниже мы покажем, что при достаточно высоких температурах можно приближенно записать

$$Q_N(V, T) \approx \frac{1}{N! h^{3N}} \int d^{3N} p d^{3N} r e^{-\beta H(p, r)}, \quad (10.39)$$

где h — постоянная Планка, а $H(p, r)$ — классический гамильтониан системы

$$H(p, r) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \Omega(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (10.40)$$

Этим самым будет доказано, что при достаточно высоких температурах статистическая сумма приближается к классической статистической сумме с „правильным больцмановским подсчетом“ состояний. Критерий, определяющий „достаточно высокую температуру“, будет получен в процессе доказательства соотношения (10.39).

Рассмотрим идеальный газ, для которого $\Omega(1, \dots, N) \equiv 0$. Собственными функциями гамильтониана являются волновые функции свободных частиц $\Phi_p(1, \dots, N)$, описанные в приложении А, § 2. Индекс p обозначает набор N импульсов

$$p \equiv \{\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N\}. \quad (10.41)$$

Функции Φ_p являются собственными функциями уравнения

$$K \Phi_p(1, \dots, N) = K_p \Phi_p(1, \dots, N), \quad (10.42)$$

где

$$K_p \equiv \frac{1}{2m} (p_1^2 + \dots + p_N^2). \quad (10.43)$$

Для удобства наложим на систему граничные условия периодичности в области объемом V . Тогда допустимые значения \mathbf{p}_i выражаются формулой

$$\mathbf{p}_i = \frac{2\pi\mathbf{h}\mathbf{n}}{V^{1/3}}, \quad (10.44)$$

где \mathbf{n} есть вектор с компонентами $0, \pm 1, \pm 2, \dots$. В явном виде функции $\Phi_p(1, \dots, N)$ записываются так:

$$\begin{aligned} \Phi_p(1, \dots, N) &= \frac{1}{V^N} \sum_p \delta_p [u_{\mathbf{p}_1}(P1) \dots u_{\mathbf{p}_N}(PN)] = \\ &= \frac{1}{V^N} \sum_p \delta_p [u_{\mathbf{p}\mathbf{p}_1}(1) \dots u_{\mathbf{p}\mathbf{p}_N}(N)], \end{aligned} \quad (10.45)$$

$$u_p(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} e^{i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}/h}. \quad (10.46)$$

Обозначения даны в приложении А, § 2. Хотя функция Φ_p имеет индекс $p \equiv \{\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N\}$, но при любой перестановке импульсов $\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N$ она самое большее меняет знак. Поэтому сумма по всем состояниям равна сумме по всем независимым векторам $\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N$, умноженной на $1/N!$. В соответствии с этим

$$\begin{aligned} \text{Sp } e^{-\beta K} &= \frac{1}{N!} \sum_{\mathbf{p}_1 \dots \mathbf{p}_N} (\Phi_p, e^{-\beta K} \Phi_p) = \\ &= \frac{1}{N!} \sum_{\mathbf{p}_1 \dots \mathbf{p}_N} e^{-\beta K_p} \int d^{3N}r |\Phi_p(1, \dots, N)|^2. \end{aligned} \quad (10.47)$$

В пределе $V \rightarrow \infty$ суммирование по \mathbf{p}_i может быть заменено интегрированием:

$$\sum_{\mathbf{p}_i} \rightarrow \frac{V}{h^3} \int d^3p_i. \quad (10.48)$$

Следовательно,

$$\text{Sp } e^{-\beta K} = \frac{1}{N! h^{3N}} \int d^{3N}r J(1, \dots, N), \quad (10.49)$$

где

$$J(1, \dots, N) \equiv V^N \int d^{3N}p e^{-\beta K_p} |\Phi_p(1, \dots, N)|^2. \quad (10.50)$$

В силу (10.45)

$$\begin{aligned} J(1, \dots, N) &= V^N \int d^{3N}p e^{-\beta K_p} \sum_p \delta_p [u_{\mathbf{p}_1}^*(P1) \dots u_{\mathbf{p}_N}^*(PN)] \times \\ &\quad \times \sum_{p'} \delta_{p'} [u_{\mathbf{p}'\mathbf{p}_1}(1) \dots u_{\mathbf{p}'\mathbf{p}_N}(N)]. \end{aligned}$$

Каждый из $N!$ членов суммы \sum_P дает одинаковый вклад в интеграл, так как все они могут быть приведены к одному и тому же интегралу путем перестановки переменных интегрирования. Поэтому

$$J(1, \dots, N) = V^N \int d^{3N} p e^{-\beta K_p} \sum_P \delta_P [u_{p_1}^o(P1) u_{p_1}(1)] \dots [u_{p_N}^o(PN) u_{p_N}(N)].$$

Используя (10.43) и (10.46), находим

$$\begin{aligned} J(1, \dots, N) &= \sum_P \delta_P \int d^{3N} p \prod_{j=1}^N e^{-\beta (\rho_j^2/2m) + i p_j \cdot (\mathbf{r}_j - P \mathbf{r}_j)/\hbar} = \\ &= \sum_P \delta_P \left[\int d^3 p e^{-\beta (\rho^2/2m) + i \mathbf{p} \cdot (\mathbf{r}_1 - P \mathbf{r}_1)/\hbar} \right] \times \\ &\quad \times \left[\int d^3 p e^{-\beta (\rho^2/2m) + i \mathbf{p} \cdot (\mathbf{r}_N - P \mathbf{r}_N)/\hbar} \right] = \\ &= \left[\int d^3 p e^{-\beta \rho^2/2m} \right]^N \sum_P \delta_P [f(\mathbf{r}_1 - P \mathbf{r}_1) \dots f(\mathbf{r}_N - P \mathbf{r}_N)]; \end{aligned} \quad (10.51)$$

здесь

$$f(\mathbf{r}) \equiv \frac{\int d^3 p e^{-\beta (\rho^2/2m) + i \mathbf{p} \cdot \mathbf{r}/\hbar}}{\int d^3 p e^{-\beta \rho^2/2m}} = e^{-\pi r^2/\lambda^2}, \quad (10.52)$$

где $r \equiv |\mathbf{r}|$ и $\lambda = \sqrt{2\pi\hbar^2/mkT}$ — тепловая длина волны. Подставляя (10.51) в (10.49), получаем

$$\begin{aligned} \text{Sp } e^{-\beta K} &= \frac{1}{N! h^{3N}} \int d^{3N} p d^{3N} r e^{-\beta (p_1^2 + \dots + p_N^2)/2m} \times \\ &\quad \times \sum_P \delta_P [f(\mathbf{r}_1 - P \mathbf{r}_1) \dots f(\mathbf{r}_N - P \mathbf{r}_N)]. \end{aligned} \quad (10.53)$$

Это равенство является точным. Для больших температур подынтегральное выражение можно приближенно представить следующим образом. Сумма \sum_P содержит $N!$ членов. Член, соответствующий единичному значению оператора перестановки $P = 1$, равен $[f(0)]^N = 1$. Член, соответствующий перестановке только \mathbf{r}_i и \mathbf{r}_j , равен $[f(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)]^2$. Таким образом, нумеруя перестановки по возрастающему

числу переставляемых координат, приходим к разложению

$$\sum_P \delta_P [f(\mathbf{r}_1 - P\mathbf{r}_1) \dots f(\mathbf{r}_N - P\mathbf{r}_N)] = 1 \pm \sum_{i < j} f_{ij}^2 + \\ + \sum_{i, j, k} f_{ij} f_{ik} f_{kj} \pm \dots, \quad (10.54)$$

где $f_{ij} \equiv f(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$, причем верхний знак относится к бозонам, а нижний — к фермионам. Согласно (10.52), при $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| \gg \lambda$ величина f_{ij} чрезвычайно быстро стремится к нулю. Поэтому

$$\text{Sp } e^{-\beta K} \approx \frac{1}{N! h^{3N}} \int d^{3N} p d^{3N} r e^{-\beta (p_1^2 + \dots + p_N^2)/2m}, \quad (10.55)$$

когда температура столь высока, что

$$\text{Тепловая длина волны гораздо меньше среднего расстояния между частицами.} \quad (10.56)$$

Соотношение (10.39) для идеального газа доказано.

Представляет интерес исследование первой квантовой поправки к классической статистической сумме идеального газа. Если $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| \gg \lambda$, то правую часть равенства (10.54) можно приближенно заменить выражением $1 \pm \sum_{i < j} f_{ij}^2$. В том же приближении, однако, имеем

$$1 \pm \sum_{i < j} f_{ij}^2 \approx \prod_{i < j} (1 \pm f_{ij}^2) = \exp \left(-\beta \sum_{j < i} \tilde{v}_{ij} \right), \quad (10.57)$$

где

$$\tilde{v}_{ij} \equiv -kT \ln(1 \pm f_{ij}^2) = -kT \ln \left[1 \pm \exp \left(-\frac{2\pi |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|^2}{\lambda^2} \right) \right], \quad (10.58)$$

причем верхний знак соответствует бозонам, а нижний — фермионам. Следовательно, при учете первой квантовой поправки формула (10.55) переходит в

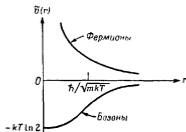
$$\text{Sp } e^{-\beta K} \approx \frac{1}{N! h^{3N}} \int d^{3N} p d^{3N} r \exp \left[-\beta \left(\sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i < j} \tilde{v}_{ij} \right) \right]. \quad (10.59)$$

Мы видим, что учет первой квантовой поправки в статистической сумме идеального газа по своим результатам соответствует введению некоторого эффективного потенциала взаимодействия частиц $\tilde{v}(r)$ ¹⁾ при классическом рассмотрении задачи. Потенциал $\tilde{v}(r)$ является притягивающим для бозонов и отталкивательным для фермионов, как показано на фиг. 64. В этом смысле иногда говорят о „статистическом притяжении“ между бозонами и „статистическом отталкивании“

¹⁾ Такой потенциал впервые обсуждался в работе Уленбека и Гроппера [7].

между фермионами. Надо, однако, подчеркнуть, что появление потенциала $\tilde{v}(r)$ обусловлено исключительно свойствами симметрии волновой функции. Кроме того, он зависит от температуры и поэтому не может рассматриваться как истинный потенциал взаимодействия между частицами.

Обратимся теперь к более общему случаю, когда частицы системы взаимодействуют друг с другом. При вычислении шпуров можно по-прежнему использовать волновые функции свободных частиц Φ_p , так



Фиг. 64. «Статистический потенциал» взаимодействия частиц в идеальном газе, возникающий из-за свойств симметрии волновой функции системы N частиц.

как для этого подходит любая полная ортонормированная система волновых функций.

Прежде всего надо заметить, что в общем случае K не коммутирует с Ω . Поэтому

$$e^{-\beta H} = e^{-\beta(K+\Omega)} \neq e^{-\beta K} e^{-\beta \Omega},$$

поскольку левая часть инвариантна относительно перестановки местами K и Ω , а правая часть — не инвариантна. Чтобы найти подходящую аппроксимацию для $e^{-\beta H}$ при $\beta \rightarrow 0$, примем, что возможно следующее представление:

$$e^{-\beta(K+\Omega)} = e^{-\beta K} e^{-\beta \Omega} e^{C_0} e^{\beta C_1} e^{\beta^2 C_2} \dots; \quad (10.60)$$

здесь C_0, C_1, C_2, \dots являются операторами, которые надо определить, вычисляя n -е производные от обеих частей (10.60) по β и полагая $\beta = 0$. Для $n = 0, 1, 2, \dots$ последовательно находим

$$\begin{aligned} C_0 &= 0, \\ C_1 &= 0, \\ C_2 &= -\frac{1}{2} [K, \Omega], \\ &\dots \end{aligned} \quad (10.61)$$

Если бы коммутатор $[K, \Omega]$ коммутировал и с K , и с Ω , то мы получили бы $C_n = 0$ ($n > 2$). В нашем случае это не так, но мы примем,

что для достаточно малых β хорошим приближением является следующее выражение:

$$e^{-\beta(K+\Omega)} \approx e^{-\beta K} e^{-\beta\Omega} e^{-\frac{1}{2}\beta^2[K, \Omega]}, \quad (10.62)$$

Таким образом,

$$Q_N(V, T) \approx \text{Sp} [e^{-\beta K} e^{-\beta\Omega} e^{-\frac{1}{2}\beta^2[K, \Omega]}], \quad (10.63)$$

Используя (10.33) и (10.34), нетрудно убедиться, что

$$[K, \Omega] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{j=1}^N \nabla_j^2 \Omega - \frac{\hbar^2}{m} \sum_{j=1}^N (\nabla_j \Omega) \cdot \nabla_j, \quad (10.64)$$

где мы предполагаем, что и $\nabla_j^2 \Omega$, и $\nabla_j \Omega$ существуют. Данное предположение не снижает общности рассмотрения, так как действительные потенциалы взаимодействия, если они вообще существуют, всегда могут быть представлены гладкой функцией координат. Чтобы упростить дальнейшие вычисления, заменим $-\nabla_j \Omega$ постоянным вектором \mathbf{F} , представляющим собой среднюю силу, действующую на молекулу. Соответственно запишем

$$-\frac{1}{2} \beta^2 [K, \Omega] \approx -\beta \Omega' - \frac{i\beta\hbar}{2m} \mathbf{F} \cdot \mathbf{P}_{\text{опер}}, \quad (10.65)$$

где $\mathbf{P}_{\text{опер}}$ есть оператор полного импульса, а

$$\Omega' \equiv \frac{\beta\hbar^2}{4m} \sum_{j=1}^N \nabla_j^2 \Omega = \frac{\beta\hbar^2}{2m} \sum_{i < j} \Phi_{ij}, \quad (10.66)$$

причем

$$\begin{aligned} \Phi_{ij} &\equiv \varphi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|), \\ \varphi(\mathbf{r}) &\equiv \nabla^2 v(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (10.67)$$

Из (10.65) и (10.62) находим

$$Q_N(V, T) \approx \frac{1}{N!} \sum_{\mathbf{p}_1 \dots \mathbf{p}_N} (\Phi_{\mathbf{p}_1} e^{-\beta(K_{\mathbf{p}_1} + \Omega + \Omega')} e^{-i(\beta\hbar/2m)\mathbf{F} \cdot \mathbf{P}} \Phi_{\mathbf{p}_N}), \quad (10.68)$$

где $\mathbf{P} = \mathbf{p}_1 + \dots + \mathbf{p}_N$. Действуя далее так же, как в случае идеального газа, находим

$$Q_N(V, T) \approx \frac{1}{N! h^{3N}} \int d^{3N} \mathbf{r} e^{-\beta(\Omega + \Omega')} J^N(1, \dots, N), \quad (10.69)$$

где

$$J^N(1, \dots, N) \equiv V^N \int d^{3N} \mathbf{p} e^{-\beta K_{\mathbf{p}}} e^{-i(\beta\hbar/2m)\mathbf{F} \cdot \mathbf{P}} |\Phi_{\mathbf{p}}(1, \dots, N)|^2. \quad (10.70)$$

Вычисление $J'(1, \dots, N)$ производится аналогично вычислению $J(1, \dots, N)$. Пусть

$$\mathbf{R} \equiv \frac{\beta^2 \hbar^2}{2m} \mathbf{F}; \quad (10.71)$$

тогда

$$\begin{aligned} J'(1, \dots, N) &= \sum_p \delta_p \int d^{3N} p \prod_{j=1}^N e^{-\beta(\rho_j^2/2m) + i p_j \cdot (\mathbf{r}_j - P \mathbf{r}_j - \mathbf{R})/\hbar} = \\ &= \left[\int d^3 p e^{-\beta \rho^2/2m} \right]^N \sum_p \delta_p \left[f(\mathbf{r}_1 - P \mathbf{r}_1 - \mathbf{R}) \dots f(\mathbf{r}_N - P \mathbf{r}_N - \mathbf{R}) \right], \end{aligned} \quad (10.72)$$

где $f(\mathbf{r})$ определяется соотношением (10.52). Вновь можно использовать приближения (10.54) и (10.57). Следовательно,

$$Q_N(V, T) \approx \frac{1}{N! \hbar^{3N}} \int d^{3N} p d^{3N} r e^{-\beta H(p, r)} e^{-\beta(\Omega' + \Omega'')}, \quad (10.73)$$

где Ω' дается выражением (10.66), а Ω'' определяется соотношением

$$e^{-\beta \Omega''} \equiv \prod_{i < j} [1 \pm f(\mathbf{r}_i - P \mathbf{r}_j - \mathbf{R})] \begin{pmatrix} \text{Бозе} \\ \text{Ферми} \end{pmatrix}. \quad (10.74)$$

Таким образом, если пренебречь величиной $\Omega' + \Omega''$, то мы получим соотношение (10.39). С помощью (10.66) и (10.74) можно написать

$$\Omega' + \Omega'' = \sum_{i < j} \tilde{\varphi}'_{ij}, \quad (10.75)$$

где

$$\tilde{\varphi}'_{ij} \equiv \tilde{\varphi}'(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j), \quad (10.76)$$

причем

$$\begin{aligned} \tilde{\varphi}'(\mathbf{r}) &\equiv \frac{\lambda^2}{4\pi} \nabla^2 \varphi(r) - kT \ln(1 \pm e^{-\rho}) \begin{pmatrix} \text{Бозе} \\ \text{Ферми} \end{pmatrix}, \\ \rho &= \frac{\pi}{\lambda^2} \left| \mathbf{r} - \frac{\beta^2 \hbar^2}{2m} \mathbf{F} \right|^2. \end{aligned} \quad (10.77)$$

Следовательно, величиной $\Omega' + \Omega''$ можно пренебречь, если одновременно выполняются условия:

$$\begin{aligned} &\text{Тепловая длина волны гораздо меньше} \\ &\text{среднего расстояния между частицами,} \end{aligned} \quad (10.78)$$

$$\begin{aligned} &\text{Тепловая длина волны гораздо меньше некоторой} \\ &\text{длины, характеризующей потенциал взаимодействия.} \end{aligned} \quad (10.79)$$

Таковы качественные условия справедливости соотношения (10.39).

§ 3. ВАРИАЦИОННЫЙ ПРИНЦИП

В квантовой механике хорошо известен следующий вариационный принцип. Если гамильтониан системы является эрмитовым оператором, то энергия основного состояния системы есть наименьшая возможная величина математического ожидания гамильтониана, вычисленного с помощью произвольной нормированной волновой функции, которая должна лишь удовлетворять граничным условиям задачи и свойствам симметрии системы. Этот принцип можно использовать для нахождения верхней границы энергии основного состояния. Аналогичный принцип можно сформулировать для свободной энергии Гельмгольца системы. Он основывается на следующей теореме Пайерлса [8]¹⁾.

Теорема. Пусть H есть эрмитов оператор Гамильтона системы. Пусть $\{\Phi_n\}$ — произвольная ортонормированная совокупность волновых функций²⁾ системы. Тогда статистическая сумма Q удовлетворяет следующему неравенству:

$$Q \geq \sum_n e^{-\beta(\Phi_n, H\Phi_n)}. \quad (10.80)$$

Равенство имеет место в том случае, когда $\{\Phi_n\}$ есть полная система собственных функций оператора H .

Согласно этой теореме, мы можем в принципе получить Q , варьируя совокупность $\{\Phi_n\}$ до тех пор, пока не получим наибольшее возможное значение правой части (10.80). Напомним, что свободная энергия Гельмгольца уменьшается при увеличении статистической суммы. Кроме того, если $\{\Phi_n\}$ являются невозмущенными волновыми функциями, то выражение $(\Phi_n, H\Phi_n)$ есть поправка к энергии в первом порядке теории возмущений. Поэтому можно сформулировать следующий вариационный принцип для вычисления свободной энергии Гельмгольца.

Чтобы найти свободную энергию Гельмгольца системы, вначале находим все ее уровни энергии в первом порядке теории возмущений с помощью совокупности произвольных невозмущенных волновых функций $\{\Phi_n\}$. Эти уровни энергии определяют статистическую сумму и, следовательно, свободную энергию Гельмгольца. Варьируя $\{\Phi_n\}$, найдем наименьшее возможное значение последней. Это минимальное значение есть истинная свободная энергия Гельмгольца.

Доказательство соотношения (10.80) достаточно провести в предположении, что $\{\Phi_n\}$ есть полная система функций. Неполную систему можно рассматривать как полную систему, в которой опущены некоторые члены. Поскольку правая часть (10.80) есть сумма положи-

¹⁾ Приводимое доказательство принадлежит ван Кампену (неопубликованная работа).

²⁾ Заметим, что система функций $\{\Phi_n\}$ не обязательно должна быть полной.

тельных членов, неравенство (10.80) будет тем более справедливо для неполной системы, если мы докажем его для полной системы функций.

Пусть $\{\Phi_n\}$ есть полная система ортонормированных волновых функций, удовлетворяющих граничным условиям и требованиям симметрии задачи. Тогда

$$Q \equiv \sum_n (\Phi_n, e^{-\beta H} \Phi_n). \quad (10.81)$$

Обозначим

$$q \equiv \sum_n e^{-\beta (\Phi_n, H \Phi_n)}. \quad (10.82)$$

Как было указано выше, чтобы доказать (10.80), достаточно показать, что

$$Q \geq q. \quad (10.83)$$

Покажем, что (10.83) является следствием следующей леммы.

Лемма. Пусть

- а) $\{x_n\}$ есть совокупность действительных чисел,
 б) $\{c_n\}$ есть совокупность действительных чисел, удовлетворяющих условиям

$$c_n \geq 0,$$

$$\sum_n c_n = 1.$$

в) $\overline{f(x)} \equiv \sum_n c_n f(x_n)$ для любой функции $f(x)$. Тогда если $f''(x) \geq 0$, то

$$\overline{f(x)} \geq f(\bar{x}).$$

Доказательство. По теореме о среднем значении

$$f(x) = f(\bar{x}) + (x - \bar{x}) f'(\bar{x}) + \frac{1}{2} (x - \bar{x})^2 f''(x_1),$$

где x_1 — фиксированное действительное число. Используя условие $\sum_n c_n = 1$, получаем

$$\overline{f(x)} = f(\bar{x}) + \frac{1}{2} \overline{(x - \bar{x})^2 f''(x_1)}.$$

Второй член здесь не отрицателен, ибо $c_n \geq 0$ и $f''(x) \geq 0$. Следовательно, лемма доказана.

Доказательство соотношения (10.83) проводится следующим образом. Пусть $\{\Psi_n\}$ есть полная система ортонормированных собственных функций оператора H :

$$H\Psi_n = E_n\Psi_n. \quad (10.84)$$

Поскольку оператор H эрмитов, собственные значения E_n действительны. Существует унитарное преобразование, переводящее $\{\Psi_n\}$ в $\{\Phi_n\}$:

$$\Phi_n = \sum_m S_{nm} \Psi_m, \quad (10.85)$$

где $\{S_{nm}\}$ — совокупность комплексных чисел, удовлетворяющих условию

$$\sum_l S_{ln}^* S_{lm} = \sum_l S_{nl}^* S_{ml} = \delta_{nm}. \quad (10.86)$$

Поэтому

$$Q = \sum_n \langle \Phi_n, e^{-\beta H} \Phi_n \rangle = \sum_n \langle \Psi_n, e^{-\beta H} \Psi_n \rangle = \sum_n e^{-\beta E_n}. \quad (10.87)$$

Замечаем, что

$$\langle \Phi_n, H \Phi_n \rangle = \sum_l |S_{nl}|^2 E_l \quad (10.88)$$

и

$$\sum_n |S_{nl}|^2 = 1. \quad (10.89)$$

Следовательно, разность $Q - q$ может быть записана в виде

$$Q - q = \sum_n \left(\sum_l |S_{nl}|^2 e^{-\beta E_l} - e^{-\beta \sum_l |S_{nl}|^2 E_l} \right). \quad (10.90)$$

Для любого n следующие выражения удовлетворяют требованиям доказанной леммы:

$$\begin{aligned} \bar{E} &\equiv \sum_l |S_{nl}|^2 E_l, \\ \bar{f}(\bar{E}) &\equiv \sum_l |S_{nl}|^2 e^{-\beta E_l}. \end{aligned} \quad (10.91)$$

Каждый член суммы (10.90) имеет вид $\bar{f}(\bar{E}) - f(\bar{E})$ и, согласно лемме, не является отрицательным. Поэтому $Q - q \geq 0$, что и требовалось доказать.

Задачи

10.1. Вывести путем интегрирования методом перевала формулу для статистической суммы идеального бозе-газа из N частиц.

10.2. а. Найти уравнения состояния идеального бозе-газа и идеального ферми-газа в пределе высоких температур. Включить первую квантовую поправку. (См. также задачу 8.9).

б. Оценить для идеальных газов H_2 , He, N_2 температуру, ниже которой квантовые эффекты становятся существенными.

10.3. *Парная корреляционная функция.* Парная корреляционная функция $D(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ для системы частиц определяется следующим образом:

$D(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d^3r_1 d^3r_2$ есть вероятность одновременного нахождения частицы в элементе объема d^3r_1 около точки \mathbf{r}_1 и частицы в элементе объема d^3r_2 около точки \mathbf{r}_2 .

Вычислить $D(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ для идеального бозе-газа и идеального ферми-газа в пределе высоких температур. Учесть квантовые поправки только в низшем приближении.

Решение. При классическом расчете получаем

$$D(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{N(N-1) \int d^3N p d^3r_3 \dots d^3r_N e^{-\beta H(p, r)}}{\int d^3N p d^3N r e^{-\beta H(p, r)}}.$$

Для нашей задачи используем эту формулу с гамильтонианом

$$H(p, r) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i < j} \tilde{v}_{ij}.$$

Для простоты примем, что плотность газа почти равна нулю. Переходя к пределу $N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$ при условии, что $N/V \rightarrow 0$, получаем

$$\begin{aligned} D(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &\approx \frac{N(N-1) V^{N-2} \left[1 \pm f_{12}^2 \pm \frac{N(N-1)}{2V} \int d^3r f^2(r) \right]}{1 \pm \frac{N(N-1)}{2V} \int d^3r f^2(r)} \approx \\ &\approx \frac{1}{v^2} \left[1 \pm \exp\left(-\frac{2\pi}{\lambda^2} |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^2\right) \right]. \end{aligned}$$

Этот результат остается справедливым при конечном v и $\lambda^2/v \ll 1$, хотя наш вывод не дает оснований для такого заключения.

10.4. *Модель ферромагнетика.* Рассмотрим решетку N фиксированных атомов, имеющих спин $1/2$. Операторами спина i -го атома в квантовой механике являются спиновые матрицы Паули σ_i . Предполагая, что спин-спиновое взаимодействие имеет место только между ближайшими соседями, получаем модель ферромагнетика Гейзенберга с гамильтонианом

$$H_{\text{Гейз}} = -\lambda \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i \cdot \sigma_j - \mu \sum_{i=1}^N \sigma_i \cdot \mathbf{B},$$

где $\langle ij \rangle$ обозначает пару ближайших соседей, \mathbf{B} — однородное внешнее магнитное поле, λ и μ — положительные постоянные.

В другой модели, модели Изинга, i -му атому приписывается число s_i , которое принимает значения $+1$ и -1 , причем гамильтониан записывается в виде

$$H_{\text{Из}} = -\lambda \sum_{\langle ij \rangle} s_i s_j - \mu \sum_{i=1}^N s_i B_z,$$

где B_z есть z -компонента \mathbf{B} .

Используя вариационный принцип, показать, что при одинаковой температуре свободная энергия Гельмгольца модели Гейзенберга не больше, чем свободная энергия модели Изинга.

ИДЕАЛЬНЫЙ ФЕРМИ-ГАЗ

§ 1. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ИДЕАЛЬНОГО ФЕРМИ-ГАЗА

Уравнение состояния идеального ферми-газа, состоящего из бесспиновых частиц, можно получить, исключая z из уравнений (9.67). Исследуем, во-первых, поведение z , определяемое вторым уравнением (9.67), а именно

$$\frac{\lambda^3}{v} = f_{3/2}(z), \quad (11.1)$$

где $v = V/N$ и

$$f_{3/2}(z) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} dx \frac{x^2}{z^{-1}e^{x^2} + 1}. \quad (11.2)$$

Нетрудно проверить, что $f_{3/2}(z)$ есть монотонно возрастающая функция z . Для малых z имеем разложение в степенной ряд

$$f_{3/2}(z) = z - \frac{z^2}{2^{3/2}} + \frac{z^3}{3^{3/2}} - \frac{z^4}{4^{3/2}} + \dots \quad (11.3)$$

Для больших z можно получить асимптотическое разложение, следуя методу Зоммерфельда. Пусть $kT\nu$ есть химический потенциал, определяемый равенством

$$kT\nu = \left(\frac{\partial A}{\partial N} \right)_{V, T} \quad (11.4)$$

и связанный с z формулой¹⁾

$$\nu = \ln z. \quad (11.5)$$

Тогда

$$\begin{aligned} f_{3/2}(z) &= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} dx \frac{x^2}{e^{x^2-\nu} + 1} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} dy \frac{\sqrt{y}}{e^{y-\nu} + 1} = \\ &= \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} dy \frac{y^{3/2} e^{y-\nu}}{(e^{y-\nu} + 1)^2}. \end{aligned} \quad (11.6)$$

¹⁾ См. задачу 8.5.

Последнее равенство получено путем интегрирования по частям. Разлагая $y^{3/2}$ в ряд Тейлора вблизи точки v , находим

$$\begin{aligned} f_{3/2}(z) &= \\ &= \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} dy \frac{e^{y-v}}{(e^{y-v} + 1)^2} \left[v^{3/2} + \frac{3}{2} v^{1/2} (y-v) + \frac{3}{8} v^{-1/2} (y-v)^2 + \dots \right] = \\ &= \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \int_{-v}^{\infty} dt \frac{e^t}{(e^t + 1)^2} \left(v^{3/2} + \frac{3}{2} v^{1/2} t + \frac{3}{8} v^{-1/2} t^2 + \dots \right). \end{aligned}$$

Запишем теперь

$$\int_{-v}^{\infty} = \int_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{-v}.$$

Второй интеграл есть величина порядка e^{-v} . Поэтому

$$\begin{aligned} f_{3/2}(z) &= \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \frac{e^t}{(e^t + 1)^2} \left(v^{3/2} + \frac{3}{2} v^{1/2} t + \frac{3}{8} v^{-1/2} t^2 + \dots \right) + O(e^{-v}) = \\ &= \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \left(I_0 v^{3/2} + \frac{3}{2} I_1 v^{1/2} + \frac{3}{8} I_2 v^{-1/2} + \dots \right) + O(e^{-v}), \end{aligned} \quad (11.7)$$

где

$$I_n \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} dt \frac{t^n e^t}{(e^t + 1)^2}. \quad (11.8)$$

Если исключить множитель t^n , то оставшая часть подынтегрального выражения является четной функцией t . Поэтому $I_n = 0$ для нечетных n . Для четных n имеем

$$I_0 = -2 \int_0^{\infty} dt \frac{d}{dt} \frac{1}{e^t + 1} = 1, \quad (11.9)$$

а для четных $n > 0$

$$\begin{aligned} I_n &= -2 \left[\frac{\partial}{\partial \lambda} \int_0^{\infty} dt \frac{t^{n-1}}{e^{\lambda t} + 1} \right]_{\lambda=1} = 2n \int_0^{\infty} du \frac{u^{n-1}}{e^u + 1} = \\ &= (n-1)!(2n)(1 - 2^{1-n}) \zeta(n), \end{aligned} \quad (11.10)$$

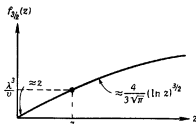
где $\zeta(n)$ есть дзета-функция Римана от n ; значения этой функции протабулированы (см., например, таблицы Янке и Эмде [9]). Приведем некоторые значения $\zeta(n)$:

$$\zeta(2) = \frac{\pi^2}{6}, \quad \zeta(4) = \frac{\pi^4}{90}, \quad \zeta(6) = \frac{\pi^6}{945}.$$

Поэтому

$$f_{3/2}(z) = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \left[(\ln z)^{3/2} + \frac{\pi^2}{8} (\ln z)^{-1/2} + \dots \right] + O(z^{-1}). \quad (11.11)$$

График функции $f_{3/2}(z)$ показан на фиг. 65. По этому графику можно найти определяемое формулой (11.1) значение z для любого данного



Фиг. 65. Функция $f_{3/2}(z)$.

положительного значения λ^3/v . Видно, что z монотонно возрастает при увеличении λ^3/v . При фиксированных v активность z монотонно увеличивается при уменьшении температуры.

Высокие температуры и малые плотности ($\lambda^3/v \ll 1$)

При $\lambda^3/v \ll 1$ среднее расстояние между частицами $v^{1/3}$ гораздо больше тепловой длины волны λ . Можно ожидать, что в этих условиях квантовые эффекты пренебрежимо малы. Из (11.1) и (11.3) получаем

$$\frac{\lambda^3}{v} = z - \frac{z^2}{2^{3/2}} + \dots$$

Разрешая это уравнение относительно z , имеем

$$z = \frac{\lambda^3}{v} + \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\frac{\lambda^3}{v} \right)^2 + \dots \quad (11.12)$$

Таким образом, при $\lambda^3 \rightarrow 0$ ($T \rightarrow \infty$) (11.12) переходит в уравнение (9.52), соответствующее случаю газа Больцмана. Средние числа заполнения (9.65) принимают вид, соответствующий распределению Максвелла — Больцмана

$$\langle n_p \rangle \approx \frac{\lambda^3}{v} e^{-\beta \epsilon_p}. \quad (11.13)$$

Уравнение состояния (9.67) записывается следующим образом:

$$\frac{Pv}{kT} = \frac{v}{\lambda^3} \left(z - \frac{z^2}{2^{3/2}} + \dots \right) = 1 + \frac{1}{2^{3/2}} \frac{\lambda^3}{v} + \dots \quad (11.14)$$

Таким образом, уравнение состояния здесь имеет вид вириального разложения. Но поправки к формуле для классического идеального газа возникают не за счет молекулярных взаимодействий, а за счет квантовых эффектов. Второй вириальный коэффициент в этом случае равен

$$\frac{\lambda^3}{2^{5/2}} = \frac{1}{2^{5/2}} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mkT} \right)^{3/2}. \quad (11.15)$$

Все другие термодинамические функции сводятся к соответствующим функциям для случая классического идеального газа плюс малые поправки.

Низкие температуры и большие плотности ($\lambda^3/v \gg 1$)

При $\lambda^3/v \gg 1$ средняя длина волны де Бройля частицы гораздо больше среднего расстояния между частицами. Поэтому квантовые эффекты, в частности принцип Паули, играют важную роль.

Вблизи абсолютного нуля, согласно (11.1) и (11.11), имеем

$$\frac{1}{v} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mkT} \right)^{3/2} \approx \frac{4}{3\sqrt{\pi}} (\ln z)^{3/2}. \quad (11.16)$$

Следовательно,

$$z \approx e^{\beta\epsilon_F}, \quad (11.17)$$

где

$$\epsilon_F \equiv \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{6\pi^2}{v} \right)^{2/3}. \quad (11.18)$$

Это так называемая *энергия Ферми*. Чтобы понять ее физический смысл, исследуем $\langle n_p \rangle$ вблизи абсолютного нуля:

$$\langle n_p \rangle \approx \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_p - \epsilon_F)} + 1}. \quad (11.19)$$

При $\epsilon_p < \epsilon_F$ экспонента в знаменателе стремится к нулю при $T \rightarrow 0$ ($\beta \rightarrow \infty$). Следовательно, $\langle n_p \rangle = 1$. При $\epsilon_p > \epsilon_F$ в этом случае $\langle n_p \rangle = 0$. Таким образом,

$$\langle n_p \rangle_{T=0} = \begin{cases} 1 & (\epsilon_p < \epsilon_F), \\ 0 & (\epsilon_p > \epsilon_F). \end{cases} \quad (11.20)$$

Физический смысл этой формулы ясен. Согласно принципу Паули, в одном и том же состоянии не может находиться более одной частицы. Поэтому в системе, находящейся в основном состоянии, частицы занимают последовательно наиболее низкие уровни и заполняют все уровни вплоть до уровня, соответствующего энергии ϵ_F . В пространстве импульсов частицы заполняют сферу радиусом p_F . Эта сфера иногда называется сферой Ферми. Таким образом, ϵ_F есть

просто одночастичный энергетический уровень, ниже которого расположено ровно N одночастичных состояний. Исходя из этого определения, вычислим ϵ_F независимо. Величина ϵ_F определяется условием

$$\sum_{\mathbf{p}} \langle n_{\mathbf{p}} \rangle_{T=0} = N,$$

которое в соответствии с (11.20) эквивалентно условию

$$\frac{V}{h^3} \int_{\epsilon_{\mathbf{p}} < \epsilon_F} d^3 p = N.$$

Полагая $\epsilon_F = p_F^2/2m$, находим, что импульс p_F должен удовлетворять условию

$$\frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \frac{4\pi}{3} p_F^3 = N, \quad (11.21)$$

откуда следует (11.18).

Последнее вычисление показывает также, как изменяется энергия ϵ_F , когда частицы обладают спином. Если спин частицы равен $\hbar s$, тогда при данном импульсе p имеется $2s+1$ одночастичных состояний, обладающих одной энергией ϵ_p . Следовательно, (11.21) переходит в следующее равенство:

$$(2s+1) \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \frac{4\pi}{3} p_F^3 = N, \quad (11.22)$$

что дает

$$\epsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{6\pi^2}{2s+1} \frac{1}{v} \right)^{2/3}. \quad (11.23)$$

Можно интерпретировать соотношение (11.22) и по-иному. Частица со спином $\hbar s$ может иметь $2s+1$ различных ориентаций спина. Частицы с различно ориентированными спинами могут иметь какую угодно симметрию относительно перестановок их *пространственных* координат. Поэтому систему N фермионов со спином $\hbar s$ можно рассматривать как состоящую из $2s+1$ независимых ферми-газов, содержащих каждый $N/(2s+1)$ бесспиновых частиц; отсюда непосредственно следует (11.22).

Чтобы найти термодинамические функции при низких температурах и больших плотностях, получим сначала разложение для химического потенциала из (11.1) и (11.11):

$$kTv = kT \ln z = \epsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\epsilon_F} \right)^2 + \dots \right]. \quad (11.24)$$

Параметром разложения является kT/ϵ_F . Если определить *температуру Ферми* T_F , являющуюся функцией плотности, соотношением

$$kT_F = \epsilon_F, \quad (11.25)$$

то случай низких температур и высоких плотностей означает $T \ll T_F$. В этой области газ является, как говорят, *вырожденным*, так как

частицы стремятся занять наинизшие энергетические уровни. По этой причине T_F называется также *температурой вырождения*.

Средние числа заполнения даются формулой

$$\langle n_p \rangle = \frac{1}{e^{\beta \varepsilon_p} + 1}, \quad (11.26)$$

где v определяется соотношением (11.24). Поскольку $\varepsilon_p = p^2/2m$, среднее число заполнения n_p зависит от p только через p^2 . Ход зависимости n_p от энергии показан на фиг. 66.

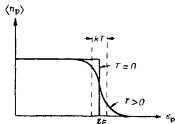
Внутренняя энергия равна

$$U = \sum_p \varepsilon_p \langle n_p \rangle = \frac{V}{h^3} \frac{4\pi}{2m} \int_0^\infty dp p^4 \langle n_p \rangle.$$

После интегрирования по частям получаем

$$U = \frac{V}{4\pi^2 m h^3} \int_0^\infty dp p^5 \left(-\frac{\partial}{\partial p} \langle n_p \rangle \right) = \frac{\beta V}{20\pi^2 m^2 h^2} \int_0^\infty dp \frac{p^5 e^{\beta \varepsilon_p}}{(e^{\beta \varepsilon_p} + 1)^2}. \quad (11.27)$$

Из формы кривой на фиг. 66 видно, что производная $\partial \langle n_p \rangle / \partial p$ обладает острым максимумом при $p = p_F$. При абсолютном нуле эта



Фиг. 66. Средние числа заполнения в идеальном ферми-газе.

производная равна δ -функции в точке $p = p_F$. Поэтому интеграл в (11.27) можно вычислить, разлагая множитель p^5 около точки $p = p_F$. Процедура аналогична той, которую мы использовали при выводе соотношения (11.11). Подставляя значение v , определяемое из (11.24), получаем асимптотическое разложение

$$U = \frac{3}{5} N \varepsilon_F \left[1 + \frac{5}{12} \pi^2 \left(\frac{kT}{\varepsilon_F} \right)^2 + \dots \right]. \quad (11.28)$$

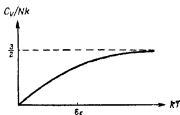
Первый член равен энергии основного состояния ферми-газа при данной плотности, в чем нетрудно убедиться, показав, что

$$\sum_{|p| < p_F} \frac{p^2}{2m} = \frac{3}{5} N \epsilon_F. \quad (11.29)$$

Удельная теплоемкость при постоянном объеме получается непосредственно из (11.28):

$$\frac{C_V}{Nk} \approx \frac{\pi^2}{2} \frac{kT}{\epsilon_F}. \quad (11.30)$$

Таким образом, при $T \rightarrow 0$ теплоемкость линейно стремится к нулю и третий закон термодинамики оказывается выполненным. Как мы уже знаем, при $T \rightarrow \infty$ величина C_V/Nk приближается к $3/2$. График



Фиг. 67. Удельная теплоемкость идеального ферми-газа.

изменения C_V/Nk с температурой приведен на фиг. 67. То обстоятельство, что при низких температурах теплоемкость пропорциональна T , можно понять следующим образом. При $T > 0$ средние числа заполнения $\langle n_p \rangle$ отличаются от чисел заполнения при $T = 0$, потому что некоторые частицы возбуждаются и переходят на уровни энергии $\epsilon_p > \epsilon_F$. Грубо говоря, частицы с энергиями, меньшими ϵ_F на величину порядка kT , возбуждаются и переходят в состояния с энергиями, большими ϵ_F на величину того же порядка (см. фиг. 66). Число возбужденных частиц, очевидно, есть величина порядка $(kT/\epsilon_F)N$. Таким образом, полная энергия возбуждения (по отношению к основному состоянию) есть $\Delta U \approx (kT/\epsilon_F)NkT$, откуда следует, что $C_V \approx (kT/\epsilon_F)Nk$.

Из (9.78) и (11.28) вытекает уравнение состояния

$$P = \frac{2}{3} \frac{U}{V} = \frac{2}{5} \frac{\epsilon_F}{v} \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\epsilon_F} \right)^2 + \dots \right]. \quad (11.31)$$

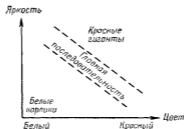
Уравнение показывает, что даже при абсолютном нуле температуры идеальный ферми-газ должен удерживаться фиксированными внешними стенками, так как давление не обращается в нуль. Этот результат

является следствием принципа Паули, согласно которому только одна частица может иметь импульс, равный нулю. Все остальные частицы должны иметь импульсы конечной величины, что и приводит к появлению «нулевого» конечного давления при абсолютном нуле температуры.

При произвольных значениях λ^3/v для получения термодинамических функций следует воспользоваться численными методами нахождения функций $f_{3/2}(z)$ и $f_{5/2}(z)$.

§ 2. ТЕОРИЯ ЗВЕЗД „БЕЛЫХ КАРЛИКОВ“

Наблюдения показывают, что яркость звезды пропорциональна ее цвету (т. е. преимущественно испускаемой длине волны излучения). Коэффициент пропорциональности приблизительно одинаков для всех звезд. Если нанести на график зависимость яркости от цвета, то получается так называемая диаграмма Герцпрунга — Рассела, на которой большинство звезд попадают в линейную полосу, именуемую



Ф и г. 68. Диаграмма Герцпрунга — Рассела.

главной последовательностью, что показано на фиг. 68. Существуют, однако, звезды, являющиеся исключением из этого правила. Имеются так называемые красные гиганты — огромные звезды, аномально яркие для своего красного цвета; имеются также «белые карлики», маленькие звезды, аномально тусклые для своего белого цвета. Белые карлики — интересный объект нашего исследования, так как в хорошем приближении их можно рассматривать как вырожденный ферми-газ.

Как было установлено в результате детального изучения строения белых карликов, их недостаточная яркость объясняется тем, что запас водорода, главный источник энергии звезд, уже использован; эти звезды состоят в основном из гелия. Та слабая яркость, которая все же наблюдается, обусловлена гравитационной энергией, освобождающейся при медленном сжатии звезды. По-видимому, эти звезды достигли конечного этапа эволюции звезд. Одна из ближайших к нам звезд, спутник Сириуса, расположенная на расстоянии 8 световых лет от Солнечной системы, является белым карликом. Существование

этой звезды, которая столь слаба, что ее нельзя видеть невооруженным глазом, было впервые предсказано Бесселем, который пытался объяснить кажущуюся неправильность движения Сириуса, как бы вращающегося около некоторой точки в пустом пространстве.

Идеализированную модель белого карлика можно построить на основе характеристических свойств такой звезды:

Состав: в основном гелий

Плотность $\approx 10^7 \text{ г/см}^3 \approx 10^7 \rho_{\odot}$

Масса $\approx 10^{33} \text{ г} \approx M_{\odot}$

Внутренняя температура $\approx 10^7 \text{ }^{\circ}\text{К} \approx T_{\odot}$

где символ \odot обозначает величины, относящиеся к Солнцу. Таким образом, белый карлик представляет собой гелий, находящийся при чрезвычайно высокой температуре и при огромном давлении. Температура $10^7 \text{ }^{\circ}\text{К}$ соответствует тепловой энергии в 1000 эв . Поэтому атомы гелия, по-видимому, полностью ионизированы и звезду можно рассматривать как газ, состоящий из ядер гелия и электронов. Можно считать, что электронный газ есть идеальный ферми-газ с плотностью примерно 10^{30} электронов в 1 см^3 . Это соответствует энергии Ферми

$$\varepsilon_F \approx \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{v^{2/3}} \approx 20 \text{ Мэв}$$

и температуре Ферми

$$T_F \approx 10^{11} \text{ }^{\circ}\text{К}.$$

Поскольку температура Ферми гораздо выше температуры звезды, электронный газ в высокой степени вырожден и ведет себя так же, как обыкновенный электронный газ при абсолютном нуле температуры. Можно рассматривать электронный газ звезды как ферми-газ в его основном состоянии. Огромному давлению электронного газа противодействует гравитационное притяжение, которое делает звезду устойчивой. Эта гравитационная связь обязана своим происхождением почти исключительно ядрам гелия в звезде. Давлением, обусловленным кинетическим движением ядер гелия, а также давлением излучения мы будем пренебрегать.

Таким образом, мы приходим к следующей идеализированной модели: белый карлик рассматривается как система N электронов в основном состоянии с такой высокой плотностью, что поведение электронов надо описывать в рамках релятивистской динамики. Электроны движутся на фоне системы $N/2$ неподвижных ядер гелия, обуславливающих гравитационное притяжение, удерживающее всю систему

в устойчивом состоянии¹⁾. Такая модель должна проявлять характерные свойства, обусловленные одновременно принципом Паули, релятивистской динамикой и гравитационным притяжением.

Вычислим вначале давление ферми-газа релятивистских электронов в его основном состоянии. Состояния отдельного электрона характеризуются его импульсом p и спиновым квантовым числом $s = \pm 1/2$. Одночастичные уровни энергии не зависят от числа s :

$$\epsilon_{ps} = \sqrt{(pc)^2 + (m_e c^2)^2},$$

где m_e — масса электрона. Энергия основного состояния ферми-газа дается формулой

$$E_0 = 2 \sum_{|p| < p_F} \sqrt{(pc)^2 + (m_e c^2)^2} = \frac{2V}{h^3} \int_0^{p_F} d p 4\pi p^2 \sqrt{(pc)^2 + (m_e c^2)^2}, \quad (11.32)$$

где импульс Ферми p_F определяется равенством

$$\frac{V}{h^3} \left(\frac{4}{3} \pi p_F^3 \right) = \frac{N}{2},$$

или

$$p_F = h \left(\frac{3\pi^2}{v} \right)^{1/3}. \quad (11.33)$$

Вводя в (11.32) новую переменную интегрирования $x = p/m_e c$, находим

$$\frac{E_0}{N} = \frac{m_e^5 c^5}{\pi^2 h^2} v f(x_F), \quad (11.34)$$

где

$$f(x_F) = \int_0^{x_F} dx x^2 \sqrt{1+x^2} = \begin{cases} \frac{1}{3} x_F^3 \left(1 + \frac{3}{10} x_F^2 + \dots \right) & (x_F \ll 1), \\ \frac{1}{4} x_F^4 \left(1 + \frac{1}{x_F^2} + \dots \right) & (x_F \gg 1) \end{cases} \quad (11.35)$$

и

$$x_F \equiv \frac{p_F}{m_e c} = \frac{h}{m_e c} \left(\frac{3\pi^2}{v} \right)^{1/3}. \quad (11.36)$$

¹⁾ Температура звезды белого карлика столь высока, что при электрон-электронных столкновениях возможно образование электрон-позитронных пар. Эти пары в свою очередь аннигилируют, превращаясь в кванты излучения. Следовательно, в равновесном состоянии должно присутствовать некоторое количество электрон-позитронных пар и радиации. Мы пренебрегаем этими эффектами. Было сделано предположение, что при электрон-электронных, электрон-позитронных и фотон-фотонных столкновениях с заметной вероятностью могут испускаться также нейтрино. Это ведет к интересным явлениям, поскольку нейтрино столь слабо взаимодействуют с веществом, что не могут оказаться в тепловом равновесии с остальной системой. Они просто покидают звезду и вызывают непрерывную утечку энергии [10]. Наша модель основана на пренебрежении всеми этими явлениями.

Если полная масса звезды равна M , а радиус звезды R , то

$$M = (m_e + 2m_p)N \approx 2m_p N, \\ R = \left(\frac{3V}{4\pi}\right)^{1/3}, \quad (11.37)$$

где m_p есть масса протона. Используя M и R , получаем

$$v = \frac{8\pi}{3} \frac{m_p M}{R^3} \quad (11.38)$$

и

$$x_F = \frac{h}{m_e c} \frac{1}{R} \left(\frac{9\pi}{8} \frac{M}{m_p}\right)^{1/3} \equiv \frac{\bar{M}^{1/3}}{\bar{R}}, \quad (11.39)$$

где

$$\bar{M} = \frac{9\pi}{8} \frac{M}{m_p}, \\ \bar{R} = \frac{R}{(h/m_e c)}. \quad (11.40)$$

Давление ферми-газа равно

$$P_0 = -\frac{\partial E_0}{\partial V} = \frac{m_e^4 c^5}{\pi^2 \hbar^3} \left[-f(x_F) - \frac{\partial f(x_F)}{\partial x_F} \frac{1}{v} \frac{\partial x_F}{\partial v} \right] = \\ = \frac{m_e^4 c^5}{\pi^2 \hbar^3} \left[\frac{1}{3} x_F^3 \sqrt{1+x_F^2} - f(x_F) \right]. \quad (11.41)$$

Нерелятивистский ($x_F \ll 1$) и крайне релятивистский ($x_F \gg 1$) пределы величины P_0 даются выражениями

$$P_0 \approx \left(\frac{m_e^4 c^5}{15\pi^2 \hbar^3}\right) x_F^5 = \frac{4}{5} K \frac{\bar{M}^{5/3}}{\bar{R}^5} \quad (x_F \ll 1), \quad (11.42)$$

$$P_0 \approx \left(\frac{m_e^4 c^5}{12\pi^2 \hbar^3}\right) (x_F^4 - x_F^2) = K \left(\frac{\bar{M}^{4/3}}{\bar{R}^4} - \frac{\bar{M}^{2/3}}{\bar{R}^2}\right) \quad (x_F \gg 1), \quad (11.43)$$

где

$$K = \frac{m_e c^2}{12\pi^2} \left(\frac{m_e c}{h}\right)^3. \quad (11.44)$$

Качественно кривая зависимости P_0 от R при фиксированном M показана на фиг. 69. Мы видим, что при малых R давление P_0 оказывается меньше, чем можно ожидать на основе нерелятивистской динамики.

Условия равновесия звезды могут быть получены путем следующих рассуждений. Представим себе сначала, что гравитационное взаимодействие отсутствует. Тогда плотность системы будет однородной и для удержания ферми-газа при данной плотности потребуются внешние стенки. Величина работы, которую надо произвести, чтобы

сжать звезду данной массы из состояния бесконечно малой плотности в состояние конечной плотности, равна интегралу

$$-\int_{\infty}^R P_0 4\pi r^2 dr, \quad (11.45)$$

где P_0 — давление однородного ферми-газа, а R — радиус звезды. Представим себе теперь, что «включается» гравитационное взаимодействие. Тогда различные участки звезды будут притягивать друг друга, что приведет к уменьшению энергии звезды на величину,



Фиг. 69. Давление идеального ферми-газа при абсолютном нуле.

которая называется гравитационной собственной энергией. Из соображений размерности следует, что гравитационная собственная энергия должна иметь вид

$$-\frac{\alpha \gamma M^2}{R}, \quad (11.46)$$

где γ — гравитационная постоянная, а α — безразмерный коэффициент порядка единицы. Точное значение α зависит от вида функциональной зависимости между плотностью и расстоянием и не может быть получено из общих соображений. Если R — равновесный радиус звезды, то гравитационная собственная энергия должна в точности компенсировать работу, затраченную на сжатие вещества при образовании звезды. Следовательно,

$$\int_{\infty}^R P_0 4\pi r^2 dr = -\frac{\alpha \gamma M^2}{R}. \quad (11.47)$$

Дифференцируя (11.47) по R , получаем условие равновесия

$$P_0 = \frac{\alpha}{4\pi} \frac{\gamma M^2}{R^4} = \frac{\alpha}{4\pi} \gamma \left(\frac{8m_p}{9\pi} \right)^2 \left(\frac{m_e c}{\hbar} \right)^4 \frac{\bar{M}^2}{R^2}. \quad (11.48)$$

Строго говоря, (11.47) определяет только постоянную α . Физическое содержание соотношения получает лишь в том случае, если мы предположим, что α — величина порядка единицы. Определим связь между M и R , подставляя выражение для P_0 в (11.48). Рассмотрим три различных случая.

а. Температура электронного газа гораздо выше температуры Ферми. Тогда электронный газ можно рассматривать как идеальный газ Больцмана, причём

$$P_0 = \frac{kT}{v} = \frac{3kT}{8\pi m_p} \frac{M}{R^3}.$$

Подставляя это выражение в (11.48), получаем линейный закон

$$R = \frac{2}{3} \alpha M \frac{m_p \gamma}{kT}. \quad (11.49)$$

Этот случай, однако, никогда не осуществляется в белых карликах.

б. Плотность электронного газа столь мала, что можно применять нерелятивистскую динамику ($x_F \ll 1$). Тогда P_0 дается формулой (11.42), а (11.48) ведет к условию равновесия

$$\frac{4}{5} K \frac{\bar{M}^{3/2}}{\bar{R}^3} = K' \frac{\bar{M}^2}{\bar{R}^4},$$

где

$$K' = \frac{\alpha}{4\pi} \gamma \left(\frac{8m_p}{9\pi} \right)^2 \left(\frac{m_e c}{h} \right)^4. \quad (11.50)$$

Следовательно, при увеличении массы звезды ее радиус уменьшается

$$\bar{M}^{1/2} \bar{R} = \frac{4}{5} \frac{K}{K'}. \quad (11.51)$$

Это условие справедливо при малой плотности, иначе говоря, при малых M и больших R .

в. Электронный газ имеет столь высокую плотность, что релятивистские эффекты играют важную роль ($x_F \gg 1$). Тогда P_0 дается формулой (11.43). Условие равновесия принимает вид

$$K \left(\frac{\bar{M}^{3/2}}{\bar{R}^3} - \frac{\bar{M}^{7/2}}{\bar{R}^2} \right) = K' \frac{\bar{M}^2}{\bar{R}^4}, \quad (11.52)$$

или

$$\bar{R} = \bar{M}^{1/2} \sqrt{1 - \left(\frac{\bar{M}}{\bar{M}_0} \right)^{3/2}}, \quad (11.53)$$

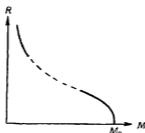
где

$$\bar{M}_0 = \left(\frac{K}{K'} \right)^{2/3} = \left(\frac{27\pi}{64\alpha} \right)^{2/3} \left(\frac{hc}{\gamma m_p^2} \right)^{2/3}. \quad (11.54)$$

Численно

$$\frac{hc}{\gamma m_p^2} \approx 10^{39}. \quad (11.55)$$

Эта интересная безразмерная величина равна энергии покоя некоторого образования X , деленной на гравитационную энергию двух протонов, расположенных на расстоянии, равном комптоновской длине



Фиг. 70. Соотношение между радиусом и массой для белого карлика.

волны, соответствующей X . Масса M_0 , соответствующая приведенной величине \bar{M}_0 , есть (берем $\alpha \approx 1$)

$$M_0 = \frac{8}{9\pi} m_p \bar{M}_0 \approx 10^{33} \text{ г} \approx M_\odot. \quad (11.56)$$

т. е. порядка массы Солнца. Формула (11.53) справедлива для высоких плотностей или при $R \rightarrow 0$. Следовательно, она справедлива для M , близких к M_0 . Наша модель приводит, таким образом, к интересному предсказанию: масса белого карлика не может быть больше M_0 , так как в противном случае мы получаем мнимое значение радиуса (11.53). Физическая причина этого состоит в том, что если масса превосходит некоторую величину, то давление, возникающее вследствие принципа Паули, недостаточно, чтобы противостоять гравитационному коллапсу газа.

Соотношение между радиусом и массой для белого карлика, согласно нашей модели, имеет форму, показанную на фиг. 70, где сплошные линии соответствуют областям, описываемым формулами (11.51) и (11.53). Мы не можем вычислить постоянную α , так что точное значение M_0 получить не удастся. Более тонкие вычисления (Чандрасекар [11]) дают результат

$$M_0 = 1,4 M_\odot. \quad (11.57)$$

Эта масса известна под названием предела Чандрасекара. Таким образом, согласно нашей модели, звезда может стать белым карликом только в том случае, если масса ее не превосходит $1,4 M_\odot$.

Этот вывод подтверждается астрономическими наблюдениями. Вопрос о том, как эволюционирует звезда, когда масса ее превосходит $1,4 M_{\odot}$, пока не имеет ответа. Возможно, что такие звезды завершают свой жизненный путь, превращаясь в сверхновые.

§ 3. ДИАМАГНЕТИЗМ ЛАНДАУ

Согласно теореме ван Левена, явление диамагнетизма не имеет места в классической статистической механике¹⁾. Ландау [12] впервые показал, что диамагнетизм возникает в результате квантования орбит заряженных частиц в магнитном поле.

Магнитная восприимчивость на единицу объема системы определяется формулой

$$\chi \equiv \frac{\partial \mathcal{M}}{\partial B}; \quad (11.58)$$

здесь \mathcal{M} — средний индуцированный магнитный момент на единицу объема системы вдоль направления внешнего магнитного поля B :

$$\mathcal{M} \equiv \frac{1}{V} \left\langle -\frac{\partial H}{\partial B} \right\rangle, \quad (11.59)$$

где H есть гамильтониан системы в присутствии внешнего магнитного поля B . При слабых полях гамильтониан H линейно зависит от B . В каноническом ансамбле имеем

$$\mathcal{M} = kT \frac{\partial}{\partial B} \frac{\ln Q_N}{V}, \quad (11.60)$$

а большой канонический ансамбль дает

$$\mathcal{M} = kT \frac{\partial}{\partial B} \left(\frac{\ln \mathcal{G}}{V} \right)_{T, \nu, z}, \quad (11.61)$$

причем z следует выразить через N обычным способом.

Система называется диамагнитной, если $\chi < 0$, и парамагнитной, если $\chi > 0$. Чтобы по возможности более просто представить себе сущность явления диамагнетизма, построим идеализированную модель диамагнитного вещества. Магнитные свойства вещества в основном определяются электронами. Электроны либо связаны в атомах, либо почти свободны. В присутствии внешнего магнитного поля имеют место два явления, важные для магнитных свойств вещества: а) как свободные, так и связанные электроны в магнитном поле движутся по квантованным орбитам, б) спины электронов в магнитном поле стремятся повернуться в направлении, параллельном полю. Атомные ядра дают малый вклад в магнитные свойства, если не говорить об их влиянии на волновые функции электронов. Ядра

¹⁾ См. задачу 8.7.

слишком массивны, чтобы обладать заметными орбитальными магнитными моментами, а собственный магнитный момент ядер примерно в 10^3 раз меньше соответствующего магнитного момента электрона. Ориентация электронных спинов во внешнем магнитном поле приводит к явлению парамагнетизма, а орбитальное движение электронов лежит в основе диамагнетизма. В реальном веществе эти два эффекта конкурируют между собой. Однако в этом параграфе мы полностью игнорируем явление парамагнетизма, а также пренебрегаем взаимодействием электронов с атомами. Таким образом, мы рассматриваем идеализированную задачу о газе свободных электронов во внешнем магнитном поле, считая их для простоты бесспиновыми частицами. Такая модель наглядно иллюстрирует возникновение диамагнетизма в результате квантования орбит, но, конечно, слишком упрощена для использования в физических приложениях.

Рассмотрим систему N бесспиновых свободных электронов, заключенных в объеме V . Электроны взаимодействуют лишь с однородным внешним магнитным полем \mathbf{B} . Чтобы вычислить статистическую сумму, вначале надо определить уровни энергии отдельной частицы. Найдем их упрощенным способом на основе «старой» квантовой теории¹⁾. Согласно старой квантовой теории, допустимые орбиты заряженных частиц во внешнем поле являются классическими орбитами, удовлетворяющими квантовым условиям

$$\oint \mathbf{p} \cdot d\mathbf{r} = \left(j + \frac{1}{2}\right) h \quad (j=0, 1, 2, \dots), \quad (11.62)$$

где \mathbf{p} , \mathbf{r} — классические канонические переменные частицы. Допустимые значения энергии частицы представляют собой значения классического гамильтониана $H(\mathbf{p}, \mathbf{r})$, согласующиеся с (11.62). Таким путем старая квантовая теория дает нам правильные уровни энергии и степень их вырождения, что достаточно для вычисления статистической суммы.

Гамильтониан одного электрона в магнитном поле имеет вид

$$H(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A}\right)^2, \quad (11.63)$$

где m — масса, а $-e$ — заряд электрона, причем вектор-потенциал \mathbf{A} связан с однородным внешним магнитным полем \mathbf{B} известным соотношением

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}. \quad (11.64)$$

Если движение вдоль направления \mathbf{B} отсутствует, то классическая орбита представляет собой окружность с радиусом a в плоскости,

¹⁾ Другой способ состоит в решении уравнения Шредингера, что дает не только уровни энергии, но также и волновые функции.

нормальной к \mathbf{B} , как показано на фиг. 71. Скорость направлена по касательной к окружности, а величина ее постоянна и дается известным выражением

$$|\mathbf{v}| = \frac{ea}{mc} B. \quad (11.65)$$

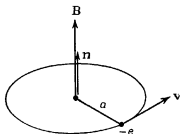
Канонический импульс \mathbf{p} не равен $m\mathbf{v}$; он находится из уравнения Гамильтона

$$\mathbf{v} = \nabla_{\mathbf{p}} H = \frac{1}{m} \left(\mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right),$$

из которого получаем

$$\mathbf{p} = m\mathbf{v} - \frac{e}{c} \mathbf{A}. \quad (11.66)$$

Таким образом, \mathbf{p} есть сумма импульса электрона и импульса поля.



Фиг. 71. Движение заряженной частицы в однородном магнитном поле.

Допустимыми орбитами являются только орбиты, удовлетворяющие условию (11.62). Поэтому

$$\oint \left(m\mathbf{v} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) \cdot d\mathbf{r} = \left(j + \frac{1}{2} \right) h, \quad (11.67)$$

причем криволинейный интеграл распространяется на один оборот вдоль направления движения электрона. Из (11.64) имеем

$$\oint \mathbf{A} \cdot d\mathbf{r} = \iint \nabla \times \mathbf{A} \cdot \mathbf{n} dS = \iint \mathbf{B} \cdot \mathbf{n} dS = \pi a^2 B. \quad (11.68)$$

Поэтому условие квантования (11.67) записывается в виде

$$2\pi a m v - \pi a^2 \frac{eB}{c} = \left(j + \frac{1}{2} \right) h.$$

В соответствии с этим радиусы допустимых орбит удовлетворяют условию

$$a^2 = \frac{2c}{eB} \left(j + \frac{1}{2} \right) h \quad (j = 0, 1, 2, \dots). \quad (11.69)$$

При данном поле B минимальный размер допустимой орбиты равен ch/eB . Энергия, соответствующая j -й допустимой орбите, есть

$$\frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} + \frac{e\mathbf{A}}{c} \right)^2 = \frac{1}{2} m |\mathbf{v}|^2 = \frac{e\hbar}{mc} B \left(j + \frac{1}{2} \right) \quad (j=0, 1, 2, \dots). \quad (11.70)$$

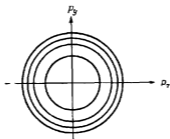
Допустимые энергии электрона равны величине (11.70) плюс кинетическая энергия движения вдоль направления B :

$$\epsilon(p_z, j) = \frac{p_z^2}{2m} + \frac{e\hbar}{mc} B \left(j + \frac{1}{2} \right) \quad (j=0, 1, 2, \dots), \quad (11.71)$$

где p_z есть компонента импульса вдоль направления поля. Она принимает следующие значения:

$$p_z = \frac{2\pi\hbar l}{V^{1/3}} \quad (l=0, \pm 1, \pm 2, \dots). \quad (11.72)$$

Рассмотрим теперь степень вырождения уровня $\epsilon(p_z, j)$. Это можно сделать путем сравнения спектра (11.71) со спектром свободного



Фиг. 72. Импульсное пространство частицы.

Последовательные concentрические кольца имеют одинаковую площадь и, следовательно, содержат одинаковое число состояний.

электрона в отсутствие магнитного поля. Это значит, что при фиксированном p_z мы сравниваем спектры, описываемые выражениями

$$\frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2) \quad \text{и} \quad \frac{e\hbar}{mc} B \left(j + \frac{1}{2} \right).$$

В двумерном пространстве переменных p_x, p_y энергетические поверхности представляют собой окружности. Разделим это пространство на concentрические кольца одинаковой площади, как показано на фиг. 72. Каждая кольцеобразная область содержит одинаковое число состояний. При включении поля энергия состояния изменяется только на конечную величину. Чтобы энергетический спектр перешел в экви-

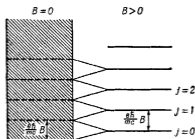
дистантный дискретный спектр, энергия всех состояний, находившихся первоначально в данной кольцеобразной области, должна при включении поля стать равной одной и той же величине. Следовательно, степень вырождения g уровня $\varepsilon(p_z, j)$ при данном p_z одинакова для всех j и равна числу состояний свободных частиц, удовлетворяющих условию

$$\frac{p_x^2 + p_y^2}{2m} < \frac{e\hbar B}{mc}. \quad (11.73)$$

Пусть p определяется равенством $(p^2/2m) = (e\hbar/mc)B$. Тогда

$$g = \frac{V^{3/2}}{h^3} \pi p^2 = \frac{V^{3/2}}{2\pi} \frac{eB}{\hbar c}. \quad (11.74)$$

Присутствие магнитного поля приводит к g -кратному вырождению уровней энергии свободных электронов, как показано на фиг. 73.



Фиг. 73. Сравнение энергетического спектра заряженной частицы при наличии и в отсутствие магнитного поля.

Физически это вырождение обусловлено тем, что в магнитном поле энергия орбиты не зависит от положения ее центра. Чтобы объединить (11.74) и (11.71), удобно характеризовать каждое состояние отдельного электрона квантовыми числами (p_z, j, α) , где α пробегает значения от 1 до g :

$$\varepsilon(p_z, j, \alpha) = \frac{p_z^2}{2m} + \frac{e\hbar B}{mc} \left(j + \frac{1}{2} \right), \quad (11.75)$$

причем

$$p_z = \frac{2\pi\hbar}{V^{1/3}} l \quad (l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots),$$

$$j = 0, 1, 2, \dots, \quad (11.76)$$

$$\alpha = 1, 2, \dots, g,$$

Статистическая сумма есть

$$Q_N = \sum'_{\{n_\lambda\}} \exp\left(-\beta \sum_\lambda \epsilon_\lambda n_\lambda\right), \quad (11.77)$$

где λ обозначает набор квантовых чисел (p_z, j, α), а штрих у знака суммы указывает, что должны учитываться ограничения

$$n_\lambda = 0, 1, \quad (11.78)$$

$$\sum_\lambda n_\lambda = N.$$

Большая статистическая сумма дается формулой

$$\hat{G} = \prod_\lambda (1 + z e^{-\beta \epsilon_\lambda}) \quad (11.79)$$

и

$$\begin{aligned} \ln \hat{G} &= \sum_\lambda \ln(1 + z e^{-\beta \epsilon_\lambda}) = \sum_{\alpha=1}^g \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{p_z} \ln(1 + z e^{-\beta \epsilon(p_z, j, \alpha)}) = \\ &= \frac{gV^{1/3}}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} dp \sum_{j=0}^{\infty} \ln(1 + z e^{-\beta \epsilon(p_z, j, \alpha)}), \end{aligned} \quad (11.80)$$

Среднее число электронов есть

$$N = \frac{gV^{1/3}}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} dp \sum_{j=0}^{\infty} \frac{1}{z^{-1} e^{\beta \epsilon(p_z, j, \alpha)} + 1}. \quad (11.81)$$

Изучим свойства системы при высоких и низких температурах.

При высоких температурах из (11.81) следует, что $z \rightarrow 0$, ибо только в этом случае среднее число электронов остается конечным. Поэтому достаточно сохранить только первый член в разложении (11.80) по степеням z :

$$\ln \hat{G} \approx \frac{zgV^{1/3}}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} dp \sum_{j=0}^{\infty} \exp\left\{-\beta \left[\frac{p^2}{2m} + \frac{e\hbar B}{mc} \left(j + \frac{1}{2}\right)\right]\right\}, \quad (11.82)$$

$$N \approx \ln \hat{G}.$$

Явное вычисление дает

$$\frac{1}{V} \ln \hat{G} \approx \frac{z}{2\pi^2} \frac{eB}{\hbar^2 c} \sqrt{\frac{\pi m}{\beta}} \frac{e^{-x}}{1 - e^{-2x}}, \quad (11.83)$$

где

$$x \equiv \frac{e\hbar}{2mc} \frac{B}{kT}. \quad (11.84)$$

При слабых полях разлагаем (11.83) около точки $x = 0$:

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \ln G &\approx \frac{z}{4\pi^2} \frac{eB}{\hbar^2 c} \sqrt{\frac{\pi m}{\beta}} \frac{1}{x} \left(1 - \frac{x^2}{6}\right) = \\ &= \frac{z}{2\sqrt{2}\lambda^3} \left[1 - \frac{1}{6} \left(\frac{e\hbar}{2mc}\right)^2 \left(\frac{B}{kT}\right)^2\right], \end{aligned} \quad (11.85)$$

где λ — тепловая длина волны. Из (11.58) и (11.61) находим

$$\chi \approx -\frac{z}{6\sqrt{2}kT\lambda^3} \left(\frac{e\hbar}{2mc}\right)^2. \quad (11.86)$$

Чтобы исключить z , используем (11.82) и (11.85); тогда в пределе $B \rightarrow 0$ получаем

$$\frac{z}{\lambda^3 \sqrt{2}} = \frac{N}{V} \equiv \frac{1}{v}. \quad (11.87)$$

Следовательно, при высоких температурах магнитная восприимчивость на единицу объема как функция температуры T и удельного объема v дается соотношением

$$\chi \approx -\frac{1}{6kTv} \left(\frac{e\hbar}{2mc}\right)^2. \quad (11.88)$$

Мы получили зависимость вида $1/T$ в согласии с законом Кюри. Постоянная Кюри равна

$$\frac{1}{6v} \left(\frac{e\hbar}{2mc}\right)^2;$$

ее происхождение связано с квантованием орбит. Действительно, $e\hbar/2mc$ есть не что иное, как магнитный момент наименьшей допустимой орбиты.

При $T \rightarrow 0$ величина χ приближается к значению, которое зависит от напряженности поля B и при изменении B изменяется скачкообразно. Мы изучим это явление ниже.

§ 4. ЭФФЕКТ ДЕ ГААЗА — ВАН АЛЬФЕНА

Исследуем орбитальный магнетизм идеального ферми-газа, обсуждавшийся в предшествующем параграфе, при абсолютном нуле температуры. Если E_0 есть энергия основного состояния системы, то индуцированный магнитный момент на единицу объема при абсолютном нуле дается просто равенством

$$\mathcal{M} = -\frac{1}{V} \frac{\partial E_0}{\partial B}. \quad (11.89)$$

Магнитная восприимчивость на единицу объема при абсолютном нуле равна

$$\chi = \frac{\partial \mathcal{M}}{\partial B} = -\frac{1}{V} \frac{\partial^2 E_0}{\partial B^2}. \quad (11.90)$$

Таким образом, достаточно получить E_0 как функцию B . Чтобы упростить расчеты, будем пренебрегать движением электронов вдоль направления B и положим $p_z = 0$. Следовательно, мы рассматриваем двумерный ферми-газ. Одночастичные уровни энергии даются при этом формулой

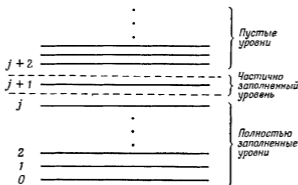
$$\epsilon_j = \frac{e\hbar B}{mc} \left(j + \frac{1}{2} \right) \quad (j = 0, 1, 2, \dots); \quad (11.91)$$

каждый уровень g -кратно вырожден, причем

$$g = \frac{L^2}{2\pi} \frac{eB}{\hbar c}. \quad (11.92)$$

где L^2 есть полная площадь, занимаемая двумерным ферми-газом.

Энергия основного состояния E_0 есть сумма ϵ_j по N нижним одночастичным состояниям. Поскольку g зависит от B , максимальное число частиц, которые могут иметь энергию ϵ_j , зависит от B . В том случае, когда поле B таково, что $g \geq N$, все частицы могут занимать самый нижний энергетический уровень и $E_0 = N(e\hbar/2mc)B$. Если поле B таково, что $g < N$, то некоторое число частиц должно занимать более высокие уровни энергии. Чтобы найти общее выражение для E_0 как функции B , рассмотрим одночастичный спектр энергии, схематически изображенный ниже:



На каждом уровне может поместиться g частиц. Предположим, что поле B имеет такую величину, что каждый из j нижних уровней полностью заполнен g частицами, $(j+1)$ -й уровень заполнен только частично, а более высокие уровни пусты. Тогда

$$(j+1)g < N < (j+2)g,$$

или

$$\frac{1}{j+1} > \frac{B}{B_0} > \frac{1}{j+2}. \quad (11.93)$$

где

$$B_0 \equiv \frac{\hbar c}{e} \frac{2\pi N}{L^3}. \quad (11.94)$$

Если B лежит в интервале (11.93), то энергия основного состояния есть

$$\begin{aligned} E_0(B) &= g \sum_{i=0}^J \varepsilon_i + [N - (J+1)g] \varepsilon_{J+1} = \\ &= \frac{e\hbar}{mc} B \left\{ g \sum_{i=0}^J \left(i + \frac{1}{2}\right) + [N - (J+1)g] \left(J + \frac{3}{2}\right) \right\} = \\ &= \frac{e\hbar}{mc} B \left\{ g \left[\frac{1}{2} J(J+1) + \frac{1}{2} (J+1) \right] + [N - (J+1)g] \left(J + \frac{3}{2}\right) \right\} = \\ &= NB_0 \frac{e\hbar}{mc} \frac{B}{B_0} \left[\left(J + \frac{3}{2}\right) - \frac{1}{2} (J+1)(J+2) \frac{B}{B_0} \right]. \quad (11.95) \end{aligned}$$

В конечном счете имеем

$$\frac{1}{N} E_0(B) = \begin{cases} \frac{e\hbar}{2mc} B_0 x & (x > 1), \\ \frac{e\hbar}{2mc} B_0 x [2(J+3) - (J+1)(J+2)x] & \left(\frac{1}{J+2} < x < \frac{1}{J+1}, J=0, 1, 2, \dots\right), \end{cases} \quad (11.96)$$

где

$$x \equiv \frac{B}{B_0}. \quad (11.97)$$

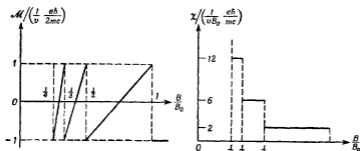
Намагниченность на единицу объема и магнитная восприимчивость на единицу объема даются соответственно формулами

$$\mathcal{M} = \begin{cases} -\frac{1}{v} \frac{e\hbar}{2mc} & (x > 1), \\ \frac{1}{v} \frac{e\hbar}{2mc} [2(J+1)(J+2)x - (2J+3)] & \left(\frac{1}{J+2} < x < \frac{1}{J+1}, J=0, 1, 2, \dots\right), \end{cases} \quad (11.98)$$

$$\chi = \begin{cases} 0 & (x > 1), \\ \frac{1}{vB_0} \frac{e\hbar}{mc} (J+1)(J+2) & \left(\frac{1}{J+2} < x < \frac{1}{J+1}, J=0, 1, 2, \dots\right). \end{cases} \quad (11.99)$$

Эти величины представлены на фиг. 74.

Мы рассматривали только двумерное движение частиц. Учет p_x приведет к размазыванию скачков \mathcal{M} и χ , но общий колебательный характер поведения \mathcal{M} сохранится. Этот интересный эффект, впервые рассмотренный Пайерлсом [13], должен иметь место в металлах при низких температурах, так как известно, что носителями заряда



Фиг. 74. Эффект де Гааза — ван Альфена.

в металлах в хорошем приближении являются свободные электроны. Такое явление действительно наблюдается экспериментально — это так называемый эффект де Гааза — ван Альфена [14] ¹⁾.

§ 5. ПАРАМАГНЕТИЗМ ПАУЛИ

Гамильтониан нерелятивистского свободного электрона во внешнем магнитном поле B дается выражением

$$\frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 - \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}, \quad (11.100)$$

где $\boldsymbol{\mu}$ — оператор спинового магнитного момента электрона

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\mu} &= \mu \boldsymbol{\sigma}, \\ \mu &= \frac{eh}{2mc}, \end{aligned} \quad (11.101)$$

причем $\boldsymbol{\sigma}$ есть оператор спина. Величина μ определяется в теории электрона Дирака. Первый член в (11.100) приводит, как мы только что видели, к диамагнетизму. Второй член отвечает за парамагнетизм. Обсудим этот эффект отдельно ²⁾.

¹⁾ Более подробное исследование эффекта де Гааза — ван Альфена в металлах см. в работе Латгинджера [15].

²⁾ Мы следуем работе Паули [16].

Будем рассматривать систему N свободных фермионов со спином $h/2$, каждый из которых описывается одночастичным гамильтонианом

$$H = \frac{p^2}{2m} - \mu \cdot \mathbf{B}. \quad (11.102)$$

Собственные значения оператора $\sigma \cdot \mathbf{B}$ равны sB , где $s = \pm 1$. Следовательно, одночастичные уровни энергии выражаются формулой

$$\epsilon_{p, s} = \frac{p^2}{2m} - s\mu B. \quad (11.103)$$

Собственное значение энергии системы N частиц можно характеризовать числами заполнения $n_{p, s}$ одночастичных уровней $\epsilon_{p, s}$

$$E_n = \sum_p \sum_s \epsilon_{p, s} n_{p, s} = \sum_p \left[\left(\frac{p^2}{2m} - \mu B \right) n_{p, +1} + \left(\frac{p^2}{2m} + \mu B \right) n_{p, -1} \right], \quad (11.104)$$

где

$$\begin{aligned} n_{p, s} &= 0, 1, \\ \sum_s \sum_p n_{p, s} &= N. \end{aligned} \quad (11.105)$$

Пусть

$$\begin{aligned} n_{p, +1} &\equiv n_p^+, \quad \sum_p n_{p, +1} \equiv N_+, \\ n_{p, -1} &\equiv n_p^-, \quad \sum_p n_{p, -1} \equiv N_- = N - N_+. \end{aligned} \quad (11.106)$$

Тогда собственное значение энергии можно записать также в форме

$$E_n = \sum_p (n_p^+ + n_p^-) \frac{p^2}{2m} - \mu B (N_+ - N_-). \quad (11.107)$$

Статистическая сумма равна

$$Q_N = \sum'_{\{n_p^+\}, \{n_p^-\}} \exp \left[-\beta \sum_p (n_p^+ + n_p^-) \frac{p^2}{2m} + \beta \mu B (N_+ - N_-) \right], \quad (11.108)$$

причем штрих у знака суммы означает, что сумма берется с ограничениями (11.105). Сумму можно вычислить следующим образом. Выбираем сначала некоторое произвольное целое число N_+ и суммируем по всем наборам $\{n_p^+\}, \{n_p^-\}$ таким, что $\sum_p n_p^+ = N_+$ и $\sum_p n_p^- = N - N_+$. Затем суммируем по всем целым N_+ от 0 до N .

Таким путем приходим к формуле

$$Q_N = \sum_{N_+ = 0}^N \exp [\beta \mu B (2N_+ - N)] \sum_{\{n_p^+\}} \exp \left(-\beta \sum_p \frac{p^2}{2m} n_p^+ \right) \times \\ \times \sum_{\{n_p^-\}} \exp \left(-\beta \sum_p \frac{p^2}{2m} n_p^- \right). \quad (11.109)$$

причем \sum^n означает суммирование с условием $\sum_p n_p^+ = N_+$, а \sum^m — суммирование с условием $\sum_p n_p^- = N_- = N - N_+$. Пусть $Q_N^{(0)}$ есть статистическая сумма идеального ферми-газа N бесспиновых частиц с массой m :

$$Q_N^{(0)} \equiv \sum_{\sum n_p = N} \exp \left(-\beta \sum_p \frac{p^2}{2m} n_p \right) \equiv e^{-\beta A(N)}. \quad (11.110)$$

Тогда

$$Q_N = e^{-\beta \mu B N} \sum_{N_+ = 0}^N e^{2\beta \mu B N_+} Q_{N_+}^{(0)} Q_{N-N_+}^{(0)}, \\ \frac{1}{N} \ln Q_N = -\beta \mu B + \frac{1}{N} \ln \sum_{N_+ = 0}^N \exp [2\beta \mu B N_+ - \beta A(N_+) - \beta A(N - N_+)]. \quad (11.111)$$

В последней сумме имеется $N+1$ положительный член. Логарифм суммы равен логарифму наибольшего члена суммы плюс члены порядка $\ln N$. Следовательно, пренебрегая членами порядка $N^{-1} \ln N$, имеем

$$\frac{1}{N} \ln Q_N = \beta f(\bar{N}_+), \quad (11.112)$$

где

$$f(\bar{N}_+) = \text{Max} [f(N_+)], \\ f(N_+) \equiv \mu B \left(\frac{2N_+}{N} - 1 \right) - \frac{1}{N} [A(N_+) + A(N - N_+)]. \quad (11.113)$$

Очевидно, \bar{N}_+ можно интерпретировать как среднее число частиц со спином, направленным вверх. Если число \bar{N}_+ известно, то намагниченность на единицу объема может быть найдена из формулы

$$\mathcal{M} = \frac{\mu (2\bar{N}_+ - N)}{V}. \quad (11.114)$$

Вычислим теперь \bar{N}_+ . Условие (11.113) эквивалентно условию ¹⁾

$$\left[\frac{\partial f(N_+)}{\partial N_+} \right]_{N_+ = \bar{N}_+} = 0,$$

или

$$2\mu B - \left[\frac{\partial A(N')}{\partial N'} \right]_{N' = \bar{N}_+} - \left[\frac{\partial A(N - N')}{\partial N'} \right]_{N' = \bar{N}_+} = 0. \quad (11.115)$$

Пусть $kT\nu(N)$ есть химический потенциал идеального ферми-газа N бесспиновых частиц:

$$kT\nu(N) = \frac{\partial A(N)}{\partial N}. \quad (11.116)$$

Тогда

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial A(N')}{\partial N'} \right]_{N' = \bar{N}_+} &= kT\nu(\bar{N}_+), \\ \left[\frac{\partial A(N - N')}{\partial N'} \right]_{N' = \bar{N}_+} &= - \left[\frac{\partial A(N - N')}{\partial (N - N')} \right]_{N - N' = N - \bar{N}_+} = -kT\nu(N - \bar{N}_+). \end{aligned}$$

Поэтому (11.115) принимает вид

$$kT[\nu(\bar{N}_+) - \nu(N - \bar{N}_+)] = 2\mu B. \quad (11.117)$$

Это условие означает, что при данной температуре среднее число частиц со спином, направленным вверх, таково, что их химический потенциал больше химического потенциала частиц со спином, направленным вниз, на величину $2\mu B$. Решим уравнение (11.117) в двух предельных случаях — низких и высоких температур.

Пусть энергия Ферми для данной системы есть

$$\varepsilon_F(N) = \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m}. \quad (11.118)$$

В области низких температур ($kT \ll \varepsilon_F$) используем разложение (11.24) для $kT\nu(N)$ ²⁾:

$$kT\nu(N) = \varepsilon_F(2N) \left\{ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left[\frac{kT}{\varepsilon_F(2N)} \right]^2 + \dots \right\}.$$

При этом (11.117) переходит в

$$\begin{aligned} \varepsilon_F(2\bar{N}_+) - \varepsilon_F(2N - 2\bar{N}_+) - \\ - \frac{\pi^2 (kT)^2}{12} \left[\frac{1}{\varepsilon_F(2\bar{N}_+)} - \frac{1}{\varepsilon_F(2N - 2\bar{N}_+)} \right] + \dots = 2\mu B. \end{aligned} \quad (11.119)$$

¹⁾ Ради осторожности необходимо проверить, что (11.115) определяет максимум, а не минимум и что \bar{N}_+ лежит между 0 и N . Нетрудно убедиться, что (11.115) имеет только один действительный корень, который автоматически удовлетворяет этим требованиям.

²⁾ Заметим, что в (11.24) символ ε_F означает энергию Ферми N бесспиновых частиц, т. е. имеет иной смысл, чем здесь.

Пусть

$$r \equiv \frac{2\bar{N}_+}{N} - 1 \quad (-1 \leq r \leq +1). \quad (11.120)$$

Тогда (11.119) принимает вид

$$(1+r)^{3/2} - (1-r)^{3/2} - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\epsilon_F} \right)^2 [(1+r)^{-3/2} - (1-r)^{-3/2}] + \dots = \frac{2\mu B}{\epsilon_F}. \quad (11.121)$$

При абсолютном нуле r удовлетворяет уравнению

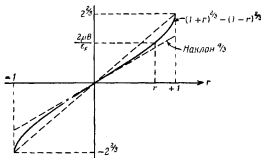
$$(1+r)^{3/2} - (1-r)^{3/2} = \frac{2\mu B}{\epsilon_F}. \quad (11.122)$$

Уравнение может быть решено графически, как показано на фиг. 75. При $B \ll \epsilon_F/2\mu$ приближенное решение выражается формулами

$$r \approx \frac{3\mu B}{2\epsilon_F},$$

$$\bar{N}_+ \approx \frac{N}{2} \left(1 + \frac{3\mu B}{2\epsilon_F} \right). \quad (11.123)$$

Таким образом, при $B=0$ половина частиц имеет спин, ориентированный вверх, половина — спин, ориентированный вниз. При $B > 0$



Фиг. 75. Графическое решение уравнения (11.122).

баланс нарушается в пользу частиц со спином вверх. Из (11.114) и (11.123) получаем, что при абсолютном нуле

$$\mathcal{M} = \frac{\mu r}{v} \approx \frac{3\mu^2 B}{2\epsilon_F v},$$

$$\chi \approx \frac{3\mu^2}{2\epsilon_F v} \quad (11.124)$$

При $0 < kT \ll \epsilon_F$ и $\mu B \ll \epsilon_F$ можно решить (11.121), разлагая левую часть уравнения по степеням r ; тогда

$$\begin{aligned} r &\approx \frac{3\mu B}{2\epsilon_F v} \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\epsilon_F} \right)^2 \right], \\ \chi &\approx \frac{3\mu^2}{2\epsilon_F v} \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\epsilon_F} \right)^2 \right]. \end{aligned} \quad (11.125)$$

Для высоких температур ($kT \gg \epsilon_F$) используем (11.12):

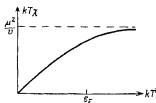
$$v(N) \approx \ln \left(\frac{N\lambda^3}{V} \right).$$

Поэтому из (11.117) получаем

$$\ln \left[\frac{\lambda^3 (1+r)}{v} \right] - \ln \left[\frac{\lambda^3 (1-r)}{v} \right] = \frac{2\mu B}{kT},$$

или

$$r = \operatorname{th} \frac{\mu B}{kT} \approx \frac{\mu B}{kT}. \quad (11.126)$$



Фиг. 76. Парамагнетизм Паули.

Магнитная восприимчивость на единицу объема при этом дается формулой

$$\chi \approx \frac{\mu^2}{kTv}. \quad (11.127)$$

Качественно ход кривой $kT\chi$ показан на фиг. 76.

Задачи

- 11.1. Получить численные оценки энергии Ферми для
- электронов в типичном металле;
 - нуклонов в тяжелом ядре;
 - атомов He^3 в жидком He^3 (объем, приходящийся на 1 атом, равен $46,2 \text{ \AA}^3$).

Рассматривать все указанные частицы как свободные.

11.2. Показать, что для идеального ферми-газа из N частиц свободная энергия Гельмгольца при низких температурах дается формулой

$$A = \frac{3}{5} \epsilon_F \left[1 - \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\epsilon_F} \right)^2 + \dots \right].$$

11.3. Система свободных нуклонов помещена в ящик объемом V . Энергия каждого нуклона с импульсом p есть

$$\epsilon_p = \frac{p^2}{2m} + mc^2,$$

где $mc^2 = 1000$ Мэв.

а. Считая, что не существует закона сохранения числа частиц, вычислить статистическую сумму системы нуклонов (подчиняющихся статистике Ферми) при температуре T .

б. Вычислить среднюю плотность энергии.

в. Вычислить среднюю плотность частиц.

г. Выяснить необходимость закона сохранения частиц в свете предшествующих вычислений.

11.4. а. Какова теплоемкость C_V трехмерной кубической решетки атомов при комнатной температуре? Предполагаем, что каждый атом удерживается в своем положении равновесия силами, подчиняющимися закону Гука.

б. Предполагая, что металл можно представлять как такую решетку атомов плюс свободно движущиеся электроны, сравнить теплоемкость электронов с теплоемкостью решетки при комнатных температурах.

11.5. Рассмотреть двумерный электронный газ в магнитном поле столь большой напряженности, что эффекта де Гааза — ван Альфена не существует. Учитывая как орбитальный, так и спиновый магнетизм, найти намагниченность при абсолютном нуле.

ИДЕАЛЬНЫЙ БОЗЕ-ГАЗ

§ 1. ФОТОНЫ

Рассмотрим равновесное состояние электромагнитного излучения, заключенного в кубический объем V при температуре T . Такую систему иногда называют „абсолютно черной полостью“. Практически такой системой может быть полость в нагретом до некоторой температуры теле, в которой создан полный вакуум. Атомы стенок полости непрерывно испускают и поглощают электромагнитное излучение, так что в состоянии равновесия в полости должно быть некоторое количество электромагнитного излучения и ничего более. Если полость достаточно велика, то термодинамические свойства излучения в полости не должны зависеть от природы стенок. Соответственно этому можно наложить на поле излучения любые подходящие граничные условия.

Как известно, гамильтониан свободного электромагнитного поля может быть записан в виде суммы членов, каждый из которых имеет форму гамильтониана гармонического осциллятора с некоторой собственной частотой. Это соответствует возможности рассматривать поле излучения как линейную суперпозицию плоских волн различных частот. В квантовой теории каждый гармонический осциллятор с частотой ω может иметь только следующие значения энергии: $(n + 1/2)\hbar\omega$, где $n = 0, 1, 2, \dots$. Это приводит к представлению о фотонах как квантах электромагнитного поля. Состояние свободного электромагнитного поля характеризуется числами n для каждого из осцилляторов поля. Другими словами, оно характеризуется числом присутствующих фотонов каждой частоты.

Согласно квантовой теории электромагнитного поля, фотон можно рассматривать как частицу с нулевой массой покоя, имеющую спин \hbar и определенный импульс и энергию. Фотон всегда движется со скоростью света c . Из-за того, что фотон не имеет массы покоя, спин фотона может иметь только две независимые ориентации: параллельно или антипараллельно импульсу фотона. Фотон в определенном спиновом состоянии соответствует плоской электромагнитной волне с правой или левой круговой поляризацией. Можно, однако, взять линейную суперпозицию двух таких фотонных состояний, чтобы получить состояние с линейной поляризацией, которое не является

собственным состоянием спина. В дальнейшем мы будем рассматривать линейно поляризованные фотоны.

Для наших целей достаточно знать, что фотон с частотой ω имеет следующие свойства:

$$\begin{aligned} \text{Энергия} &= \hbar\omega, \\ \text{Импульс} &= \hbar\mathbf{k}, \quad |\mathbf{k}| = \frac{\omega}{c}. \end{aligned} \quad (12.1)$$

$$\text{Вектор поляризации} = \boldsymbol{\varepsilon}, \quad |\boldsymbol{\varepsilon}| = 1, \quad \mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} = 0.$$

Такой фотон соответствует¹⁾ плоской волне электромагнитного излучения с электрическим вектором

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \boldsymbol{\varepsilon} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}. \quad (12.2)$$

Направление вектора $\boldsymbol{\varepsilon}$ есть направление электрического поля. Условие $\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{k} = 0$ является следствием поперечности электрического поля, т. е. $\nabla \cdot \mathbf{E} = 0$. Таким образом, для данного \mathbf{k} существуют два и только два независимых вектора поляризации $\boldsymbol{\varepsilon}$. Если наложить на $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ граничные условия периодичности в кубе объемом $V = L^3$, то получаем следующие допустимые значения \mathbf{k} :

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi\mathbf{n}}{L}, \quad (12.3)$$

\mathbf{n} — вектор с компонентами $0, \pm 1, \pm 2, \dots$.

Следовательно, число допустимых значений импульса между k и $k + dk$ равно

$$\frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi k^2 dk. \quad (12.4)$$

Фотоны подчиняются статистике Бозе, поскольку они неразличимы, причем одними и теми же значениями \mathbf{k} и $\boldsymbol{\varepsilon}$ может обладать любое число фотонов. Вследствие того, что атомы могут поглощать и испускать фотоны, число фотонов в абсолютно черной полости не является заданным.

Полная энергия такого состояния электромагнитного поля, в котором имеется $n_{\mathbf{k}, \boldsymbol{\varepsilon}}$ фотонов с импульсом \mathbf{k} и поляризацией $\boldsymbol{\varepsilon}$, дается суммой

$$E\{n_{\mathbf{k}, \boldsymbol{\varepsilon}}\} = \sum_{\mathbf{k}, \boldsymbol{\varepsilon}} \hbar\omega n_{\mathbf{k}, \boldsymbol{\varepsilon}}, \quad (12.5)$$

где

$$\omega = c|\mathbf{k}|, \quad n_{\mathbf{k}, \boldsymbol{\varepsilon}} = 0, 1, 2, \dots \quad (12.6)$$

Поскольку число фотонов не задано, статистическая сумма есть

$$Q = \sum_{\{n_{\mathbf{k}, \boldsymbol{\varepsilon}}\}} e^{-\beta A\{n_{\mathbf{k}, \boldsymbol{\varepsilon}}\}} \quad (12.7)$$

¹⁾ Точный смысл этого утверждения объясняется в любой книге по квантовой теории электромагнитного поля.

без каких-либо ограничений на $\{n_{\mathbf{k}}, \epsilon\}$. Вычисление Q выполняется тривиально

$$Q = \sum_{\{n_{\mathbf{k}}, \epsilon\}} \exp\left(-\beta \sum_{\mathbf{k}, \epsilon} \hbar\omega n_{\mathbf{k}, \epsilon}\right) = \prod_{\mathbf{k}, \epsilon} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar\omega n} = \prod_{\mathbf{k}, \epsilon} \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar\omega}}, \quad (12.8)$$

$$\ln Q = - \sum_{\mathbf{k}, \epsilon} \ln(1 - e^{-\beta \hbar\omega}) = -2 \sum_{\mathbf{k}} \ln(1 - e^{-\beta \hbar\omega}).$$

Среднее число заполнения для фотонов с импульсом \mathbf{k} независимо от их поляризации дается формулой

$$\langle n_{\mathbf{k}} \rangle = - \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial (\hbar\omega)} \ln Q = \frac{2}{e^{\beta \hbar\omega} - 1}, \quad (12.9)$$

а внутренняя энергия есть

$$U = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Q = \sum_{\mathbf{k}} \hbar\omega \langle n_{\mathbf{k}} \rangle. \quad (12.10)$$

Чтобы найти давление, представим Q в форме

$$\ln Q = -2 \sum_{\mathbf{n}} \ln \left[1 - \exp\left(\frac{-\beta \hbar c 2\pi |\mathbf{n}|}{V^{1/3}}\right) \right], \quad (12.11)$$

откуда получаем

$$P = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Q = \frac{1}{3V} \sum_{\mathbf{k}} \hbar\omega \langle n_{\mathbf{k}} \rangle.$$

Сравнивая это уравнение с (12.10), приходим к уравнению состояния

$$PV = \frac{1}{3} U. \quad (12.12)$$

Вычислим U в предельном случае $V \rightarrow \infty$. Из (12.10), (12.9) и (12.3) имеем

$$U = \frac{2V}{(2\pi)^3} \int_0^{\infty} dk 4\pi k^2 \frac{\hbar c k}{e^{\beta \hbar c k} - 1} = \frac{Vh}{\pi^2 c^3} \int_0^{\infty} d\omega \frac{\omega^3}{e^{\beta \hbar\omega} - 1}.$$

Поэтому внутренняя энергия на единицу объема есть

$$\frac{U}{V} = \int_0^{\infty} d\omega u(\omega, T), \quad (12.13)$$

где

$$u(\omega, T) = \frac{h}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\beta \hbar\omega} - 1}. \quad (12.14)$$

Это известная формула Планка, дающая плотность энергии фотонов с частотой ω при температуре T . Интеграл (12.13) может быть вычислен в явном виде, что дает

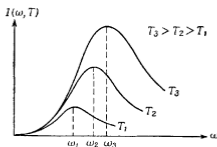
$$\frac{U}{V} = \frac{\pi^2}{15} \frac{(kT)^4}{(hc)^3}. \quad (12.15)$$

Отсюда следует, что теплоемкость на единицу объема равна

$$c_V = \frac{4\pi^2 k^4 T^3}{15 (hc)^3}. \quad (12.16)$$

Теплоемкость не ограничена при $T \rightarrow \infty$, так как число фотонов в полости не ограничено.

Как (12.14), так и (12.15) могут быть проверены путем экспериментального исследования излучения, выходящего через бесконечно



Фиг. 77. Закон излучения Планка.

малое отверстие. Излучение покидает полость со скоростью c , так что полная энергия, излучаемая в 1 сек через единицу площади отверстия, равна

$$I(T) = \frac{cU}{V} = \frac{\pi^2 (kT)^4}{15h^3 c^2}. \quad (12.17)$$

Мы получили закон Стефана — Больцмана. Универсальная постоянная $\pi^2 k^4 / 15 h^3 c^3$ известна под названием постоянной Стефана — Больцмана. Анализируя исходящее излучение с помощью частотных фильтров, можно измерить поток энергии излучения с частотой ω

$$I(\omega, T) = c u(\omega, T). \quad (12.18)$$

Эта функция показана на фиг. 77. Таким образом, частота, соответствующая максимуму излучения, возрастает с увеличением температуры. Площадь под кривыми на фиг. 77 увеличивается пропорционально T^4 . Все эти выводы находятся в прекрасном согласии с экспериментом.

Надо отметить, что, хотя вид функции $u(\omega, T)$ может быть получен только в квантовой теории, уравнение состояния $PV = U/3$ и тот факт, что $U \sim T^4$, получаются уже в классической физике.

Уравнение состояния выводится следующим образом. Рассмотрим сначала плоскую волну с электрическим и магнитным векторами \mathbf{E} и \mathbf{B} . Средняя плотность энергии равна

$$\frac{1}{2} (\overline{E^2 + B^2}) = \overline{E^2}.$$

Радиационное давление плоской волны, равное среднему потоку импульса, есть

$$\overline{|\mathbf{E} \times \mathbf{B}|} = \overline{E^2}.$$

Следовательно, плотность энергии численно равна этому давлению. Рассмотрим теперь некоторое количество изотропного излучения в кубическом ящике. Поле излучения можно считать *некогерентной* суперпозицией плоских волн, распространяющихся во всех направлениях. Относительная интенсивность плоских волн зависит только от температуры, определяемой стенками ящика. Радиационное давление на какую-либо стенку ящика равно $1/3$ от плотности энергии в ящике, так как хотя все плоские волны дают вклад в плотность энергии, но только $1/3$ волн дает вклад в давление излучения на стенку ящика.

Чтобы вывести закон $U \sim T^4$, вспомним, что, согласно второму закону термодинамики, для всех систем справедливо следующее соотношение:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P. \quad (12.19)$$

Поскольку $PV = U/3$ и P зависит только от температуры, мы получаем

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 3P = \frac{U}{V} \equiv u(T). \quad (12.20)$$

Применяя (12.19), находим

$$u = \frac{T}{3} \frac{du}{dT} - \frac{1}{3} u,$$

$$\frac{du}{u} = 4 \frac{dT}{T};$$

следовательно,

$$u = CT^4. \quad (12.21)$$

Постоянная C не может быть получена из классических соображений.

Если бы фотон обладал сколь угодно малой, но конечной массой покоя, то он бы имел три независимых направления поляризации

вместо двух¹⁾. Тогда наряду с поперечными фотонами существовали бы и продольные фотоны. В этом случае формула Планка должна измениться на множитель $3/2$. Опыт показывает, что справедлива формула Планка, записанная в виде (12.14); это значит, что либо фотон не имеет массы покоя, либо если имеет, то взаимодействие между продольными фотонами и веществом столь незначительно, что за время проведения эксперимента по исследованию закона Планка тепловое равновесие между продольными фотонами и веществом не успевает установиться.

§ 2. ФОНОНЫ

Фононы представляют собой кванты поля звуковых волн в макроскопическом теле. Теоретически они вводятся совершенно так же, как фотоны при квантовании электромагнитного поля. Выше указывалось, что электромагнитное поле в полости может быть разложено в ряд Фурье по плоским волнам. При этом гамильтониан электромагнитного поля разлагается на сумму членов, каждый из которых соответствует одному гармоническому осциллятору. Квантами энергии этих гармонических осцилляторов и являются фотоны. Аналогично гамильтониан твердого тела, которое построено из атомов, образующих кристаллическую решетку, может быть аппроксимировано суммой членов, каждый из которых представляет гармонический осциллятор, соответствующий нормальному колебанию системы атомов²⁾. В классической теории нормальное колебание есть волна деформации плоскостей решетки, т. е. звуковая волна. В квантовой теории нормальные колебания порождают кванты, называемые фононами.

Из сказанного следует, что квантовое состояние кристаллической решетки, близкое к основному состоянию, должно характеризоваться числами имеющихся фононов с различными импульсами. Следовательно, при низких температурах твердое тело можно рассматривать как объем, содержащий газ независимых фононов.

Поскольку фонон является квантом некоторого гармонического осциллятора, он имеет характеристическую частоту ω_i и энергию $\hbar\omega_i$. Состояние решетки, характеризующееся наличием одного фонона, соответствует звуковой волне, записанной в виде

$$ze^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)}, \quad (12.22)$$

¹⁾ Если бы фотон имел массу покоя, то с помощью преобразования Лоренца можно было бы перейти к системе координат, где фотон покоится. Тогда можно произвести второе преобразование Лоренца с произвольным поворотом, так что спин будет ни параллелен, ни антипараллелен импульсу.

²⁾ В той мере, в какой можно пренебречь ангармоническими силами, действующими между атомами и вызывающими при достаточно высокой температуре плавление кристаллической решетки.

причем волновой вектор \mathbf{k} имеет величину

$$|\mathbf{k}| = \frac{\omega}{c}, \quad (12.23)$$

где c — скорость звука¹⁾. Вектор поляризации \mathbf{e} не обязательно перпендикулярен волновому вектору \mathbf{k} . Таким образом, вектор поляризации имеет три независимые компоненты, соответствующие одному продольному колебанию — волне сжатия и двум поперечным колебаниям — волне сдвига. Так как в возбужденном состоянии гармонический осциллятор может иметь любое число квантов, фононы подчиняются статистике Бозе, причем их полное число не сохраняется.

Твердое тело, состоящее из N атомов, имеет $3N$ нормальных колебаний. Поэтому должно быть $3N$ различных типов фононов с характеристическими частотами

$$\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_{3N}. \quad (12.24)$$

Значения этих частот зависят от свойств решетки. В эйнштейновской модели решетки принимается, что все частоты равны между собой. Усовершенствованием этой модели является модель Дебая, который принял, что для определения частот (12.24), и только для этой цели, можно приближенно рассматривать твердое тело как упругий континуум объемом V . Частоты (12.24) являются в этом случае $3N$ нижними нормальными частотами такой системы. Поскольку упругий континуум имеет непрерывное распределение нормальных частот, нас интересует число нормальных колебаний, частоты которых лежат между ω и $\omega + d\omega$. Чтобы найти это число, надо знать граничные условия для звуковой волны в упругой среде. Выбирая граничные условия периодичности, находим, как обычно, что $\mathbf{k} = (2\pi/L)\mathbf{n}$, где $L = V^{1/3}$, а вектор \mathbf{n} имеет компоненты $0, \pm 1, \pm 2, \dots$. Интересующее нас число нормальных колебаний с частотами между ω и $\omega + d\omega$ равно

$$f(\omega) d\omega = \frac{3V}{(2\pi)^3} 4\pi k^2 dk. \quad (12.25)$$

Множитель 3 появляется из-за того, что возможны три направления поляризации. Поскольку $k = \omega/c$, имеем

$$f(\omega) d\omega = V \frac{3\omega^2}{2\pi^2 c^3} d\omega. \quad (12.26)$$

Максимальную частоту ω_m определяем из условия

$$\int_0^{\omega_m} f(\omega) d\omega = 3N, \quad (12.27)$$

¹⁾ Принимаем ради простоты, что c не зависит от вектора поляризации \mathbf{e} .

откуда при $v = V/N$ получаем

$$\omega_m = c \left(\frac{2\pi^2}{v} \right)^{1/3}. \quad (12.28)$$

Длина волны, соответствующая ω_m , равна

$$\lambda_m = \frac{2\pi c}{\omega_m} = (4\pi v)^{1/3}, \quad (12.29)$$

т. е. примерно равна расстоянию между частицами. Это разумный критерий, ибо для длин волн, меньших λ_m , само представление о волне смещений атомов теряет смысл.

Исследуем равновесные свойства твердого тела при низких температурах, вычисляя статистическую сумму для соответствующего газа фононов. Энергия состояния, в котором имеется n_i фононов i -го типа, есть¹⁾

$$E \{n_i\} = \sum_{i=1}^{3N} n_i \hbar \omega_i. \quad (12.30)$$

Статистическая сумма выражается формулой

$$Q = \sum_{\{n_i\}} e^{-\beta E \{n_i\}} = \prod_{i=1}^N \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_i}}.$$

Поэтому

$$\ln Q = - \sum_{i=1}^{3N} \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega_i}). \quad (12.31)$$

Среднее число заполнения равно

$$\langle n_i \rangle = - \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial (\hbar \omega_i)} \ln Q = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega_i} - 1}. \quad (12.32)$$

Наконец, внутренняя энергия есть

$$U = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Q = \sum_{i=1}^{3N} \hbar \omega_i \langle n_i \rangle = \sum_{i=1}^{3N} \frac{\hbar \omega_i}{e^{\beta \hbar \omega_i} - 1}. \quad (12.33)$$

Переходя к пределу $V \rightarrow \infty$, получаем с помощью (12.26)

$$U = \frac{3V}{2\pi^2 c^3} \int_0^{\omega_m} d\omega \omega^2 \frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1}. \quad (12.34)$$

¹⁾ К выражению (12.30) надо добавить неизвестную постоянную, равную энергии основного состояния твердого тела, но эта постоянная не влияет на последующие результаты и может не приниматься в расчет.

или

$$\frac{U}{N} = \frac{3(kT)^4}{(h\omega_m)^3} \int_0^{\beta h\omega_m} dt \frac{t^3}{e^t - 1}. \quad (12.35)$$

Определим функцию Дебая $D(x)$ формулой

$$D(x) \equiv \frac{1}{x^3} \int_0^x dt \frac{t^3}{e^t - 1} = \begin{cases} 1 - \frac{3}{8}x + \frac{1}{20}x^2 + \dots & (x \ll 1), \\ \frac{\pi^4}{15x^3} + O(e^{-x}) & (x \gg 1) \end{cases} \quad (12.36)$$

и температуру Дебая T_D условием

$$kT_D \equiv h\omega_m = hc \left(\frac{2\pi^2}{v} \right)^{1/3}. \quad (12.37)$$

Тогда

$$\frac{U}{N} = 3kTD(\lambda) = \begin{cases} 3kT \left(1 - \frac{3}{8} \frac{T_D}{T} + \dots \right) & (T \gg T_D), \\ 3kT \left[\frac{\pi^4}{15} \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 + O(e^{-T/T_D}) \right] & (T \ll T_D). \end{cases} \quad (12.38)$$

где $\lambda \equiv (T_D/T)$. Следовательно, теплоемкость дается выражением

$$\frac{C_V}{Nk} = 3D(\lambda) + 3T \frac{dD(\lambda)}{dT} = 3 \left[4D(\lambda) - \frac{3\lambda}{e^\lambda - 1} \right]. \quad (12.39)$$

При высоких и низких температурах для теплоемкости соответственно получаем

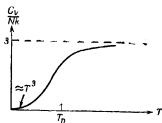
$$\frac{C_V}{Nk} = \begin{cases} 3 \left[1 - \frac{1}{20} \left(\frac{T_D}{T} \right)^2 + \dots \right] & (T \gg T_D), \\ \frac{12\pi^4}{5} \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 + O(e^{-T/T_D}) & (T \ll T_D). \end{cases} \quad (12.40)$$

Кривая температурной зависимости теплоемкости представлена на фиг. 78; она очень хорошо согласуется с результатами экспериментов.

При низких температурах C_V стремится к нулю как T^3 , что подтверждает третий закон термодинамики. Когда температура значительно выше температуры Дебая, решетка ведет себя чисто классически; действительно, в этом случае $C_V \approx 3Nk$. Для большинства твердых тел температура Дебая имеет величину порядка 200° К. Именно поэтому закон Дюлонга — Пти $C_V \approx 3Nk$ справедлив при комнатных температурах. При чрезвычайно высоких температурах модель невзаимодействующих фононов уже неприменима, так как решетка начинает плавиться. Плавление решетки происходит потому, что силы, действующие между атомами решетки, не являются строго гармоническими. В модели фононов это означает, что фононы не яв-

ляются совершенно свободными. Они должны взаимодействовать друг с другом, а при высоких температурах это взаимодействие становится сильным.

Обсуждение дебаевской модели твердого тела служит хорошим примером применения представления о фононах. При этом существенно, что фононы хорошо представляют действительные возбуждения твердого тела. Причина этого, как указывалось выше, состоит в том, что нормальные колебания системы (в данном случае твердого тела) являются чисто гармоническими колебаниями. Интуитивно можно



Фиг. 78. Удельная теплоемкость кристаллической решетки по теории Дебая.

ожидать, что при достаточно низких температурах, когда в конденсированных системах должны проявляться квантовые эффекты, фононные возбуждения могут иметь место не только в твердых телах, но и в жидкостях. Действительно, звуковые волны могут существовать не только в твердых телах, но и в жидкостях. Однако нормальные колебания в жидкости, очевидно, не могут быть чисто гармоническими колебаниями, поэтому следует ожидать, что в жидкости наряду с фононами возможны и другие типы возбуждения, например вихревые потоки и турбулентность.

Подавляющее большинство жидкостей при понижении температуры переходит в твердое состояние задолго до того, как начинают проявляться квантовые эффекты. Поэтому для большинства жидкостей вопрос о том, насколько важную роль играют фононные возбуждения, не имеет практического значения. Единственным исключением является жидкий гелий, который остается жидким вплоть до температуры абсолютного нуля. Следовательно, очень важно выяснить, можем ли мы при очень низких температурах описывать жидкий гелий как газ фононов и только таким образом. Эксперименты показывают, что это действительно так для жидкого He^4 , но не для жидкого He^3 . С точки зрения теории¹⁾ причина лежит в том, что атомы He^4 подчиняются статистике Бозе.

¹⁾ См. гл. 18, § 3.

§ 3. КОНДЕНСАЦИЯ БОЗЕ — ЭЙНШТЕЙНА

Уравнение (9.71) представляет собой уравнение состояния идеального бозе-газа из N частиц с массой m , содержащегося в объеме V . Чтобы подробно исследовать уравнение состояния, надо найти активность z как функцию температуры и удельного объема, решая второе уравнение (9.71), а именно

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{\lambda^3} g_{3/2}(z) + \frac{1}{V} \frac{z}{1-z}, \quad (12.41)$$

где $v = V/N$ и $\lambda = \sqrt{2\pi\hbar^2/mkT}$ — тепловая длина волны. Чтобы сделать это, сначала надо исследовать свойства функции $g_{3/2}(z)$, которая является частным случаем общего класса функций

$$g_n(z) \equiv \sum_{l=1}^{\infty} \frac{z^l}{l^n}. \quad (12.42)$$

Такие функции подробно исследованы [17] и протабулированы [18].

Очевидно, что для действительных значений z , лежащих между 0 и 1, функция $g_{3/2}(z)$ является ограниченной положительной монотонно возрастающей функцией z . Уравнению (12.41) удовлетворяют только значения z , лежащие в интервале

$$0 \leq z \leq 1.$$

Для сравнения напомним, что в случае статистики Ферми $0 \leq z < \infty$. При малых z для вычисления $g_{3/2}(z)$ можно воспользоваться степенным рядом (12.42)

$$g_{3/2}(z) = z + \frac{z^2}{2^{3/2}} + \frac{z^3}{3^{3/2}} + \dots \quad (12.43)$$

При $z = 1$ производная этой функции расходится, но само ее значение конечно

$$g_{3/2}(1) = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{1}{l^{3/2}} = \zeta\left(\frac{3}{2}\right) = 2,612\dots \quad (12.44)$$

где $\zeta(x)$ есть дзета-функция Римана от x . Таким образом, для всех z между 0 и 1

$$g_{3/2}(z) \leq 2,612\dots \quad (12.45)$$

График $g_{3/2}(z)$ приведен на фиг. 79.

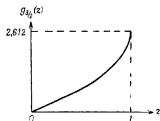
Перепишем (12.41) в форме

$$\frac{\langle n_0 \rangle}{V} = \frac{\lambda^3}{v} - g_{3/2}(z), \quad (12.46)$$

Следовательно, величина $\langle n_0 \rangle / V$ положительна в том случае, когда температура и удельный объем таковы, что выполняется условие

$$\frac{\lambda^3}{v} > g_{3/2}(1). \quad (12.47)$$

Это значит, что конечная доля всех частиц занимает уровень с $\mathbf{p} = 0$. Это явление известно под названием *конденсации Бозе — Эйнштейна*. Условие (12.47) определяет подпространство в термодинамическом $P - v - T$ -пространстве идеального бозе-газа, соответствующее переходной области, в которой имеет место конденсация Бозе — Эйнштейна. В дальнейшем мы увидим, что в этой области



Фиг. 79. Функция $g_{3/2}(z)$.

систему можно рассматривать как смесь двух термодинамических фаз, из которых одна состоит из частиц в состоянии $\mathbf{p} = 0$, а другая из всех остальных частиц с $\mathbf{p} \neq 0$. Будем называть область (12.47) областью конденсации. Она отделяется от остальной части $P - v - T$ -пространства двумерной поверхностью

$$\frac{\lambda^3}{v} = g_{3/2}(1). \quad (12.48)$$

Для данного удельного объема v уравнение (12.48) определяет критическую температуру T_c :

$$\lambda_c^3 = v g_{3/2}(1), \quad (12.49)$$

или

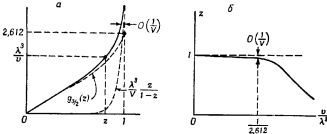
$$kT_c = \frac{2\pi\hbar^2/m}{[v g_{3/2}(1)]^{2/3}}. \quad (12.50)$$

Как видно из (12.49), T_c есть температура, при которой тепловая длина волны имеет тот же порядок величины, как и среднее расстояние между частицами. Для данной температуры T уравнение (12.48) определяет критический объем

$$v_c = \frac{\lambda^3}{g_{3/2}(1)}. \quad (12.51)$$

Таким образом, область конденсации определяется условиями $T < T_c$ или $v < v_c$.

Чтобы найти z как функцию T и v , решим уравнение (12.41) графически. При большом, но конечном значении полного объема V путем графического построения, показанного на фиг. 80, а, мы

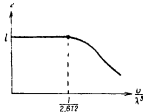


Фиг. 80. а — графическое решение уравнения (12.41); б — активность z идеального бозе-газа, заключенного в конечном объеме.

получим кривую, приведенную на фиг. 80, б. В предельном случае $V \rightarrow \infty$ имеем

$$z = \begin{cases} 1 & \left[\frac{\lambda^3}{v} \geq g_{3/2}(1) \right], \\ \text{корень уравнения } g_{3/2}(z) = \frac{\lambda^3}{v} & \left[\frac{\lambda^3}{v} \leq g_{3/2}(1) \right]. \end{cases} \quad (12.52)$$

Для $\lambda^3/v \leq g_{3/2}(1)$ значение z должно быть найдено численными методами. Соответствующая кривая приведена на фиг. 81.



Фиг. 81. Активность идеального бозе-газа, занимающего бесконечно большой объем.

Чтобы сделать это рассмотрение более строгим, необходимо отметить следующее обстоятельство. Напомним, что уравнение (12.41) было получено из условия

$$\frac{N}{V} = \frac{1}{V} \sum_{p \neq 0} \langle n_p \rangle + \frac{\langle n_0 \rangle}{V}$$

заменой суммы в правой части соответствующим интегралом. Этот интеграл, очевидно, не изменится, если мы вычтем из суммы любое *конечное* число членов. Повтому в общем случае (12.41) надо заменить уравнением

$$\frac{N}{V} = \frac{1}{\lambda^3} g_{3/2}(z) + \frac{\langle n_0 \rangle}{V} + \left(\frac{\langle n_1 \rangle}{V} + \frac{\langle n_2 \rangle}{V} + \dots \right),$$

где в скобках стоит любое конечное число членов. Каждый член в скобках, однако, стремится к нулю при $V \rightarrow \infty$. Например,

$$\frac{\langle n_1 \rangle}{V} = \frac{1}{V} \frac{1}{z^{-1} e^{\beta \epsilon_1} - 1} \ll \frac{1}{V} \frac{1}{e^{\beta \epsilon_1} - 1},$$

где

$$\epsilon_1 = (2\pi\hbar)^2 \frac{l_1^2}{V^{2/3}},$$

а l_1 есть сумма квадратов трех не равных одновременно нулю чисел. Поэтому

$$\frac{\langle n_1 \rangle}{V} \ll \frac{1}{V} \frac{V^{2/3}}{(2\pi\hbar)^2 \beta^2 l_1^2} \rightarrow 0 \quad \text{при } V \rightarrow \infty. \quad (12.53)$$

Это показывает, что уравнение (12.41) справедливо.

Исходя из (12.52) и равенства $\langle n_0 \rangle = z/(1-z)$, можно написать

$$\frac{\langle n_0 \rangle}{N} = \begin{cases} 0 & \left[\frac{\lambda^3}{v} \leq g_{3/2}(1) \right], \\ 1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} = 1 - \frac{v}{v_c} & \left[\frac{\lambda^3}{v} \geq g_{3/2}(1) \right]. \end{cases} \quad (12.54)$$

Температурная зависимость величины $\langle n_0 \rangle/N$ представлена на фиг. 82. Мы видим, что при $T < T_c$ конечная доля частиц системы занимает



Фиг. 82. Среднее число заполнения уровня с $p=0$.

уровень с $p=0$. В то же время (12.53) указывает, что при $p \neq 0$ величина $\langle n_p \rangle/N$ всегда равна нулю. Следовательно, положение вещей таково. При $T > T_c$ ни один уровень не занят конечной макроскопической долей частиц. Частицы распределены по различным уровням. При $T < T_c$ на уровне с $p=0$ находится конечная доля частиц,

равная $1 - (T/T_c)^{3/2}$, а остальные частицы распределены по уровням с $\mathbf{p} \neq 0$. При абсолютном нуле температуры все частицы занимают уровень с $\mathbf{p} = 0$.

О конденсации Бозе — Эйнштейна иногда говорят как о „конденсации в пространстве импульсов“. Мы увидим, однако, что термодинамическим проявлением конденсации Бозе — Эйнштейна является фазовый переход первого рода. Если рассматривать только уравнение состояния, нельзя провести различия между конденсацией Бозе — Эйнштейна и обычной конденсацией газа в жидкость. Поместив частицы идеального бозе-газа в гравитационное поле, можно в области конденсации осуществить и пространственное разделение двух фаз совершенно так же, как при обычной конденсации газа в жидкость [19]. Термин „конденсация в пространстве импульсов“ подчеркивает только тот факт, что причиной конденсации Бозе — Эйнштейна являются свойства симметрии волновой функции, а не какие-либо междучастичные взаимодействия.

Соотношение (12.52) показывает, что все термодинамические функции идеального бозе-газа будут иметь различную аналитическую форму в области конденсации и вне этой области. Только в области конденсации эти аналитические выражения достаточно просты. Вне этой области для получения явных выражений приходится применять численные методы расчета.

В оставшейся части параграфа всюду считается, что активность z определена лишь в области $(\lambda^3/v) \leq g_{3/2}(1)$. Приведем несколько эквивалентных определений z :

$$\begin{aligned} g_{3/2}(z) &= \frac{\lambda^3}{v}, \\ \frac{g_{3/2}(z)}{g_{3/2}(1)} &= \frac{v_c}{v}, \\ \frac{g_{3/2}(z)}{g_{3/2}(1)} &= \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}. \end{aligned} \quad (12.55)$$

В области $\lambda^3/v \geq g_{3/2}(1)$ величина z равна 1.

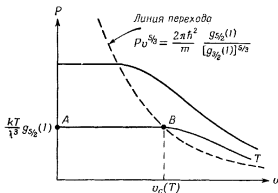
Уравнение состояния получается из (9.71)

$$\frac{P}{kT} = \begin{cases} \frac{1}{\lambda^3} g_{3/2}(z) & (v > v_c), \\ \frac{1}{\lambda^3} g_{3/2}(1) & (v < v_c), \end{cases} \quad (12.56)$$

где

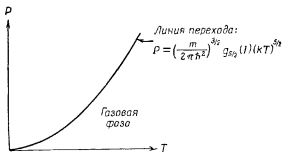
$$g_{3/2}(1) = \zeta\left(\frac{5}{2}\right) = 1,342 \dots \quad (12.57)$$

Член $V^{-1} \ln(1-z)$ в (9.71) при $V \rightarrow \infty$ равен нулю. Для $v > v_c$ это очевидно. Для $v < v_c$ это также верно, поскольку $(1-z) \sim V^{-1}$. Сразу же видим, что для $v < v_c$ давление P не зависит от v . Изотермы представлены на фиг. 83, а $P-T$ -диаграмма — на фиг. 84.



Фиг. 83. Изотермы идеального бозе-газа.

Как и при рассмотрении конденсации газа в жидкость, можно считать, что на горизонтальном участке изотермы система является смесью



Фиг. 84. $P-T$ -диаграмма идеального бозе-газа.

Заметим, что область над кривой перехода не соответствует никакой фазе. Конденсированной фазе соответствует сама линия перехода.

двух фаз. В данном случае эти две фазы соответствуют двум точкам A и B на фиг. 83. Назовем эти фазы соответственно конденсированной фазой и газовой фазой. Горизонтальный участок изотермы представляет собой область фазового перехода между двумя фазами.

Давление паров есть

$$P_0(T) = \frac{kT}{\lambda^3} g_{5/2}(1). \quad (12.58)$$

Дифференцируя это уравнение, получаем

$$\frac{dP_0(T)}{dT} = \frac{5}{2} \frac{kg_{5/2}(1)}{\lambda^3} = \frac{1}{Tv_c} \left[\frac{5}{2} kT \frac{g_{5/2}(1)}{g_{3/2}(1)} \right]. \quad (12.59)$$

При сосуществовании двух фаз газовая фаза имеет удельный объем v_c , а конденсированная фаза — удельный объем 0. Следовательно, разность удельных объемов двух фаз равна

$$\Delta v = v_c. \quad (12.60)$$

Уравнение (12.59) представляет собой уравнение Клапейрона, а скрытая теплота перехода на частицу равна

$$L = \frac{g_{5/2}(1)}{g_{3/2}(1)} \frac{5}{2} kT. \quad (12.61)$$

Следовательно, конденсация Бозе — Эйнштейна есть фазовый переход первого рода.

Другие термодинамические функции идеального бозе-газа выписаны ниже. Для каждой термодинамической функции верхнее выражение относится к области $v > v_c$ (или $T > T_c$), а нижнее выражение — к области $v < v_c$ (или $T < T_c$):

$$\frac{U}{N} = \frac{3}{2} Pv = \begin{cases} \frac{3}{2} \frac{kTv}{\lambda^3} g_{5/2}(z), \\ \frac{3}{2} \frac{kTv}{\lambda^3} g_{5/2}(1), \end{cases} \quad (12.62)$$

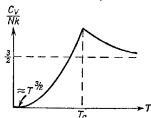
$$\frac{A}{NkT} = \begin{cases} \frac{v}{\lambda^3} g_{5/2}(z) - \ln z, \\ \frac{v}{\lambda^3} g_{5/2}(1), \end{cases} \quad (12.63)$$

$$\frac{G}{NkT} = \begin{cases} \ln z, \\ 0, \end{cases} \quad (12.64)$$

$$\frac{S}{Nk} = \begin{cases} \frac{5}{2} \frac{v}{\lambda^3} g_{5/2}(z) - \ln z, \\ \frac{5}{2} \frac{v}{\lambda^3} g_{5/2}(1), \end{cases} \quad (12.65)$$

$$\frac{C_V}{Nk} = \begin{cases} \frac{15}{4} \frac{v}{\lambda^3} g_{5/2}(z) - \frac{9}{4} \frac{g_{3/2}(z)}{g_{5/2}(z)}, \\ \frac{15}{4} \frac{v}{\lambda^3} g_{5/2}(1). \end{cases} \quad (12.66)$$

Теплоемкость представлена на фиг. 85. Вблизи абсолютного нуля C_V стремится к нулю по закону $T^{3/2}$. Эта зависимость отличается от поведения теплоемкости фотонного или фононного газов, которая при тех же температурах стремится к нулю как T^3 . Причина этого расхождения лежит в различии спектров энергии частиц $\epsilon_p = p^2/2m$ и фотонов (или фононов) $\epsilon_p = cp/h$. При той же энергии



Фиг. 85. Удельная теплоемкость идеального бозе-газа.

спектр частиц характеризуется более высокой плотностью состояний, чем спектр фотонов или фононов. Вследствие этого имеется больше возможных „способов“ возбуждения частицы, так что теплоемкость оказывается больше.

Из (12.65) мы видим, что при $T=0$ энтропия S равна нулю в соответствии с третьим законом термодинамики. Это означает, что конденсированная фаза (которая существует при $T=0$) не имеет энтропии. При любой конечной температуре вклад в полную энтропию дает только газовая фаза. Доля частиц в газовой фазе в переходной области равна v/v_c , или $(T/T_c)^{3/2}$. Переписывая энтропию S в переходной области в виде

$$\frac{S}{N} = \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} s = \left(\frac{v}{v_c}\right) s, \quad (12.67)$$

получаем энтропию на одну частицу в газовой фазе

$$s = \frac{g_{3/2}(1)}{g_{3/2}(v)} \frac{5}{2} k. \quad (12.68)$$

Разность энтропий газовой и конденсированной фаз равна

$$\Delta s = s = \frac{g_{3/2}(1)}{g_{3/2}(v)} \frac{5}{2} k. \quad (12.69)$$

Сравнивая это с (12.61), получаем, что

$$L = T \Delta s. \quad (12.70)$$

Это соотношение показывает, что интерпретация конденсации Бозе — Эйнштейна как фазового перехода первого рода самосогласована.

Единственной известной системой Бозе, существующей при низких температурах, является жидкий He^4 . При температуре $2,18^\circ\text{K}$ He^4 претерпевает замечательный λ -переход, при котором теплоемкость логарифмически расходится. Поскольку атомы He^4 подчиняются статистике Бозе, естественно, возникает мысль, что этот переход представляет собой конденсацию Бозе — Эйнштейна, видоизмененную наличием межмолекулярных взаимодействий. Правильность такого предположения подтверждается тем обстоятельством, что в жидком He^3 , атомы которого подчиняются статистике Ферми, подобного перехода не наблюдается. Кроме того, подставляя в (12.50) массу атома He^4 и плотность жидкого гелия, мы получаем температуру перехода $T_c = 3,14^\circ\text{K}$, т. е. значение, имеющее правильный порядок величины. Главное отличие между λ -переходом в жидком He^4 и конденсацией Бозе — Эйнштейна идеального бозе-газа состоит в том, что λ -переход не является переходом первого рода. Хотя трудно сомневаться, что статистика Бозе имеет фундаментальное значение для λ -перехода в жидком He^4 , однако, удовлетворительная теория, учитывающая влияние межмолекулярных сил, еще не построена.

§ 4. ДРУГОЕ РАССМОТРЕНИЕ КОНДЕНСАЦИИ БОЗЕ — ЭЙНШТЕЙНА

Статистическая сумма идеального бозе-газа равна

$$Q_N(V, T) = \sum_{\{n_p\}} \exp\left(-\beta \sum_p n_p \epsilon_p\right), \quad (12.71)$$

где $\epsilon_p = p^2/2m$, а суммирование производится по всем наборам чисел заполнения $\{n_p\}$, удовлетворяющим условию

$$\sum_p n_p = N. \quad (12.72)$$

Поскольку $\epsilon_0 = 0$, число заполнения n_0 не входит в экспоненту под знаком суммы в (12.71). Можно вычислить сумму по состояниям следующим образом. Выбираем сначала некоторое целое n_0 и суммируем по всем n_p с $p \neq 0$, подчиняющимся условию

$$\sum_{p \neq 0} n_p = N - n_0. \quad (12.73)$$

затем суммируем по n_0 от 0 до N . Таким образом,

$$Q_N(V, T) = \sum_{n_0=0}^N \sum_{\{n_p\}} \exp\left(-\beta \sum_{p \neq 0} n_p \epsilon_p\right). \quad (12.74)$$

Пусть

$$\xi \equiv \frac{n_0}{N} \quad \left(\xi = 0, \frac{1}{N}, \frac{2}{N}, \dots, 1\right). \quad (12.75)$$

Пусть, далее, $Q(\xi)$ есть статистическая сумма фиктивного бозегаза из $N(1 - \xi)$ частиц, в котором искусственно устранен уровень с $p = 0$:

$$Q(\xi) \equiv \sum'_{\{n_p\}} \exp \left(-\beta \sum_{p \neq 0} n_p \epsilon_p \right). \quad (12.76)$$

В предельном случае $V \rightarrow \infty$ выражение для $Q(\xi)$ может быть получено непосредственно из (12.63):

$$\frac{1}{N} \ln Q(\xi) = \frac{v}{\lambda^3} g_{5/2}(z) - (1 - \xi) \ln z; \quad (12.77)$$

здесь z — корень уравнения

$$\frac{\lambda^3}{v} (1 - \xi) = g_{5/2}(z). \quad (12.78)$$

Имея в виду эти определения, перепишем (12.74) в форме

$$\frac{1}{N} \ln Q_N(V, T) = \frac{1}{N} \ln \sum_{\xi=0}^1 Q(\xi). \quad (12.79)$$

Сумма (12.79) содержит $N + 1$ положительных членов. Пусть $Q(\bar{\xi})$ является наибольшим возможным значением $Q(\xi)$. Тогда

$$Q(\bar{\xi}) \leq Q_N(V, T) \leq (N + 1) Q(\bar{\xi}),$$

или

$$\frac{1}{N} \ln Q(\bar{\xi}) \leq \frac{1}{N} \ln Q_N(V, T) \leq \frac{1}{N} \ln Q(\bar{\xi}) + \frac{1}{N} \ln(N + 1).$$

В пределе $N \rightarrow \infty$ имеем

$$\frac{1}{N} \ln Q_N(V, T) = \frac{1}{N} \ln Q(\bar{\xi}), \quad (12.80)$$

где

$$\frac{1}{N} \ln Q(\bar{\xi}) \equiv \text{Max} \left[\frac{1}{N} \ln Q(\xi) \right]. \quad (12.81)$$

Очевидно, что $\bar{\xi}$ есть средняя доля частиц, занимающих уровень с $p = 0$. Покажем, что

$$\bar{\xi} = \frac{\langle n_0 \rangle}{N}, \quad (12.82)$$

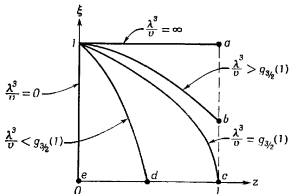
где $\langle n_0 \rangle$ определяется соотношением (12.54). Это доказывает существование конденсации Бозе — Эйнштейна.

Чтобы найти максимум $\ln Q(\xi)$, будем действовать следующим образом.

1. Из (12.78) находим z как функцию ξ для данного значения λ^3/v . Таким путем получаем семейство кривых $\xi(z)$, каждая из которых соответствует определенному значению λ^3/v .

2. При фиксированном значении λ^3/v определяем $\bar{\xi}$, находя максимум $\ln Q(\xi)$ вдоль соответствующей кривой $\xi(z)$.

Из того факта, что $g_{3/2}(z)$ есть монотонно возрастающая функция z , непосредственно следует, что при данном значении λ^3/v функция $1 - \xi$ монотонно убывает. Кроме того, поскольку $g_{3/2}(0) = 0$,



Фиг. 86. Семейство кривых $\xi(z)$.

Равновесные значения $\bar{\xi}$ лежат на кривой $abcde$.

все кривые $\xi(z)$ проходят через точку $\xi = 1$, $z = 0$. Семейство кривых $\xi(z)$ качественно изображено на фиг. 86. Вдоль кривой $\xi(z)$ имеем

$$\frac{d}{d\xi} \ln Q(\xi) = \frac{\partial}{\partial \xi} (\ln Q)_z + \left(\frac{1}{z} \frac{\partial z}{\partial \xi} \right) z \frac{\partial}{\partial z} (\ln Q)_z.$$

Второй член равен нулю в силу (12.78). Поэтому

$$\frac{d}{d\xi} \ln Q(\xi) = \frac{\partial}{\partial \xi} (\ln Q)_z = N \ln z \leq 0. \quad (12.83)$$

Таким образом, наибольшее значение $\ln Q(\xi)$ соответствует наименьшему возможному значению ξ на данной кривой $\xi(z)$. Из рассмотрения фиг. 86 непосредственно видно, что

$$\bar{\xi} = \begin{cases} 0 & \left[\frac{\lambda^3}{v} \leq g_{3/2}(1) \right], \\ 1 - \frac{v g_{3/2}(1)}{\lambda^3} & \left[\frac{\lambda^3}{v} \geq g_{3/2}(1) \right]. \end{cases} \quad (12.84)$$

Это доказывает соотношение (12.82). Дальнейшее обсуждение проблемы сводится к содержанию предшествующего параграфа.

Задачи

12.1. В приведенной ниже таблице указаны экспериментальные значения теплоемкости жидкого гелия¹⁾. Эти значения были получены вдоль кривой давления насыщенного пара жидкого гелия He⁴, но можно принять, что они не сильно отличаются от значений c_v при тех же температурах.

| Температура, °К | Теплоемкость, дж/г·град | Температура, °К | Теплоемкость, дж/г·град |
|-----------------|-------------------------|-----------------|-------------------------|
| 0,60 | 0,0051 | 0,85 | 0,0343 |
| 0,65 | 0,0068 | 0,90 | 0,0510 |
| 0,70 | 0,0098 | 0,95 | 0,0743 |
| 0,75 | 0,0146 | 1,00 | 0,1042 |
| 0,80 | 0,0222 | | |

а. Показать, что такое поведение теплоемкости характерно для газа фононов.

б. Найти скорость звука в жидком He⁴ при низкой температуре.

12.2. Согласно уравнению (12.64), $G = 0$ при $v < v_c$. Используя формулу $S = -(\partial G/\partial T)_P$, мы получили бы $S = 0$ при $v < v_c$ в противоречии с (12.65). В чем ошибочность предшествующего утверждения?

12.3. В окрестности $z = 1$ может быть получено следующее разложение [18]:

$$g_{1/2}(z) = 2,363v^{1/2} + 1,342 - 2,612v - 0,730v^2 + \dots,$$

где $v = -\ln z$. Отсюда соответствующие разложения для $g_{1/2}$, $g_{1/2}$ и $g_{-1/2}$ могут быть получены по рекуррентной формуле $g_{n-1} = -\partial g_n/\partial v$. Используя это разложение, показать, что для идеального бозе-газа скачок производной $\partial C_v/\partial T$ при $T = T_c$ есть

$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{C_v}{Nk}\right)_{T \rightarrow T_c^+} - \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{C_v}{Nk}\right)_{T \rightarrow T_c^-} = \frac{3,66}{T_c}.$$

12.4. Показать, что уравнение состояния идеального бозе-газа в газовой фазе может быть записано в форме вириального разложения, т. е.

$$\frac{Pv}{kT} = 1 - \frac{1}{4\sqrt{2}} \left(\frac{\lambda^3}{v}\right) + \left(\frac{1}{8} - \frac{1}{3\sqrt{3}}\right) \left(\frac{\lambda^3}{v}\right)^2 - \dots$$

12.5. а. Вычислить большую статистическую сумму $\mathcal{Q}(z, V, T)$ для двумерного идеального бозе-газа и получить предел

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \ln \mathcal{Q}(z, V, T),$$

где $V = L^2$ есть площадь, которую может занимать система.

б. Найти среднее число частиц на единицу площади как функцию z и T .
в. Показать, что для двумерного идеального бозе-газа не существует явления конденсации Бозе — Эйнштейна.

¹⁾ Таблица взята из диссертации Крамерса [20].

НЕИДЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

§ 1. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Неидеальный газ есть чрезвычайно разреженная система частиц, взаимодействующих между собой с междучастичным потенциалом конечного радиуса действия, причем это взаимодействие не приводит к образованию двухчастичных связанных состояний. Благодаря разреженности газа взаимодействие частиц можно рассматривать как малое возмущение в идеальном газе. Таким образом, рассмотрение неидеального газа есть следующий шаг в усовершенствовании модели реального физического газа. Мы будем рассматривать неидеальный газ при крайне низких температурах. Для таких систем важную роль играют два параметра с размерностью длины: тепловая длина волны λ и среднее расстояние между частицами $v^{1/3}$. Эти две характеристические длины могут быть одного порядка величины, но они должны быть значительно больше радиуса действия потенциала взаимодействия частиц или другой характерной длины задачи, за исключением размеров сосуда.

Согласно квантовой механике, частица не может быть локализована в области с размерами порядка ее длины волны де Бройля, которая в данном случае может быть заменена тепловой длиной волны. Следовательно, в нашем случае частица „размазана“ по области, значительно превышающей радиус действия потенциала взаимодействия. Вероятность найти некоторую частицу в пределах действия потенциала другой частицы мала. Поэтому

а) эффективное взаимодействие частицы с другими частицами мало, даже если потенциал взаимодействия имеет значительную величину;

б) детальный вид потенциала взаимодействия не имеет значения, так как частица, будучи „размазанной“ в пространстве, воспринимает только усредненное действие потенциала.

Из квантовой теории рассеяния известно, что при малых энергиях рассеяние частицы на потенциале не зависит от формы этого потенциала, а определяется только одним параметром, зависящим от потенциала, — длиной рассеяния a . Полное эффективное сечение рассеяния при малых энергиях равно $4\pi a^2$. Поэтому, грубо говоря, a представляет собой эффективный диаметр области действия потенциала. Можно также сказать, что при малых энергиях рассеяние на потен-

циале происходит так же, как рассеяние на твердой сфере диаметром a .

Предшествующие рассуждения показывают, что при очень низких температурах неидеальный газ может быть описан при помощи только трех параметров: λ , $v^{1/2}$ и a . Задача, таким образом, сводится к разработке метода получения всех термодинамических функций неидеального газа в виде разложений по малым параметрам a/λ и $a/v^{1/2}$.

Более общая проблема разработки метода систематического вычисления статистической суммы обсуждается в гл. 14. Последовательный систематический метод, хотя и является точным, тем не менее требует сложных вычислений. Метод, рассматриваемый в настоящей главе, имеет ограниченную применимость, однако удобен для использования.

Чтобы достичь нашей цели, покажем сначала, что при вычислении низколежащих энергетических уровней неидеального газа гамильтониан системы может быть заменен эффективным гамильтонианом, в который явно входят только параметры рассеяния, в частности длина рассеяния. Статистическая сумма неидеального газа вычисляется на основе этого эффективного гамильтониана. Этот метод, впервые предложенный Ферми [21]¹⁾, называется методом псевдопотенциалов²⁾.

§ 2. МЕТОД ПСЕВДОПОТЕНЦИАЛОВ В ЗАДАЧАХ ДВУХ ТЕЛ

Пусть имеется система из двух частиц, взаимодействие которых описывается потенциалом конечного радиуса действия, не приводящим к образованию связанного состояния. Цель метода псевдопотенциалов состоит в том, чтобы выразить все уровни энергии системы через сдвиг фаз при рассеянии на потенциале. Для конкретности сначала примем, что потенциал соответствует потенциалу твердой сферы диаметром a . Волновую функцию двух частиц можно записать в виде³⁾

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = e^{i\mathbf{P} \cdot \mathbf{R}} \psi(\mathbf{r}), \quad (13.1)$$

где

$$\mathbf{R} = \frac{1}{2}(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2), \quad \mathbf{r} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1, \quad (13.2)$$

а \mathbf{P} есть вектор полного импульса. Уравнение Шредингера в системе центра масс имеет вид

$$\begin{aligned} (\nabla^2 + k^2)\psi(\mathbf{r}) &= 0 & (r > a), \\ \psi(\mathbf{r}) &= 0 & (r \leq a). \end{aligned} \quad (13.3)$$

¹⁾ В своем рассмотрении мы следуем работе Хуанга и Янга [22].

²⁾ Другим способом введения эффективного потенциала при рассмотрении систем с малой плотностью является метод суммирования «лестничных» диаграмм, учитывающих процессы многократного рассеяния. См., например, Абрикосов А. А., Горьков Л. П., Дзялошинский И. Е., Методы квантовой теории поля в статистической механике. М., 1962. — *Прим. ред.*

³⁾ Опускаем спиновые координаты, если они имеются.

Потенциал твердых сфер является не чем иным, как граничным условием, налагаемым на волновую функцию относительного движения $\psi(\mathbf{r})$. Предполагается, что задано некоторое граничное условие при $r \rightarrow \infty$, однако его конкретный вид для нас не имеет значения. Число k является волновым числом относительного движения, а уравнения (13.3) определяют задачу на собственные значения числа k . Если допустимые значения k известны, то собственные значения энергии можно записать в виде

$$E(\mathbf{P}, \mathbf{k}) = \frac{P^2}{2M} + \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu},$$

где M — полная масса, а μ — приведенная масса системы.

Основная идея метода псевдопотенциалов состоит в учете граничных условий типа твердых сфер путем перехода к неоднородному волновому уравнению. Этот метод хорошо известен в электростатике: чтобы найти электростатический потенциал в присутствии металлической сферы (при некоторых заданных граничных условиях на бесконечности), мы заменяем сферу соответствующим распределением зарядов по поверхности сферы и находим потенциал этой фиктивной системы зарядов. Далее, можно заменить поверхностные заряды соответствующей системой мультиполей в центре сферы. Решая уравнение Пуассона с источниками, которыми являются указанные мультиполи, получаем точный электростатический потенциал *вне сферы*. Аналогичным образом в методе псевдопотенциалов граничное условие, налагаемое на $\psi(\mathbf{r})$, заменяется соответствующей системой источников в точке $\mathbf{r} = 0$. Однако вместо электростатических мультипольных потенциалов в этом случае источники порождают рассеянные S -волны, P -волны, D -волны и т. д.

Рассмотрим сначала сферически симметричные решения уравнений (13.3) (S -волны) при очень малых энергиях ($k \rightarrow 0$). Уравнения (13.3) принимают вид

$$\begin{aligned} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\psi}{dr} \right) &= 0 & (r > a), \\ \psi(r) &= 0 & (r \leq a). \end{aligned} \quad (13.4)$$

Решение, очевидно, записывается следующим образом:

$$\psi(r) = \begin{cases} \text{const} \left(1 - \frac{a}{r} \right) & (r > a), \\ 0 & (r \leq a). \end{cases} \quad (13.5)$$

Определим теперь „расширенную“ волновую функцию $\psi_{\text{расш}}(r)$, такую, что

$$(\nabla^2 + k^2) \psi_{\text{расш}}(r) = 0 \quad (\text{всюду, кроме точки } r = 0), \quad (13.6)$$

с граничным условием

$$\Psi_{\text{расш}}(a) = 0. \quad (13.7)$$

При $k \rightarrow 0$ получаем

$$\Psi_{\text{расш}}(r) \rightarrow \left(1 - \frac{a}{r}\right) \chi \quad \text{при } r \rightarrow 0, \quad (13.8)$$

где χ есть постоянная, зависящая от граничных условий при $r \rightarrow \infty$. Можно избежать явного использования этого граничного условия, записывая

$$\chi = \left[\frac{\partial}{\partial r} (r \Psi_{\text{расш}}) \right]_{r=0}, \quad (13.9)$$

что является непосредственным следствием (13.8). Чтобы устранить условие (13.7), обобщим уравнение (13.6) таким образом, чтобы оно распространялось и на точку $r=0$. Это нетрудно сделать, если рассмотреть поведение выражения $(\nabla^2 + k^2) \Psi_{\text{расш}}$ вблизи точки $r=0$, учитывая (13.8). Поскольку $k \rightarrow 0$, достаточно заметить, что в силу (13.8)

$$\nabla^2 \Psi_{\text{расш}}(r) \rightarrow 4\pi a \delta(r) \chi = 4\pi a \delta(r) \frac{\partial}{\partial r} (r \Psi_{\text{расш}}) \quad \text{при } r \rightarrow 0. \quad (13.10)$$

Следовательно, при $k \rightarrow 0$ функция $\Psi_{\text{расш}}(r)$ повсюду удовлетворяет уравнению

$$(\nabla^2 + k^2) \Psi_{\text{расш}}(r) = 4\pi a \delta(r) \frac{\partial}{\partial r} (r \Psi_{\text{расш}}). \quad (13.11)$$

Оператор $\delta(r)(\partial/\partial r)r$ представляет собой псевдопотенциал¹⁾. При малых k и при $r \geq a$ функция $\Psi_{\text{расш}}(r)$ удовлетворяет тому же уравнению и тому же граничному условию, что и $\psi(r)$. Поэтому для $r \geq a$ имеем $\Psi_{\text{расш}}(r) = \psi(r)$, так что собственные значения k одинаковы в обоих случаях.

Уравнение (13.11) не является искомым точным уравнением, так как только решения типа S -волны с малыми k совпадают с истинными решениями физической проблемы. Чтобы получить уравнение для расширенной волновой функции, которая бы в точности совпала с $\psi(r)$ при $r \geq a$, необходимо обобщить уравнение (13.11) на произвольные значения k и решения, не обладающие сферической симметрией. Это обобщение проводится в приложении Б. Здесь нам достаточно указать, что в результате уравнение (13.11) видоизменяется следующим образом.

а. Точный псевдопотенциал S -волны имеет вид

$$-\frac{4\pi}{k \operatorname{ctg} \eta_0} \delta(r) \frac{\partial}{\partial r} r. \quad (13.12)$$

¹⁾ Вывод взят из книги Блатта и Вайскопфа [23].

где η_0 — сдвиг фазы S -волны при рассеянии на потенциале твердой сферы

$$-\frac{1}{k \operatorname{ctg} \eta_0} = \frac{\operatorname{tg} ka}{ka} = a \left[1 + \frac{1}{3} (ka)^2 + \dots \right]. \quad (13.13)$$

б. В правую часть (13.11) добавляется бесконечный ряд псевдопотенциалов, представляющих вклады P -волны, D -волны и т. д. Псевдопотенциал l -й волны пропорционален a^{2l+1} .

Эти результаты показывают, что уравнение (13.11) справедливо с точностью до a^2 . Это значит, что если разложить волновую функцию $\psi(r)$ и собственное значение k по степеням a , то из (13.11) мы получим правильные коэффициенты при a и a^2 .

Дифференциальный оператор $(\partial/\partial r)r$ в псевдопотенциале в (13.11) может быть заменен единицей, если $\psi_{\text{расш}}(r)$ не имеет особенности при $r=0$, так как

$$\left[\frac{\partial}{\partial r} (r\psi_{\text{расш}}) \right]_{r=0} = \psi_{\text{расш}}(0) + \left[r \frac{\partial}{\partial r} \psi_{\text{расш}} \right]_{r=0} = \psi_{\text{расш}}(0). \quad (13.14)$$

Если однако, $\psi_{\text{расш}}(r) \rightarrow Ar^{-1} + B$ при $r \rightarrow 0$, то

$$\left[\frac{\partial}{\partial r} (r\psi_{\text{расш}}) \right]_{r=0} = B. \quad (13.15)$$

Роль члена $(\partial/\partial r)r$ иллюстрируется в задаче 13.1.

Обратимся теперь к методу псевдопотенциалов для случая двух частиц с общим потенциалом взаимодействия конечного радиуса действия, не приводящим к образованию связанного состояния. В этом случае (13.3) заменяется уравнением

$$\frac{\hbar^2}{\mu} (\nabla^2 + k^2) \psi(r) = v(r) \psi(r) \quad (13.16)$$

с некоторым данным граничным условием при $r \rightarrow \infty$. В случае низких энергий важную роль играет только рассеяние S -волны. Поэтому рассмотрим только сферически симметричные решения. Тогда (13.16) сводится к уравнению

$$u''(r) + k^2 u(r) = \frac{\mu}{\hbar^2} v(r) u(r), \quad (13.17)$$

где

$$u(r) \equiv r\psi(r). \quad (13.18)$$

По предположению, потенциал $v(r)$ имеет конечный радиус действия и не приводит к образованию связанных состояний. Следовательно, при $r \rightarrow \infty$ функция $u(r)$ приближается к синусоидальной функции

$$u(r) \rightarrow u_{\infty}(r) \quad \text{при} \quad r \rightarrow \infty, \quad (13.19)$$

где

$$u_{\infty}(r) \equiv r\psi_{\infty}(r) = \operatorname{const} (\sin kr + \operatorname{tg} \eta_0 \cos kr), \quad (13.20)$$

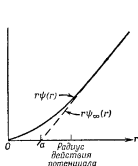
причем η_0 , по определению, представляет собой сдвиг фазы S -волны. При $r \rightarrow 0$

$$\psi_{\infty}(r) \rightarrow \text{const} \left(1 + \frac{\text{tg} \eta_0}{kr} \right) \quad \text{при } r \rightarrow 0. \quad (13.21)$$

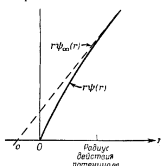
В общем случае η_0 является функцией k . При малых k существует разложение, аналогичное (13.13), известное под названием разложения по эффективным радиусам действия:

$$k \text{ ctg} \eta_0 = -\frac{1}{a} + \frac{1}{2} k^2 r_0 + \dots, \quad (13.22)$$

причем a называется длиной рассеяния, а r_0 — эффективным радиусом действия. Физический смысл длины рассеяния можно понять,



Фиг. 87. Волновая функция для отталкивательного потенциала с положительной длиной рассеяния.



Фиг. 88. Волновая функция для притягивающего потенциала с отрицательной длиной рассеяния.

подставляя (13.22) в (13.20). При $k \rightarrow 0$ получаем (13.8). Как показано на фиг. 87 и 88, длина рассеяния дается пересечением графика асимптотической волновой функции $r\psi_{\infty}(r)$ с осью абсцисс. Для потенциала твердых сфер длина рассеяния равна диаметру твердой сферы. В общем случае величина a может быть как положительной, так и отрицательной. Длина рассеяния положительна для преимущественно отталкивательного потенциала (см. фиг. 87) и отрицательна для преимущественно притягивающего потенциала (см. фиг. 88).

При малых энергиях можно пренебречь в (13.22) всеми членами, кроме $-1/a$, так что получаем

$$-\frac{1}{k \text{ ctg} \eta_0} \approx a.$$

Это приближение, известное как „приближение, не зависящее от вида потенциала“, показывает, что при малых энергиях потенциал действует как потенциал твердых сфер с диаметром a . Следовательно, в этом случае можно использовать уравнение (13.11)¹⁾. В общем случае уравнение (13.11), очевидно, применимо для вычисления энергии в самом нижнем порядке по длине рассеяния a . Пригодность этого уравнения для вычисления энергии в высших порядках по a зависит от вида потенциала.

§ 3. МЕТОД ПСЕВДОПОТЕНЦИАЛОВ ДЛЯ ЗАДАЧ N ТЕЛ

Рассмотрев метод псевдопотенциалов для проблемы двух тел, мы теперь готовы обобщить его на проблему N тел. Нижеследующие рассуждения не зависят от типа статистики.

Рассмотрим сначала задачу N тел в случае взаимодействий типа потенциала твердых сфер. Уравнение Шредингера системы записывается в виде

$$-\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \dots + \nabla_N^2)\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (13.23)$$

$$(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| > a \text{ для всех } i \neq j),$$

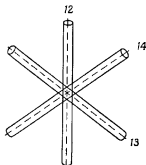
$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = 0 \text{ (в противном случае).}$$

Мы требуем также, чтобы функция Ψ удовлетворяла некоторому граничному условию на поверхности большого куба, например потребуем выполнения граничных условий периодичности. Взаимодействие типа потенциала твердых сфер эквивалентно граничному условию обращения волновой функции Ψ в нуль при $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| = a$, где $i \neq j$. В $3N$ -мерном конфигурационном пространстве геометрическое место точек, для которых $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| = a$, есть „древовидная“ гиперповерхность, часть которой схематически представлена на фиг. 89. Здесь цилиндр, обозначенный через 12, представляет собой поверхность, на которой $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| = a$, когда $\mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N$ могут принимать любые значения. Полное „дерево“ состоит из всей совокупности $\frac{1}{2}N(N-1)$ подобных цилиндров, пересекающих друг друга некоторым сложным образом. Если диаметр твердой сферы a мал, то и радиусы этих цилиндров будут малы. Чтобы найти волновую функцию вне „дерева“, естественно заменить „дерево“ системой „мультиполей“ на „осях“, т. е. на линиях $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| = 0$.

Нетрудно показать, что замена каждого цилиндра эквивалентными по действию мультиполями, расположенными на его оси, соответствует введению двухчастичных псевдопотенциалов, рассмотренных в предшествующем параграфе. Наша „расширенная“ волновая функция должна при этом удовлетворять уравнению Шредингера, содержащему

¹⁾ Вывод уравнения (13.11) остается справедливым и при отрицательной длине рассеяния a .

сумму $1/2 N(N-1)$ двухчастичных псевдопотенциалов. Система двухчастичных псевдопотенциалов, однако, не эквивалентна в точности действию всего „дерева“. Хотя они правильно передают поведение Ψ вблизи цилиндров, однако вблизи пересечений двух или более цилиндров результат не будет обязательно соответствовать правильному поведению Ψ . Например, пересечение поверхностей, определяемых условиями $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| = a$ и $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3| = a$, представляет конфигурацию, соответствующую одновременному столкновению частиц 1,



Ф и г. 89. «Древовидная» гиперповерхность в $3N$ -мерном конфигурационном пространстве.

Взаимодействие типа потенциала твердых сфер эквивалентно граничным условиям обращения в нуль волновой функции на поверхности «дерева».

2 и 3, т. е. типичной задаче трех тел, которая не может быть описана двухчастичными псевдопотенциалами. Сумма двухчастичных псевдопотенциалов отвечает только эффектам бинарных столкновений.

Развивая нашу геометрическую картину, можно сделать вывод, что в дополнение к двухчастичным псевдопотенциалам в каждом пересечении двух и более цилиндров надо разместить мультиполи (псевдопотенциалы). Чтобы найти истинную величину этих трехчастичных псевдопотенциалов, а также псевдопотенциалов более высокого порядка, пришлось бы решать задачи трех и более тел. Однако их зависимость от диаметра твердых сфер a может быть получена из соображений размерности.

Например, трехчастичный псевдопотенциал, который необходимо поместить на пересечении линий $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| = 0$ и $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3| = 0$, должен входить в уравнение Шредингера для трех частиц, имеющее следующий вид:

$$(\nabla_1^2 + \nabla_2^2 + \nabla_3^2 + k^2)\psi = \text{Сумма двухчастичных псевдопотенциалов} + \\ + \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)\delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3)K\psi,$$

Величина K должна обладать размерностью (длина)⁴. При малых энергиях ($k \rightarrow 0$) единственной характерной длиной в задаче является a . Следовательно, величина K должна быть порядка a^4 . Таким же образом находим, что четырехчастичные псевдопотенциалы должны быть порядка a^7 и т. д. Если вычисления проводятся с точностью до a^2 , то все эти псевдопотенциалы могут быть опущены. Необходимость введения таких n -частичных псевдопотенциалов указывает, что псевдопотенциалы не аддитивны. Эта ситуация аналогична положению дел в электростатике, где, как известно, изображения зарядов также не аддитивны. Например, изображения точечного заряда, расположенного перед двумя взаимно ортогональными проводящими плоскостями, не сводятся просто к двум изображениям, возникающим относительно каждой проводящей плоскости в отдельности.

Если потенциал взаимодействия частиц не является потенциалом типа твердых сфер, но имеет конечный радиус действия и не приводит к образованию связанных состояний, то вышеприведенные рассуждения могут быть перенесены и на этот случай. Эффективный гамильтониан для неидеального газа из N тождественных частиц с массой m можно написать в виде

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_1^2 + \dots + \nabla_N^2) + \frac{4\pi a \hbar^2}{m} \sum_{i < j} \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \frac{\partial}{\partial r_{ij}} r_{ij}, \quad (13.24)$$

где a — длина рассеяния. Гамильтониан, записанный в этой форме, справедлив как для фермионов, так и для бозонов. Собственные значения такого гамильтониана являются правильными собственными значениями для неидеального газа из твердых сфер с точностью до величин порядка a^2 . Для неидеального газа в общем случае они будут правильными с точностью до величин порядка a .

Заметим, что гамильтониан (13.24) не является эрмитовым оператором, поскольку $(\partial/\partial \mathbf{r}) \mathbf{r}$ — неэрмитов оператор. Это не должно нас беспокоить, так как из самого вывода гамильтониана (13.24) следует, что он имеет действительные собственные значения, которые дают приближенные собственные значения реальной задачи. Неэрмитовость оператора отражает тот факт, что его собственные функции совпадают с собственными функциями реальной задачи только в асимптотической области. Однако из-за того, что гамильтониан (13.24) неэрмитов, мы не можем искать его собственные значения вариационными методами.

В настоящей главе мы диагонализировали (13.24) только с точностью до величин порядка a . Это значит, что псевдопотенциалы в (13.24) должны рассматриваться как достаточно малые возмущения, чтобы можно было ограничиться только первым приближением теории возмущений. Таким образом, операторы $(\partial/\partial \mathbf{r}) \mathbf{r}$ будут всегда действовать на невозмущенные волновые функции свободных частиц,

которые регулярны в начале координат. Следовательно, можно считать, что операторы $(\partial/\partial r)_r$ равны единице, и использовать гамильтониан

$$H' = -\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_1^2 + \dots + \nabla_N^2) + \frac{4\pi a \hbar^2}{m} \sum_{i < j} \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j). \quad (13.25)$$

Надо подчеркнуть, что этот гамильтониан может быть использован только для вычислений в первом порядке теории возмущений. Нам нет необходимости стремиться к точной диагонализации гамильтониана (13.25), так как его точные собственные значения совпадают с собственными значениями для системы свободных частиц, ибо, как известно, потенциал типа трехмерной δ -функции не дает рассеяния.

§ 4. НЕИДЕАЛЬНЫЙ ФЕРМИ-ГАЗ¹⁾

Уровни энергии

Рассмотрим разреженную систему N тождественных фермионов с массой m и спином $\hbar/2$, содержащихся в объеме V при очень низких температурах. Фермионы взаимодействуют друг с другом на основе парного взаимодействия, характеризуемого длиной рассеяния a . Уровни энергии в первом приближении по a могут быть получены из (13.25) в первом порядке теории возмущений.

В качестве невозмущенных волновых функций примем волновые функции свободных частиц Φ_n , где индекс n соответствует совокупности чисел заполнения $\{\dots, n_{p,s}, \dots\}$, а $n_{p,s}$ есть число фермионов с импульсом p и спиновым квантовым числом s . Уровни энергии с точностью до величин порядка a выражаются формулой

$$E_n \equiv (\Phi_n, H' \Phi_n) = \sum_{p,s} n_{p,s} \frac{p^2}{2m} + \frac{4\pi a \hbar^2}{m} \left(\Phi_n, \sum_{i < j} \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \Phi_n \right).$$

Второй член вычисляется в приложении А [см. (А.41)]. Используя полученный там результат, находим

$$E_n = \sum_p \frac{p^2}{2m} (n_p^+ + n_p^-) + \frac{4\pi a \hbar^2}{mV} N_+ N_-, \quad (13.26)$$

где n_p^\pm и N_\pm определяются соотношениями (11.106).

Псевдопотенциал, применявшийся при выводе выражения (13.26), справедлив только при $k|a| \ll 1$, где k — волновое число относительного движения любой пары частиц системы. Следовательно, выражение (13.26) справедливо для низлежащих уровней энергии только при условии

$$k_F |a| \ll 1, \quad (13.27)$$

¹⁾ См. работу Хуанга [24].

где k_F — волновой вектор частицы на уровне Ферми:

$$k_F^2 = \frac{2m}{\hbar^2} \varepsilon_F = \left(\frac{3\pi^2}{v} \right)^{2/3}, \quad (13.28)$$

причем $v = V/N$. Таким образом, условие (13.27) эквивалентно требованию малой плотности, а именно $(a/v^{1/3}) \ll 1$.

Нетрудно понять физический смысл выражения (13.26). Достаточно рассмотреть случай отталкивательного потенциала, когда $a > 0$. При заданном распределении по импульсам энергия минимальна, когда $N_+ N_- = 0$, т. е. когда все спины направлены в одну сторону. Это следует из принципа Паули, согласно которому волновая функция относительного движения двух частиц с параллельными спинами должна быть антисимметричной по координатам. Следовательно, эти частицы имеют малую вероятность находиться друг около друга, что уменьшает их отталкивательную энергию взаимодействия. Случай $a < 0$ может быть рассмотрен аналогичным образом.

Примем теперь, что $a > 0$, причем каждый фермион имеет собственный магнитный момент величиной μ . В присутствии однородного внешнего магнитного поля B уровни энергии системы даются выражением

$$E_n = \sum_p (n_p^+ + n_p^-) \frac{p^2}{2m} + \frac{4\pi a \hbar^2}{mV} N_+ N_- - (N_+ - N_-) \mu B. \quad (13.29)$$

Заметим, что эта формула отличается от (11.107) только наличием второго члена, который обуславливает ориентацию спинов системы в одном направлении. Таким образом, следует ожидать, что этот член даст положительный вклад в магнитную восприимчивость системы.

Статистическая сумма

Статистическая сумма¹⁾ системы дается выражением

$$Q_N = \sum_{\{n_p^+\}, \{n_p^-\}} \exp \left\{ -\beta \left[\sum_p (n_p^+ + n_p^-) \frac{p^2}{2m} - \mu B (N_+ - N_-) + \frac{4\pi a \hbar^2 N_+ N_-}{mV} \right] \right\}. \quad (13.30)$$

¹⁾ Поскольку статистическая сумма (13.30) вычисляется, исходя из уровней энергии, полученных в первом порядке теории возмущений, из вариационного принципа (см. гл. 10, § 3) следует, что (13.30) меньше $\text{Sp} e^{-\beta H'}$, где H' дается выражением (13.25). Здесь этот вывод тривиален, так как точные собственные значения (13.25), как уже указывалось, являются энергиями свободных частиц. Однако нельзя утверждать, что (13.30) меньше $\text{Sp} e^{-\beta H}$, где H дается выражением (13.24), поскольку (13.24) не является эрмитовым оператором и вариационный принцип к этому гамильтониану неприменим.

Обозначения здесь те же, что и в (11.108). Действуя так же, как при выводе соотношения (11.108), получаем

$$\frac{1}{N} \ln Q_N = \beta g(\bar{N}_+), \quad (13.31)$$

где

$$g(\bar{N}_+) = \text{Max} [g(N_+)], \quad (13.32)$$

$$g(N_+) \equiv \mu B \left(\frac{2N_+}{N} - 1 \right) - \frac{4\pi a \hbar^2}{mV} N_+ (N - N_+) - \frac{1}{N} [A(N_+) + A(N - N_+)].$$

Таким образом, \bar{N}_+ есть корень уравнения

$$\left[\frac{\partial g(N_+)}{\partial N_+} \right]_{N_+ = \bar{N}_+} = 0, \quad (13.33)$$

$$\left[\frac{\partial^2 g(N_+)}{\partial N_+^2} \right]_{N_+ = \bar{N}_+} < 0.$$

Уравнения (13.33) определяют точку максимума функции $g(N_+)$. Допустим (это и на самом деле верно), что величина \bar{N}_+ может оказаться не в точке максимума функции $g(N_+)$, а на границе области изменения N_+ , т. е. $\bar{N}_+ = 0$ или $\bar{N}_+ = N$. Будем иметь это в виду в дальнейшем. Пусть $kT v(N)$ есть химический потенциал идеального ферми-газа из N бесспиновых частиц с массой m :

$$kT v(N) = \frac{\partial A(N)}{\partial N}.$$

Можно переписать (13.33) в виде

$$kT [v(\bar{N}_+) - v(N - \bar{N}_+)] = 2\mu B + \frac{4\pi a \hbar^2}{mV} (2\bar{N}_+ - N), \quad (13.34)$$

$$kT [v'(\bar{N}_+) + v'(N - \bar{N}_+)] - \frac{8\pi a \hbar^2}{mV} > 0,$$

причем $v'(N) \equiv \partial v(N)/\partial N$. Пусть

$$r \equiv \frac{2\bar{N}_+}{N} - 1 \quad (-1 \leq r \leq +1). \quad (13.35)$$

Тогда (13.34) принимает вид

$$kT \left\{ v \left[\frac{N}{2} (1+r) \right] - v \left[\frac{N}{2} (1-r) \right] \right\} = 2\mu B + \frac{a\lambda^2}{v} 2kT r, \quad (13.36)$$

$$\frac{\partial}{\partial r} \left\{ v \left[\frac{N}{2} (1+r) \right] - v \left[\frac{N}{2} (1-r) \right] \right\} - \frac{2a\lambda^2}{v} > 0,$$

где $v[x] \equiv v(x)$, а $\lambda = \sqrt{2\pi\hbar^2/mkT}$ — тепловая длина волны. Низкотемпературное и высокотемпературное приближения для $v(Nx/2)$ получаются соответственно из (11.24) и (11.12). Находим

$$kTv\left(\frac{N}{2}x\right) \approx x^{3/2}\epsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{\epsilon_F}\right)^2 \frac{1}{x^{3/2}}\right] \quad \left(\frac{kT}{\epsilon_F} \ll 1\right), \quad (13.37)$$

$$kTv\left(\frac{N}{2}x\right) \approx \ln \frac{\lambda^3}{2v} \quad \left(\frac{kT}{\epsilon_F} \gg 1\right), \quad (13.38)$$

где ϵ_F — энергия Ферми, определяемая соотношением (13.28).

Если величина r известна, то магнитный момент единицы объема и магнитная восприимчивость на единицу объема даются соответственно формулами

$$\mathcal{M} = \frac{\mu r}{v}, \quad \chi = \frac{\partial \mathcal{M}}{\partial B}. \quad (13.39)$$

Спонтанная намагниченность

Рассмотрим вначале случай, когда $B=0$. При абсолютном нуле температуры уравнения (13.36) сводятся к

$$(1+r)^{3/2} - (1-r)^{3/2} = \zeta r, \\ \frac{1}{2} \left[\frac{1}{(1+r)^{1/2}} + \frac{1}{(1-r)^{1/2}} \right] > \frac{3}{4} \zeta, \quad (13.40)$$

где

$$\zeta \equiv \frac{8}{3\pi} k_F a. \quad (13.41)$$

Уравнения (13.40) инвариантны относительно изменения знака r . Этого следовало ожидать: в отсутствие поля понятия „вверх“ и „вниз“ не имеют абсолютного смысла. Поэтому достаточно рассмотреть случай $r \geq 0$. Можно решить уравнение (13.40) графически, обращаясь к фиг. 75, где изображена функция $(1+r)^{3/2} - (1-r)^{3/2}$ в зависимости от r . Нас интересует только пересечение кривой, изображенной на фиг. 75, и прямой линии ζr . Можно видеть, что при $\zeta < 4/3$ пересечение имеет место только в точке $r=0$. Если ζ лежит в области

$$\frac{4}{3} < \zeta < 2^{3/2}, \quad (13.42)$$

то появляется дополнительное пересечение при $r > 0$, причем значение $r > 0$ соответствует максимуму, а значение $r=0$ — минимуму. Если $\zeta > 2^{3/2}$, то уравнение (13.40) не имеет решений. В этом случае максимум функции $g(N_+)$ должен приходиться на точку $N_+=0$ или на точку $N_+=N$, если только $g(N_+)$ не является постоянной.

Поскольку функция $g(N_+)$ не равна постоянной и поскольку нет никакого различия между $N_+ = 0$ и $N_+ = N$, можно выбрать значение $\bar{N}_+ = N$, или $r = 1$. При абсолютном нуле температуры величина r как функция ζ выражается следующим образом:

$$\begin{aligned} r = 0 & \quad \left(\zeta < \frac{4}{3}\right) & \text{(спонтанная намагниченность отсутствует),} \\ 0 < r < 1 & \quad \left(\frac{4}{3} < \zeta < 2^{3/2}\right) & \text{(частичная спонтанная намагниченность),} \\ r = 1 & \quad (\zeta > 2^{3/2}) & \text{(насыщенная спонтанная намагниченность).} \end{aligned} \quad (13.43)$$

Таким образом, при достаточно сильном отталкивательном взаимодействии (ζ велико) система становится ферромагнитной. Критическое значение a , при котором появляется ферромагнетизм ($\zeta = 4/3$), определяется условием

$$k_F a = \frac{\pi}{2}. \quad (13.44)$$

Полученные результаты справедливы при абсолютном нуле температуры. При малых, но конечных температурах мы должны также учесть второй член в (13.37); тогда вместо (13.40) получаем следующие уравнения:

$$\begin{aligned} (1+r)^{3/2} - (1-r)^{3/2} - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\varepsilon_F}\right)^2 \left[\frac{1}{(1+r)^{3/2}} - \frac{1}{(1-r)^{3/2}} \right] &= \zeta r, \\ \frac{1}{2} \left\{ \frac{1}{(1+r)^{3/2}} + \frac{1}{(1-r)^{3/2}} + \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\varepsilon_F}\right)^2 \left[\frac{1}{(1+r)^{5/2}} + \frac{1}{(1-r)^{5/2}} \right] \right\} &> \frac{3}{4} \zeta. \end{aligned} \quad (13.45)$$

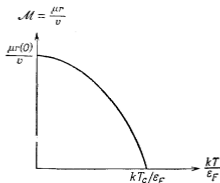
Пусть $r(T)$ есть решение уравнений при температуре T . Нетрудно видеть, что если $r(0) = 0$, то $r(T) = 0$; если же $r(0) > 0$, то $r(T) < r(0)$. Следовательно, если есть спонтанная намагниченность при абсолютном нуле, то эта намагниченность уменьшается с ростом температуры. Спонтанная намагниченность исчезает при некоторой критической температуре T_c (температура Кюри); эта температура соответствует тому значению T , при котором оба уравнения (13.45) удовлетворяются для $\zeta > 4/3$ и $r = 0$. Находим, что

$$\frac{kT_c}{\varepsilon_F} = \frac{3}{\pi} \sqrt{\zeta - \frac{4}{3}} = \frac{2}{\pi\sqrt{3}} \sqrt{\frac{2}{\pi} k_F a - 1}. \quad (13.46)$$

Формула (13.46) справедлива только при $\zeta - 4/3 \ll 1$, ибо при выводе ее было использовано выражение (13.37). При высоких температурах подстановка (13.38) в (13.36) приводит к единственному решению

$r = 0$, как и следовало ожидать. Качественно зависимость намагниченности от температуры для ферромагнетика приводится на фиг. 90.

Надо отметить, что рассмотренная нами модель имеет физический смысл только при $k_F a \ll 1$. Поэтому случай ферромагнитного состояния, когда должно выполняться условие $k_F a > \pi/2$, остается вне области применимости модели. Поучительно, однако, было



Фиг. 90. Спонтанная намагниченность неидеального ферми-газа с отталкивательными взаимодействиями.

выяснить на примере этой модели, каким образом пространственное отталкивание между фермионами может увеличить ориентацию спинов в одном направлении до такой степени, что в результате мы получаем ферромагнитное состояние.

Парамагнитная восприимчивость

Рассмотрим теперь случай $B > 0$. Пусть $r_0(T)$ есть значение r при $B = 0$, но при произвольной температуре. Полагая

$$r = r_0(T) + \frac{\chi v}{\mu} B \quad (13.47)$$

и считая $\chi v B / \mu$ малой величиной, можно решить (13.36) и получить

$$\chi = \frac{2\mu^2/\epsilon_F v}{\frac{NkT}{2\epsilon_F} \left\{ v' \left[\frac{N}{2} (1+r_0) \right] + v' \left[\frac{N}{2} (1-r_0) \right] \right\} - \frac{8}{3\pi} k_F a}. \quad (13.48)$$

Предельные выражения для низких и высоких температур имеют вид

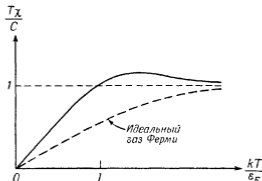
$$\chi \rightarrow \frac{3\mu^2/\epsilon_F v}{(1+r_0)^{-1/2} + (1-r_0)^{-1/2} - (4/\pi) k_F a} \quad \text{при } T \rightarrow 0, \quad (13.49)$$

$$\chi \rightarrow \frac{\mu^2}{kT v} \quad \text{при } T \rightarrow \infty. \quad (13.50)$$

Следовательно, постоянная Кюри равна

$$C = \frac{\mu^2}{k\nu}. \quad (13.51)$$

Отметим, что r_0 зависит от $k_F a$. Когда $k_F a$ превосходит некоторое значение, r_0 приближается к единице. Таким образом, как видно из (13.48), в общем случае $\chi > 0$. Система либо ферромагнитна, либо парамагнитна, но никогда не бывает диамагнитной.



Фиг. 91. Парамагнитная восприимчивость неидеального ферми-газа с отталкивательными взаимодействиями.

Рассматриваемая модель достаточно обоснована только при $kT/\varepsilon_F \ll 1$.

Рассмотрим теперь случай парамагнетизма, когда для всех температур выполняется равенство $r_0 = 0$. Это означает, что

$$k_F a < \frac{\pi}{2}. \quad (13.52)$$

Следовательно, (13.48) принимает вид

$$\frac{T\chi}{C} = \frac{3kT}{2\varepsilon_F} \frac{1}{f - (2/\pi)k_F a}, \quad (13.53)$$

где

$$f \equiv \frac{3kT}{2\varepsilon_F} \frac{N}{2} \nu' \left(\frac{N}{2} \right). \quad (13.54)$$

Функция $(T\chi/C)$ при $T = 0$ растет линейно, причем наклон кривой определяется производной

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{T\chi}{C} \right)_{T=0} = \frac{3}{2} \frac{1}{1 - (2/\pi)k_F a}. \quad (13.55)$$

При $kT/\epsilon_F \approx 1$ функция достигает максимального значения, превышающего единицу, а при $T \rightarrow \infty$ стремится к единице. Качественно ход функции $T\chi/C$ показан на фиг. 91. Если вычислить χ для идеального ферми-газа, приписав его частицам тот же самый магнитный момент, то получим

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{T\chi}{C} \right)_{T=0} = \frac{3}{2}. \quad (13.56)$$

Неидеальному газу, как показывает (13.55), соответствует большой наклон кривой, что снова является следствием увеличения упорядочения спинов благодаря отталкивательному взаимодействию. Имея в виду этот результат, иногда говорят также, что неидеальный газ ведет себя как идеальный газ с более высокой энергией Ферми¹⁾.

§ 5. НЕИДЕАЛЬНЫЙ БОЗЕ-ГАЗ²⁾

Уровни энергии

Рассмотрим разреженную систему из N тождественных бесспиновых бозонов с массой m , содержащихся в ящике объема V при очень низкой температуре. Бозоны взаимодействуют друг с другом посредством бинарных столкновений, характеризуемых длиной рассеяния a , которая принимается положительной. Уровни энергии в первом приближении по a могут быть получены из (13.25) путем использования первого порядка теории возмущений.

Пусть невозмущенными волновыми функциями будут волновые функции свободных частиц Φ_n , где индекс n обозначает совокупность чисел заполнения $\{\dots, n_p, \dots\}$, причем n_p есть число бозонов с импульсом p . Уровни энергии с точностью до членов первой степени по a записываются в виде

$$E'_n \equiv (\Phi_n, H' \Phi_n) = \sum_p \frac{p^2}{2m} n_p + \frac{4\pi a \hbar^2}{m} \left(\Phi_n, \sum_{i < j} \delta(r_i - r_j) \Phi_n \right).$$

Второй член вычисляется в приложении А [см. (А.36)]. Используя полученный там результат, будем иметь

$$E'_n = \sum_p \frac{p^2}{2m} n_p + \frac{4\pi a \hbar^2}{mV} \left(N^2 - \frac{1}{2} \sum_p n_p^2 \right). \quad (13.57)$$

Это выражение справедливо только при выполнении условий

$$\frac{a}{v^{1/3}} \ll 1, \quad (13.58)$$

$$ka \ll 1,$$

¹⁾ См., однако, задачу 13.2.

²⁾ См. работу Хуанга, Янга и Латтинджера [25].

где k — волновое число относительного движения любой пары частиц. Таким образом, (13.57) теряет смысл, если в системе имеются частицы с большим импульсом.

Рассмотрим сначала выражение (13.57). Чтобы найти из (13.57) энергию основного состояния на одну частицу, нужно положить все $n_p = 0$ для $p \neq 0$, а $n_0 = N$:

$$\frac{E_0}{N} = \frac{2\pi a \hbar^2}{mv} = \left(\frac{\hbar}{m}\right)^2 2\pi a \rho; \quad (13.59)$$

здесь ρ — массовая плотность. Таким образом, энергия основного состояния пропорциональна длине рассеяния a и массовой плотности и может быть интерпретирована как сдвиг энергии частицы в „оптическом приближении“, когда влияние всех остальных частиц системы рассматривается как влияние среды с некоторым показателем преломления. Эта интерпретация находит себе следующее оправдание. В нашем приближении, когда форма потенциала не играет роли, мы можем считать, что рассеивающий потенциал имеет любую форму, если только он дает ту же самую длину рассеяния. Заменяем потенциал взаимодействия частиц очень мелкой, но очень протяженной прямоугольной потенциальной ямой, такой, что длина рассеяния все еще равна a . В этом случае частица, перемещающаяся в системе, подвергается воздействию однородного потенциала соответствующей глубины. В результате получим (13.59).

В возбужденном состоянии, в случае, когда частицы обладают исчезающе малыми импульсами, энергия на частицу есть

$$\frac{E_n}{N} = \left(\frac{\hbar}{m}\right)^2 4\pi a \rho \left[1 - \frac{1}{2} \sum_p \left(\frac{n_p}{N}\right)^2 \right].$$

Второй член дает наибольший отрицательный вклад, когда все возбужденные частицы находятся в одном импульсном состоянии. Таким образом, можно сказать, что пространственное отталкивание ведет к притяжению в пространстве импульсов. Это является следствием свойств симметрии волновой функции¹⁾. Притяжение в пространстве импульсов приводит также к появлению энергетической щели в спектре (13.57). В этом можно убедиться следующим образом. Энергии очень слабо возбужденных состояний системы приближенно определяются формулой

$$E_n' \approx \sum_p \frac{p^2}{2m} n_p + N \left(\frac{\hbar}{m}\right)^2 4\pi a \rho \left[1 - \frac{1}{2} \left(\frac{n_0}{N}\right)^2 \right].$$

¹⁾ См. задачу 13.3.

Согласно этой формуле, при возбуждении одной частицы из состояния с импульсом $p=0$ в состояние с бесконечно малым импульсом энергия изменяется на *конечную* величину

$$\Delta = \left(\frac{\hbar}{m}\right)^2 2\mu\text{ар.}$$

Таким образом, одночастичный энергетический спектр отделен от энергии основного состояния интервалом величиной Δ . Эта энергетическая щель, однако, получается только при вычислениях в первом приближении. Вычисляя уровни энергии в более высоких приближениях теории возмущений¹⁾, мы обнаруживаем, что энергетическая щель исчезает. Вместо нее происходит только уменьшение плотности уровней сразу над основным состоянием, которое приводит к тому, что одночастичный спектр $p^2/2m$ заменяется фоновым спектром cp , где c — постоянная. „Энергетическая щель“, при наличии которой плотность уровней сразу над основным состоянием равна нулю, является только грубым приближением к истинному положению.

Предшествующее рассуждение показывает, что выражение (13.57) для уровней энергии, хотя и не является точным, тем не менее передает много качественных особенностей влияния отталкивательного взаимодействия между бозонами. Воспользуемся этим выражением для вычисления статистической суммы. Справедливость подобного вычисления будет обсуждаться по ходу дела. Введем также дополнительное упрощение, а именно примем, что уровни энергии описываются выражением

$$E_n = \sum_p \frac{p^2}{2m} n_p + \frac{4\pi a \hbar^2}{mV} \left(N^2 - \frac{1}{2} n_0^2 \right). \quad (13.60)$$

При очень низких температурах, когда возбуждено очень малое число частиц, свойства модели с уровнями энергии (13.60) должны быть качественно теми же, что и модели с уровнями энергии (13.57).

Статистическая сумма

Статистическая сумма определяется выражением

$$Q_N = \sum_{\{n_p\}} \exp \left\{ -\beta \left[\sum_p \frac{p^2}{2m} n_p + \frac{4\pi a \hbar^2}{mV} \left(N^2 - \frac{1}{2} n_0^2 \right) \right] \right\}. \quad (13.61)$$

¹⁾ См. гл. 19, § 2.

Используя метод и обозначения гл. 12, § 4, записываем

$$Q_N = \exp\left(-N \frac{2a\lambda^2}{v}\right) \sum_{n_p=0}^N \exp\left(\frac{a\lambda^2 n_p^2}{V}\right) \sum'_{\{n_p\}} \exp\left(-\beta \sum_{p \neq 0} \frac{p^2}{2m} n_p\right) = \\ = \exp\left(-N \frac{2a\lambda^2}{v}\right) \sum_{\xi=0}^1 \left(\exp \frac{a\lambda^2}{v} N \xi^2\right) Q(\xi).$$

Здесь $Q(\xi)$ определяется выражением (12.76). Действуя далее так же, как при выводе соотношения (12.80), получаем

$$\frac{1}{N} \ln Q_N = -\frac{2a\lambda^2}{v} + f(\bar{\xi}), \quad (13.62)$$

где

$$f(\bar{\xi}) = \text{Max } f(\xi), \quad (13.63)$$

$$f(\xi) \equiv \frac{a\lambda^2}{v} \xi^2 + \frac{1}{N} \ln Q(\xi). \quad (13.64)$$

В соответствии с (12.77) и (12.78) мы можем определить $f(\xi)$ при помощи параметрических уравнений

$$f(\xi) = \frac{a\lambda^2}{v} \xi^2 + \frac{v}{\lambda^3} g_{\nu_1}(z) - (1 - \xi) \ln z, \quad (13.65)$$

$$\frac{\lambda^3}{v} (1 - \xi) = g_{\nu_1}(z). \quad (13.66)$$

Чтобы найти $f(\bar{\xi})$, будем действовать следующим образом.

1. Из (13.66) находим ξ как функцию z для заданного значения λ^3/v . Таким образом, мы получим семейство кривых $\xi(z)$, причем каждая кривая соответствует определенному значению λ^3/v .

2. При фиксированном λ^3/v находим $\bar{\xi}$, определяя максимум функции $f(\xi)$ вдоль соответствующей кривой $\xi(z)$.

Кривые $\xi(z)$ совпадают с кривыми, показанными на фиг. 86. Они вновь представлены на фиг. 92. Вдоль кривой $\xi(z)$ имеем

$$\frac{df(\xi)}{d\xi} = \ln z + \frac{a\lambda^2}{v} 2\xi, \quad (13.67)$$

$$\frac{d^2f(\xi)}{d\xi^2} = -\frac{\lambda^3}{v} \left[\frac{1}{g_{\nu_1}(z)} - \frac{2a}{\lambda} \right] < 0. \quad (13.68)$$

Последнее неравенство следует из того, что $1/g_{\nu_1}(z) > 0,74$ и $(a/\lambda) \ll 1$. Таким образом, $f(\xi)$ есть уменьшающаяся функция ξ вдоль кривой $\xi(z)$ только в том случае, если при наименьшем возможном значении ξ на этой кривой $df/d\xi \leq 0$.

Это имеет место при $(\lambda^3/v) < g_{\nu_1}(1)$. Следовательно, $\bar{\xi}$ есть наименьшее возможное значение ξ , а именно нуль (см. фиг. 92).

Если $(\lambda^3/v) > g_{3/2}(1)$, то функция $f(\xi)$ проходит через максимум в точке $z = z_0$, который определяется условием $df/d\xi = 0$. Используя (13.66) и (13.67), находим

$$v^{1/2} = \begin{cases} 0 & \left[\frac{\lambda^3}{v} < g_{3/2}(1) \right], \\ 1 - \frac{v g_{3/2}(z_0)}{\lambda^3} & \left[\frac{\lambda^3}{v} > g_{3/2}(1) \right], \end{cases} \quad (13.69)$$

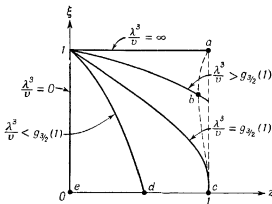
где z_0 есть корень уравнения

$$-\ln z_0 = \frac{2\pi\lambda^2}{v} \left[1 - \frac{v}{\lambda^3} g_{3/2}(z_0) \right]. \quad (13.70)$$

На термодинамической $v - T$ -плоскости линия

$$\frac{\lambda^3}{v} = g_{3/2}(1) \quad (13.71)$$

есть линия фазового перехода — конденсации Бозе — Эйнштейна.



Ф и г. 92. Семейство кривых $\xi(z)$.

Равновесные значения ξ лежат на кривой $abcde$.

Линия перехода совпадает, таким образом, с соответствующей линией для идеального бозе-газа; то же относится к критической температуре T_c и к критическому объему v_c :

$$kT_c = \frac{2\pi h^2}{m} \frac{1}{[v g_{3/2}(1)]^{2/3}}, \quad (13.72)$$

$$v_c = \frac{\lambda^3}{g_{3/2}(1)}. \quad (13.73)$$

Явное решение уравнения (13.70) может быть получено в двух предельных случаях:

$$z_0 \approx 1 - \frac{2a\lambda^2}{v} \left(1 - \frac{v}{v_c}\right) \quad \left(\frac{a\lambda^2}{v} \ll 1\right), \quad (13.74)$$

$$z_0 \approx e^{-2a\lambda^2/v} \quad \left(\frac{a\lambda^2}{v} \gg 1\right). \quad (13.75)$$

В дальнейшем рассмотрим только первый случай, поскольку второй случай соответствует $kT \ll \Delta$, когда наша модель неприменима.

В первом порядке по a/λ и по $a\lambda^2/v$ получаем

$$\overline{\sigma_1} = \begin{cases} 0 & (v > v_c, T > T_c), \\ \left(1 - \frac{v}{v_c}\right) = \left[1 + \frac{2a}{\lambda} g_{3/2}(1)\right] & (v < v_c, T < T_c), \end{cases} \quad (13.76)$$

$$\frac{1}{N} \ln Q_N = \begin{cases} \frac{v}{\lambda^3} g_{5/2}(z) - \ln z - \frac{2a\lambda^2}{v} & (v > v_c, T > T_c), \\ \frac{v}{\lambda^3} g_{5/2}(1) - 2 \frac{a\lambda^2}{v} \left[1 - \frac{1}{2} \left(1 - \frac{v}{v_c}\right)^2\right] & (v < v_c, T < T_c), \end{cases} \quad (13.77)$$

где z является корнем уравнения

$$\frac{\lambda^3}{v} = g_{3/2}(z). \quad (13.78)$$

Выражение (13.77) имеет очень простой вид. Оно показывает, что свободная энергия равна свободной энергии идеального бозе-газа плюс второй член выражения (13.60), где n_0 заменяется величиной $\langle n_0 \rangle$ для идеального бозе-газа.

Уравнение состояния

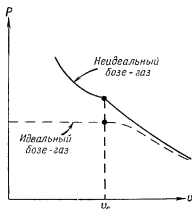
Из (13.77) получаем уравнение состояния

$$P = \begin{cases} P^{(0)} + \frac{4\pi a \hbar^2}{m v^2} & (v > v_c, T > T_c), \\ P^{(0)} + \frac{2\pi a \hbar^2}{m} \left(\frac{1}{v^2} + \frac{1}{v_c^2}\right) & (v < v_c, T < T_c), \end{cases} \quad (13.79)$$

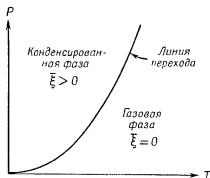
где $P^{(0)}$ — давление идеального бозе-газа. Одна из изотерм показана на фиг. 93, а $P - T$ -диаграмма — на фиг. 94. Конденсация Бозе — Эйнштейна проявляется здесь как фазовый переход второго рода. При переходе через точку конденсации теплоемкость уменьшается на величину

$$\frac{\Delta C_V}{Nk} = \frac{9a}{2\lambda_c} g_{3/2}(1). \quad (13.80)$$

Эти результаты не позволяют сделать вывод, что неидеальный бозе-газ с отталкивательным взаимодействием в общем случае испытывает переход второго рода. Настоящая модель показывает только,



Фиг. 93. Изотерма неидеального бозе-газа с отталкивательным взаимодействием частиц.



Фиг. 94. $P-T$ -диаграмма неидеального бозе-газа.

В отличие от диаграммы идеального бозе-газа (см. Фиг. 64) область над кривой перехода соответствует в данном случае конденсированной фазе.

что переход оказывается переходом второго рода, если пренебречь влиянием членов более высокого порядка по a/λ и $a\lambda^2/v$.

Рассматривая фиктивную систему, статистическая сумма которой в точности равна (13.61), можно убедиться, что точное уравнение

состояния в большом каноническом ансамбле отражает переход первого рода¹⁾. Этот результат, однако, имеет только академический интерес, поскольку из самого вывода модели ясно, что она соответствует некоторой физической системе только с точностью до величин порядка a .

Задачи

13.1 а. Найти все сферически симметричные решения и соответствующие собственные значения уравнения

$$(\nabla^2 + k_a^2)\psi_a(r) = 0$$

в области между концентрическими сферами радиусами R и a ($R > a$) при наличии граничных условий

$$\psi(R) = \psi(a) = 0.$$

б. Разложить собственные значения k_a^2 по степеням a вплоть до членов порядка a^2 .

в. Используя метод псевдопотенциалов, вычислить собственные значения k_a^2 с точностью до членов a^2 и показать, что результат согласуется с результатом, полученным в п. 6*.

Литература. См. работу [22], § 2 (b).

13.2. а. Показать, что для неидеального ферми-газа, обсуждавшегося в § 4, теплоемкость при постоянном объеме описывается формулой

$$\frac{C_V}{N} = -2k \frac{\partial}{\partial T} \left[I(r) T^2 \frac{\partial r}{\partial T} \right] + \frac{32\pi a h^2}{m v} T \left[\left(\frac{\partial r}{\partial T} \right)^2 + r \frac{\partial^2 r}{\partial T^2} \right],$$

где

$$I(r) = v \left[\frac{N}{2} (1+r) \right] - v \left[\frac{N}{2} (1-r) \right].$$

б. Показать, что в отсутствие спонтанной намагниченности

$$C_V = (C_V)_{\text{ид. газ}}$$

и, следовательно, утверждение, что неидеальный газ ведет себя как идеальный газ с более высокой энергией Ферми, не является вполне последовательным.

13.3. Рассмотрим два свободных бозона, помещенных в ящик объема V при выполнении граничных условий периодичности. Пусть частицы обладают импульсами p и q .

а. Написать нормированную волновую функцию $\Psi_{pq}(r_1, r_2)$ как при $p \neq q$, так и при $p = q$.

б. Показать, что при $p \neq q$

$$|\Psi_{pq}(r, r)|^2 > |\Psi_{pp}(r, r)|^2.$$

в. Объяснить смысл утверждения: „пространственное отталкивание ведет к притяжению в импульсном пространстве“.

13.4. Для неидеального бозе-газа, рассмотренного в § 5, найти теплоемкость при постоянном объеме вблизи абсолютного нуля.

¹⁾ См. цитированную работу [25], § 2.

Решение. Формула (13.77) непригодна для этого вычисления, так как приближение (13.74) несправедливо вблизи абсолютного нуля. Надо использовать выражение (13.75). Вблизи абсолютного нуля возбужденные частицы не играют заметной роли ввиду наличия „энергетической щели“. В соответствии с (13.60) внутреннюю энергию можно записать в виде

$$U \approx \frac{4\pi a h^2 N^2}{mV} \left(1 - \frac{1}{2} \frac{\xi^2}{\xi^2}\right).$$

Применяя (13.69) и (13.75) и учитывая, что $a\lambda^2/v \gg 1$, находим

$$\frac{C_V}{kN} = \frac{4a}{\lambda} \frac{\Delta}{kT} e^{-2\Delta/kT},$$

где Δ — „энергетическая щель“. При $T \rightarrow 0$ теплоемкость стремится к нулю экспоненциально, что характерно для модели с „энергетической щелью“.

13.5. Для неидеального бозе-газа, рассмотренного в § 5, показать, что в газовой фазе

$$\frac{Pv}{kT} = 1 + \left(-\frac{1}{4\sqrt{2}} + \frac{2a}{\lambda}\right) \frac{\lambda^3}{v} + \left(\frac{1}{8} - \frac{1}{3\sqrt{3}}\right) \left(\frac{\lambda^3}{v}\right)^2 - \dots$$

Отсюда можно сделать вывод, что третий и последующие вириальные коэффициенты, если они зависят от a , должны содержать члены порядка a^2 и выше.

ГРУППОВЫЕ РАЗЛОЖЕНИЯ

§ 1. КЛАССИЧЕСКОЕ ГРУППОВОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ

Многие системы, представляющие физический интерес, могут рассматриваться классически. Большой класс таких систем описывается классическим гамильтонианом для N частиц, имеющим вид

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i < j} \varphi_{ij}, \quad (14.1)$$

где p_i — импульс i -й частицы, а $\varphi_{ij} = \varphi(|r_i - r_j|)$ — потенциальная энергия взаимодействия между i -й и j -й частицами. Если система занимает объем V , то ее статистическая сумма записывается в виде

$$Q_N(V, T) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int d^{3N}p \, d^{3N}r \exp\left(-\beta \sum_i \frac{p_i^2}{2m} - \beta \sum_{i < j} \varphi_{ij}\right), \quad (14.2)$$

причем интегрирование по каждой координате r_i проводится по объему V . Интегрирование по импульсам выполняется непосредственно и дает

$$Q_N(V, T) = \frac{1}{\lambda^{3N} N!} \int d^{3N}r \exp\left(-\beta \sum_{i < j} \varphi_{ij}\right), \quad (14.3)$$

где $\lambda = \sqrt{2\pi\hbar^2/mkT}$ — тепловая длина волны. Интеграл в (14.3) называется *конфигурационным интегралом*. В случае потенциалов φ_{ij} обычного типа, действующих между молекулами, систематический метод вычисления конфигурационного интеграла состоит в разложении подынтегрального выражения по степеням величины $\exp(-\beta\varphi_{ij}) - 1$. Это ведет к так называемому групповому разложению Урселла и Майера¹⁾. Как мы увидим в дальнейшем, такое разложение применимо в том случае, когда система представляет собой разреженный газ.

Введем для конфигурационного интеграла обозначение

$$Z_N(V, T) = \int d^3r_1 \dots d^3r_N \exp\left(-\beta \sum_{i < j} \varphi_{ij}\right); \quad (14.4)$$

¹⁾ Оригинальное изложение см. в книге Майера и Гелперт-Майер [26].

тогда статистическая сумма может быть записана в виде

$$Q_N(V, T) = \frac{1}{N! \lambda^{3N}} Z_N(V, T), \quad (14.5)$$

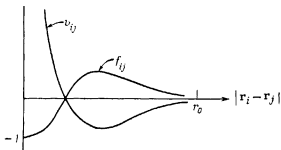
а для большой статистической суммы получим выражение

$$Q(z, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} \left(\frac{z}{\lambda^3} \right)^N \frac{Z_N(V, T)}{N!}. \quad (14.6)$$

Определим, далее, величину f_{ij} равенством

$$e^{-\beta v_{ij}} \equiv 1 + f_{ij}. \quad (14.7)$$

Качественная зависимость v_{ij} и f_{ij} от межмолекулярного расстояния в случае потенциала обычного типа приведена на фиг. 95. Мы видим, что функция f_{ij} всюду ограничена и становится пренебрежимо



Фиг. 95. Потенциал взаимодействия молекул v_{ij} и функция f_{ij} .

малой в области, где $|r_i - r_j|$ превосходит радиус действия межмолекулярного потенциала. С помощью функций f_{ij} конфигурационный интеграл может быть записан в виде

$$Z_N(V, T) = \int d^3r_1 \dots d^3r_N \prod_{i < j} (1 + f_{ij}), \quad (14.8)$$

где подынтегральное выражение есть произведение $\frac{1}{2}N(N-1)$ функций, каждая из которых соответствует отдельной паре частиц. Разлагая это произведение, находим

$$Z_N(V, T) = \int d^3r_1 \dots d^3r_N [1 + (f_{12} + f_{13} + \dots) + (f_{12}f_{13} + f_{12}f_{14} + \dots) + \dots]. \quad (14.9)$$

Каждому члену в разложении (14.9) удобно сопоставить некоторый граф, определяемый следующим образом: *N*-частичный граф есть совокупность *N* отдельных кружков с номерами 1, 2, ..., *N* и некоторого числа линий, соединяющих различные пары кружков. Если различные пары, соединяемые линиями, суть пары $\alpha, \beta, \dots, \gamma$, то граф представляет член

$$\int d^3r_1 \dots d^3r_N f_\alpha f_\beta \dots f_\gamma, \quad (14.10)$$

входящий в разложение (14.9).

Пусть некоторая совокупность пар $\{\alpha, \beta, \dots, \gamma\}$ соединена линиями в данном графе, тогда замена этой совокупности на совокупность пар $\{\alpha', \beta', \dots, \gamma'\}$, не тождественную $\{\alpha, \beta, \dots, \gamma\}$, приводит к графу, который должен рассматриваться как отличный от первоначального (хотя интегралы, представляемые соответствующими графами, численно одинаковы). Например, для $N=3$ приведенные ниже графы являются различными:



а следующие графы являются тождественными:



Можно рассматривать граф как наглядный способ изображения интеграла (14.10). Например, для $N=10$ можно написать

$$\left[\begin{array}{ccc} \textcircled{1} & \textcircled{3}-\textcircled{9} & \textcircled{6}-\textcircled{8} \\ \textcircled{2} & \textcircled{4} & \textcircled{7} & \textcircled{10} \end{array} \right] = \int d^3r_1 \dots d^3r_{10} f_{12} f_{39} f_{67} f_{68} f_{8,10} f_{6,10} f_{78}. \quad (14.11)$$

Тогда можно утверждать, что

$$Z_N \text{ есть сумма всех различных } N\text{-частичных графов.} \quad (14.12)$$

Доказательство этого утверждения очевидно.

Каждый граф может быть в общем случае подразделен на более мелкие элементы. Например, граф (14.11) является произведением пяти множителей, а именно

$$\left[\begin{array}{ccc} \textcircled{1} & \textcircled{3}-\textcircled{9} & \textcircled{6}-\textcircled{8} \\ \textcircled{2} & \textcircled{4} & \textcircled{7} & \textcircled{10} \end{array} \right] = [\textcircled{4}] \cdot [\textcircled{5}] \cdot [\textcircled{1}-\textcircled{2}] \cdot [\textcircled{3}-\textcircled{9}] \cdot \left[\begin{array}{ccc} \textcircled{6}-\textcircled{8} \\ \textcircled{7} & \textcircled{10} \end{array} \right]$$

Следовательно, анализ структуры Z_N должен упроститься, если сначала мы определим основные элементы, из которых может состоять произвольный граф.

Определим l -группу как l -частичный граф, в котором к каждому кружку подходит по крайней мере одна линия, причем каждый кружок соединяется прямым или косвенным образом со всеми остальными $l-1$ кружками. Например, следующее образование есть 6-группа:

$$\begin{array}{c} \textcircled{1} \textcircled{2} \\ \diagdown \diagup \\ \textcircled{3} \textcircled{4} \\ \diagup \diagdown \\ \textcircled{5} \textcircled{6} \end{array} = \int d^3r_1 \dots d^3r_6 f_{12} f_{23} f_{14} f_{46} f_{56} \quad (14.13)$$

Определим групповой интеграл $b_l(V, T)$ равенством

$$b_l(V, T) \equiv \frac{1}{\lambda^{3l-3} V} \times (\text{сумма всех возможных } l\text{-групп}). \quad (14.14)$$

Нормирующий множитель выбран так, что

- $b_l(V, T)$ есть величина безразмерная,
- предельное значение $\ell_l(T) \equiv \lim_{V \rightarrow \infty} b_l(V, T)$ конечно.

Свойство „б“ следует из того обстоятельства, что функция f_{ij} существенно отлична от нуля в конечной области, так что единственным интегрированием в l -группе, приводящим к множителю V , является интегрирование по „центру тяжести“ системы из l частиц¹⁾. Приведем примеры групповых интегралов:

$$b_1 = \frac{1}{V} [\textcircled{1}] = \frac{1}{V} \int d^3r_1 = 1, \quad (14.15)$$

$$b_2 = \frac{1}{2! \lambda^3 V} [\textcircled{1}-\textcircled{2}] = \frac{1}{\lambda^3 2V} \int d^3r_1 d^3r_2 f_{12} = \frac{1}{2\lambda^3} \int d^3r_{12} f_{12}, \quad (14.16)$$

$$b_3 = \frac{1}{3! \lambda^6 V} \left[\begin{array}{c} \textcircled{1} \\ \diagdown \diagup \\ \textcircled{2} \textcircled{3} \end{array} + \begin{array}{c} \textcircled{1} \\ \diagup \diagdown \\ \textcircled{2} \textcircled{3} \end{array} + \begin{array}{c} \textcircled{1} \\ \diagdown \diagup \\ \textcircled{2} \textcircled{3} \end{array} + \begin{array}{c} \textcircled{1} \\ \diagup \diagdown \\ \textcircled{2} \textcircled{3} \end{array} \right]. \quad (14.17)$$

Всякий N -частичный граф есть произведение некоторого числа групп, причем, если число l -групп есть m_l , то

$$\sum_{l=1}^N l m_l = N. \quad (14.18)$$

Однако заданный набор целых чисел $\{m_l\}$, удовлетворяющих условию (14.18), определяет некоторый граф не единственным образом, поскольку

¹⁾ Строгое доказательство существования ℓ_l следует из результатов, полученных в приложении В; см. также литературу, цитированную в гл. 15, § 3.

а) существует, вообще говоря, много способов построить l -группу, например



б) существует много способов распределения частиц по группам, например



Таким образом, набор целых чисел $\{m_l\}$ определяет некоторую совокупность графов. Обозначим сумму всех графов, соответствующих набору $\{m_l\}$, символом $S\{m_l\}$. Тогда

$$Z_N = \sum_{\{m_l\}} S\{m_l\}, \quad (14.19)$$

где сумма распространяется на все наборы $\{m_l\}$, удовлетворяющие условию (14.18).

По определению, сумма $S\{m_l\}$ может быть получена следующим образом. Вначале выпишем произвольный N -частичный граф, в котором число 1-групп равно m_1 , число 2-групп равно m_2 и т. д., например

$$\underbrace{\{\circ\} \cdots \{\circ\}}_{m_1} \underbrace{\{\circ-\circ\} \cdots \{\circ-\circ\}}_{m_2} \times \\ \times \underbrace{\left\{ \begin{array}{c} \circ \\ \diagup \quad \diagdown \\ \circ \quad \circ \end{array} \right\} \left[\begin{array}{c} \circ \\ \diagup \quad \diagdown \\ \circ \quad \circ \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} \circ \\ \diagup \quad \diagdown \\ \circ \quad \circ \end{array} \right] \cdots \left[\begin{array}{c} \circ \\ \diagup \quad \diagdown \\ \circ \quad \circ \end{array} \right] \right\}}_{m_3} \cdots \quad (14.20)$$

Всего в (14.20) входит ровно N кружков; этим кружкам можно присписать номера $1, 2, \dots, N$ произвольным образом. Можно выписать много других графов типа (14.20), изменив, например, выбор некоторых 3-групп (всего существует четыре топологически различные формы 3-группы). Можно также изменить нумерацию кружков в (14.20); при этом мы опять получим новый граф. Если сложить все эти возможности, мы получим $S\{m_l\}$. Таким образом,

$$S\{m_l\} = \sum_P \underbrace{\{\circ\}^{m_1}}_P \underbrace{\{\circ-\circ\}^{m_2}}_P \times \\ \times \left[\begin{array}{c} \circ \\ \diagup \quad \diagdown \\ \circ \quad \circ \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \circ \\ \diagdown \quad \diagup \\ \circ \quad \circ \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \circ \\ \diagup \quad \diagup \\ \circ \quad \circ \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \circ \\ \diagdown \quad \diagdown \\ \circ \quad \circ \end{array} \right] \right]^{m_3} \left[\cdots \right]^{m_4} \cdots \quad (14.21)$$

Смысл этой формулы таков. Каждая скобка содержит сумму по всем l -группам. Если провести мультиномиальные разложения всех скобок $[\dots]^{m_l}$, то суммируемое выражение само представится суммой большого числа членов, причем каждый член содержит в точности N кружков. Сумма \sum_P распространяется по всем различным способам, которыми можно перенумеровать эти кружки от 1 до N .

Но каждый граф есть интеграл, величина которого не зависит от способа нумерации кружков. Следовательно, величина $S\{m_l\}$ равна числу членов в сумме \sum_P , умноженному на значение любого члена суммы. Найдем число членов в сумме \sum_P , заметив, что

а) число l -групп равно m_l , причем перестановка этих групп не ведет к новым графам;

б) в сумме по всем l -группам, например (14.17), перестановка l частиц внутри группы не ведет к новому графу. Таким образом, число членов в сумме \sum_P равно

$$\frac{N!}{[(1!)^{m_1} (2!)^{m_2} \dots] [m_1! m_2! \dots]}, \quad (14.22)$$

а значение любого члена составляет

$$(1! V b_1)^{m_1} (2! \lambda^3 V b_2)^{m_2} (3! \lambda^6 V b_3)^{m_3} \dots \quad (14.23)$$

Следовательно,

$$S\{m_l\} = N! \prod_{l=1}^N \frac{(V \lambda^{3l-3} b_l)^{m_l}}{m_l!} = N! \lambda^{3N} \prod_{l=1}^N \frac{1}{m_l!} \left(\frac{V}{\lambda^3} b_l \right)^{m_l}. \quad (14.24)$$

Из (14.5), (14.9) и (14.24) получаем

$$Q_N(V, T) = \sum_{\{m_l\}} \prod_{l=1}^N \frac{1}{m_l!} \left(\frac{V}{\lambda^3} b_l \right)^{m_l}. \quad (14.25)$$

Эта формула усложняется условием (14.18). Большая статистическая сумма имеет более простой вид

$$\mathcal{G}(z, V, T) = \sum_{m_1=0}^{\infty} \sum_{m_2=0}^{\infty} \dots \left[\frac{1}{m_1!} \left(\frac{V}{\lambda^3} z b_1 \right)^{m_1} \frac{1}{m_2!} \left(\frac{V}{\lambda^3} z^2 b_2 \right)^{m_2} \dots \right],$$

или

$$\frac{1}{V} \ln \mathcal{G}(z, V, T) = \frac{1}{\lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} b_l z^l, \quad (14.26)$$

¹⁾ Чтобы понять метод подсчета, читателю рекомендуется проделать самому несколько простых примеров.

откуда получаем уравнение состояния в параметрической форме:

$$\begin{aligned} \frac{P}{kT} &= \frac{1}{\lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} b_l z^l, \\ \frac{1}{v} &= \frac{1}{\lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} l b_l z^l. \end{aligned} \quad (14.27)$$

Эти формулы дают групповое разложение для уравнения состояния¹⁾.

Если рассматриваемая система является разреженным газом, то можно разложить давление по степеням $1/v$ и получить вириальное разложение. Для этой цели можно взять уравнение состояния в виде²⁾

$$\begin{aligned} \frac{P}{kT} &= \frac{1}{\lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} \ell_l z^l, \\ \frac{1}{v} &= \frac{1}{\lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} l \ell_l z^l, \end{aligned} \quad (14.28)$$

где

$$\ell_l(T) \equiv \lim_{V \rightarrow \infty} b_l(V, T). \quad (14.29)$$

Вириальное разложение уравнения состояния определяется формулой

$$\frac{Pv}{kT} = \sum_{l=1}^{\infty} a_l(T) \left(\frac{\lambda^3}{v} \right)^{l-1}, \quad (14.30)$$

где $a_l(T)$ называется l -м вириальным коэффициентом. Соотношение между вириальными коэффициентами a_l и групповыми интегралами ℓ_l можно найти, подставляя (14.30) в (14.28) и требуя, чтобы получаемое уравнение удовлетворялось при любых z :

$$\sum_{l=1}^{\infty} a_l \left(\sum_{n=1}^{\infty} n \ell_n z^n \right)^{l-1} = \frac{\sum_{l=1}^{\infty} \ell_l z^l}{\sum_{l=1}^{\infty} l \ell_l z^l}. \quad (14.31)$$

¹⁾ Этот вывод следует сравнить с приведенным в задаче 8.9.

²⁾ Доказательство уравнений (14.28) дается в гл. 15, § 3.

Это эквивалентно условию

$$(\ell_1 z + 2\ell_2 z^2 + 3\ell_3 z^3 + \dots) \left[a_1 + a_2 \left(\sum_{n=1}^{\infty} n \ell_n z^n \right) + a_3 \left(\sum_{n=1}^{\infty} n \ell_n z^n \right)^2 + \dots \right] = \ell_1 z + \ell_2 z^2 + \ell_3 z^3 + \dots \quad (14.32)$$

Приравнявая коэффициенты при одинаковых степенях z , получаем

$$\begin{aligned} a_1 &= \ell_1 = 1, \\ a_2 &= -\ell_2, \\ a_3 &= 4\ell_2^2 - 2\ell_3, \\ a_4 &= -20\ell_2^3 + 18\ell_2\ell_3 - 3\ell_4, \\ &\dots \end{aligned} \quad (14.33)$$

Каждый вириальный коэффициент выражается через конечное число интегралов¹⁾. Таким образом, классическая задача о неидеальном газе сводится к квадратурам.

§ 2. КВАНТОВОЕ ГРУППОВОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ

Кан и Уленбек [27] развили метод групповых разложений в квантовой статистической механике. Предложенный ими метод применим и в классической статистической механике.

Рассмотрим систему N тождественных частиц в объеме V . Пусть гамильтониан H системы имеет форму (14.1), но только входящие в него величины надо понимать как операторы. В координатном представлении $\mathbf{p}_j = -i\hbar \nabla_j$, а потенциал v_{ij} , зависящий от аргумента $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$, имеет вид, показанный на фиг. 95. Статистическая сумма выражается формулой

$$Q_N(V, T) = \text{Sp } e^{-\beta H} = \int d^{3N}r \sum_{\alpha} \Psi_{\alpha}^*(1, \dots, N) e^{-\beta H} \Psi_{\alpha}(1, \dots, N), \quad (14.34)$$

где $\{\Psi_{\alpha}\}$ есть полная совокупность ортонормированных волновых функций, соответствующих рассматриваемой системе, причем через $\{1, \dots, N\}$ сокращенно обозначен набор координат $\{\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N\}$.

¹⁾ Формула, с помощью которой коэффициенты a_i непосредственно выражаются через групповые интегралы b_i , была получена Каном (см., например, Хилл Т., Статистическая механика, ИЛ, 1960). Простой вывод формулы Кана, основанный на теории вычетов, дан в работе Д. Н. Зубарева [ДАН СССР, 118, 903 (1958)]. — *Прим. ред.*

Пусть

$$W_N(1, \dots, N) \equiv N! \lambda^{3N} \sum_{\alpha} \Psi_{\alpha}^*(1, \dots, N) e^{-\beta H} \Psi_{\alpha}(1, \dots, N). \quad (14.35)$$

Статистическая сумма может быть записана в виде

$$Q_N(V, T) = \frac{1}{N! \lambda^{3N}} \int d^{3N} r W_N(1, \dots, N). \quad (14.36)$$

Интеграл в правой части (14.36) в предельном случае высоких температур стремится к классическому конфигурационному интегралу. Укажем некоторые свойства функции $W_N(1, \dots, N)$.

а. $W_1(1) = 1$.

Доказательство.

$$\begin{aligned} W_1(1) = W_1(\mathbf{r}_1) &= \frac{\lambda^3}{V} \sum_{\mathbf{p}} e^{-i(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}_1)/\hbar} e^{(\beta \hbar^2/2m) \mathbf{p}^2} e^{i(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}_1)/\hbar} = \\ &= \left(\frac{\lambda}{h}\right)^3 \int d^3 p e^{-\beta p^2/2m} = 1, \end{aligned}$$

что и требовалось доказать.

б. $W_N(1, \dots, N)$ есть симметричная функция своих аргументов.

в. Функция $W_N(1, \dots, N)$ инвариантна относительно унитарного преобразования полной системы волновых функций $\{\Psi_{\alpha}\}$ в (14.35).

Доказательство. Предположим, что $\Psi_{\alpha} = \sum_{\lambda} S_{\alpha\lambda} \Phi_{\lambda}$, где $S_{\alpha\lambda}$ — унитарная матрица

$$\sum_{\alpha} S_{\alpha\lambda}^* S_{\alpha\gamma} = \delta_{\lambda\gamma};$$

тогда

$$\sum_{\alpha} (\Psi_{\alpha}, e^{-\beta H} \Psi_{\alpha}) = \sum_{\alpha, \lambda, \gamma} S_{\alpha\lambda}^* S_{\alpha\gamma} (\Phi_{\lambda}, e^{-\beta H} \Phi_{\gamma}) = \sum_{\lambda} (\Phi_{\lambda}, e^{-\beta H} \Phi_{\lambda}),$$

что и требовалось доказать.

Далее мы воспользуемся следующим свойством, которое представляется интуитивно очевидным, но с трудом поддается количественному доказательству. Предположим, что координаты $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$ могут быть разбиты на две группы A и B такие, что для любых двух координат \mathbf{r}_i и \mathbf{r}_j , принадлежащих различным группам, удовлетворяются условия

$$\begin{aligned} |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| &\gg r_0, \\ |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| &\gg \lambda. \end{aligned} \quad (14.37)$$

Тогда

$$W_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \approx W_A(\mathbf{r}_A) W_B(\mathbf{r}_B). \quad (14.38)$$

где r_A и r_B обозначают совокупности координат двух указанных групп.

Свойство (14.38) может быть уточнено для идеальных газов, когда функция W_N пропорциональна функции $J(1, \dots, N)$, определяемой соотношением (10.50). Из (10.51) следует, что

$$W_N = W_A W_B + O(e^{-\mu r^{1/2}}) \quad (\text{идеальные газы}), \quad (14.39)$$

где r есть минимальное расстояние между двумя группами.

Мы не будем проводить подробного обсуждения свойства (14.38) для систем взаимодействующих частиц, так как оно потребует нам только как эвристическая предпосылка для следующего шага.

Чтобы показать, как проводится доказательство соотношения (14.38), рассмотрим случай $N=2$. Если принять, что для $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| \gg r_0$ можно написать

$$\exp\left\{-\beta\left[\frac{\hbar^2}{2m}(\mathbf{v}_1^2 + \mathbf{v}_2^2) + v_{12}\right]\right\} \approx \exp\left[\frac{-\beta\hbar^2}{2m}(\mathbf{v}_1^2 + \mathbf{v}_2^2)\right]; \quad (14.40)$$

тогда задача сводится к случаю системы невзаимодействующих частиц и мы получаем (14.39). Основная проблема состоит в установлении количественного критерия справедливости соотношения (14.40). Она нетривиальна, так как v_{12} не коммутирует с $\mathbf{v}_1^2 + \mathbf{v}_2^2$.

Продолжая вывод Кана и Уленбека, рассмотрим сначала случай $N=2$. В соответствии с (14.38) можно ожидать, что при $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| \rightarrow \infty$

$$W_2(1, 2) \rightarrow W_1(1)W_2(2).$$

Если определить функцию $U_2(1, 2)$ при помощи соотношения

$$W_2(1, 2) = W_1(1)W_2(2) + U_2(1, 2),$$

то следует ожидать, что при $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| \rightarrow \infty$

$$U_2(1, 2) \rightarrow 0.$$

Следовательно, интеграл от $U_2(1, 2)$ по \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 должен быть аналогом 2-группы в классической статистической механике.

Будем действовать следующим образом. Определим последовательность групповых функций $U_l(1, \dots, l)$ системой уравнений таких, что l -е уравнение является определением $U_l(1, \dots, l)$:

$$W_1(1) = U_1(1) = 1, \quad (14.41)$$

$$W_2(1, 2) = U_1(1)U_2(2) + U_2(1, 2), \quad (14.42)$$

$$W_3(1, 2, 3) = U_1(1)U_2(2)U_3(3) + U_1(1)U_2(2, 3) + \\ + U_1(2)U_2(3, 1) + U_1(3)U_2(1, 2) + U_3(1, 2, 3), \quad (14.43)$$

.....

Последнее уравнение системы, определяющее $U_N(1, \dots, N)$, имеет вид

$$W_N(1, \dots, N) = \sum_{\{m_i\}} \sum_P \underbrace{[U_1(\dots)]}_{m_1} \underbrace{[U_2(\dots)]}_{m_2} \dots \underbrace{[U_N(\dots)]}_{m_N}, \quad (14.44)$$

где m_i есть нуль или положительное целое число, а набор целых чисел $\{m_i\}$ удовлетворяет условию

$$\sum_{i=1}^N im_i = N. \quad (14.45)$$

Сумма по $\{m_i\}$ в (14.44) распространяется по всем наборам $\{m_i\}$, удовлетворяющим условию (14.45). Аргументы функций U_i в (14.44) не указаны. Имеется ровно N таких пустых мест, которые должны быть заполнены N координатами r_1, \dots, r_N в любом порядке. В (14.44) \sum_P есть сумма по всем *различными* способам заполнения этих пустых мест.

Решая уравнения (14.41) — (14.44) последовательно для U_1, U_2 и т. д., получаем

$$U_1(1) = W_1(1) = 1, \quad (14.46)$$

$$U_2(1, 2) = W_2(1, 2) - W_1(1)W_1(2), \quad (14.47)$$

$$U_3(1, 2, 3) = W_3(1, 2, 3) - W_2(1, 2)W_1(3) - W_2(2, 3)W_1(1) - \\ - W_2(3, 1)W_1(2) + 2W_1(1)W_1(2)W_1(3), \quad (14.48)$$

Мы видим, что $U_l(1, \dots, l)$ есть симметричная функция своих аргументов и определяется всеми функциями $W_{N'}$, где $N' \leq l$. В силу (14.38) можно ожидать, что $U_l \rightarrow 0$ при $|r_i - r_j| \rightarrow \infty$, где r_i и r_j — любые два аргумента функции U_l .

Групповой интеграл $b_l(V, T)$ определяется формулой

$$b_l(V, T) = \frac{1}{h^l \lambda^{3l-3V}} \int d^3r_1 \dots d^3r_l U_l(1, \dots, l). \quad (14.49)$$

Очевидно, что b_l есть величина безразмерная. Если при увеличении разности любых двух аргументов функция U_l достаточно быстро стремится к нулю, то интеграл (14.49) пропорционален V при $V \rightarrow \infty$. Поэтому можно ожидать, что предел $b_l(\infty, T)$ существует. Верно ли это, зависит, конечно, от свойств потенциала взаимодействия. Примем, что это так.

Покажем теперь, что статистическая сумма выражается непосредственно через групповые интегралы. Согласно (14.36), необходимо

проинтегрировать W_N по всем координатам. Воспользуемся формулой (14.44). Интегрирование по всем координатам даст один и тот же результат для каждого члена в сумме \sum_p . Таким образом, результат интегрирования выражается в виде произведения интеграла от любого члена суммы \sum_p на число членов в этой сумме. Число членов суммы \sum_p дается выражением (14.22). Поэтому

$$\begin{aligned} \int d^{3N}r W(1, \dots, N) &= \\ &= \sum_{\{m_i\}} \frac{N!}{[(1!)^{m_1} (2!)^{m_2} \dots] (m_1! m_2! \dots)} \int d^{3N}r [(U_1 \dots U_1) (U_2 \dots U_2) \dots] = \\ &= N! \sum_{\{m_i\}} \frac{1}{m_i!} \left[\frac{1}{1!} \int d^3r_1 U_1(1) \right]^{m_1} \frac{1}{m_2!} \left[\frac{1}{2!} \int d^3r_1 d^3r_2 U_2(1, 2) \right]^{m_2} \dots = \\ &= N! \sum_{\{m_i\}} \prod_{l=1}^N \frac{(V \lambda^{3l-3} b_l)^{m_l}}{m_l!} = N! \lambda^{3N} \sum_{\{m_i\}} \prod_{l=1}^N \frac{1}{m_l!} \left(\frac{V}{\lambda^3} b_l \right)^{m_l}. \quad (14.50) \end{aligned}$$

Следовательно, статистическая сумма есть

$$Q_N(V, T) = \sum_{\{m_i\}} \prod_{l=1}^N \frac{1}{m_l!} \left(\frac{V}{\lambda^3} b_l \right)^{m_l}. \quad (14.51)$$

Она имеет в точности тот же вид, что и классическая статистическая сумма (14.25). Обсуждение, проводившееся в связи с формулой (14.25), можно полностью повторить и в этом случае, однако мы этого делать не будем. Укажем только главные различия между квантовыми и классическими групповыми интегралами.

Для идеального газа в предшествующих главах были получены выражения

$$\xi_l^{(0)} = \begin{cases} l^{-5/2} & \text{(идеальный бозе-газ),} \\ (-1)^{l+1} l^{-5/2} & \text{(идеальный ферми-газ).} \end{cases} \quad (14.52)$$

Таким образом, в случае газов Бозе и Ферми величина ξ_l не обращается в нуль при $l > 1$ даже в отсутствие междучастичных взаимодействий (в отличие от классического идеального газа).

Вычисление ξ_l в классическом случае сводится лишь к вычислению ряда интегралов. В квантовом случае, однако, для вычисления ξ_l необходимо знать функцию U_l , для чего в свою очередь нужно знать $W_{N'}$ при $N' \leq l$. Следовательно, для того, чтобы найти b_l для

$l > 1$, необходимо решить проблему l тел. Рецепт для такого вычисления существует лишь для случая $l=2$, который будет рассмотрен в следующем параграфе¹⁾.

§ 3. ВТОРОЙ ВИРИАЛЬНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ

Чтобы найти второй вириальный коэффициент a_2 для любой системы, достаточно вычислить ℓ_2 , так как $a_2 = -\ell_2$. Общая формула для ℓ_2 (по существу, для всех b_i) для классического случая уже была приведена выше. Здесь мы рассмотрим только квантовый случай²⁾.

Чтобы найти ℓ_2 , надо знать функцию $W_2(1, 2)$, которая характеризует систему из двух тел. Пусть гамильтониан рассматриваемой системы двух тел выражается формулой

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + v(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) \quad (14.53)$$

и пусть $\Psi_\alpha(1, 2)$ представляют собой его нормированные собственные функции, а E_α — соответствующие собственные значения

$$H\Psi_\alpha(1, 2) = E_\alpha\Psi_\alpha(1, 2). \quad (14.54)$$

Положим

$$\mathbf{R} = \frac{1}{2}(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2), \quad (14.55)$$

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1.$$

Тогда

$$\begin{aligned} \Psi_\alpha(1, 2) &= \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{P}\cdot\mathbf{R}} \psi_\alpha(\mathbf{r}), \\ E_\alpha &= \frac{P^2}{4m} + \varepsilon_\alpha, \end{aligned} \quad (14.56)$$

причем символ α соответствует совокупности квантовых чисел (\mathbf{P}, n) . Волновая функция относительного движения $\psi_\alpha(\mathbf{r})$ удовлетворяет уравнению на собственные значения

$$\left[-\frac{\hbar^2}{m} \nabla^2 + v(r) \right] \psi_\alpha(\mathbf{r}) = \varepsilon_\alpha \psi_\alpha(\mathbf{r}) \quad (14.57)$$

с условием нормировки

$$\int d^3r |\psi_\alpha(\mathbf{r})|^2 = 1. \quad (14.58)$$

¹⁾ Существуют формальные методы вычисления b_i . Ссылки на литературу по данному вопросу см. в книге [28].

²⁾ Последующее исследование взято из работы [29].

Используя для вычисления $W_2(1, 2)$ волновые функции (14.56), находим из (14.35)

$$\begin{aligned} W_2(1, 2) &= 2\lambda^6 \sum_{\alpha} |\Psi_{\alpha}(1, 2)|^2 e^{-\beta E_{\alpha}} = \\ &= \frac{2\lambda^6}{V} \sum_{\mathbf{p}} \sum_n |\Psi_n(\mathbf{r})|^2 e^{-\beta P^2/4m} e^{-\beta \epsilon_n}. \end{aligned} \quad (14.59)$$

В пределе $V \rightarrow \infty$ сумма по \mathbf{P} может быть вычислена непосредственно:

$$\frac{1}{V} \sum_{\mathbf{p}} e^{-\beta P^2/4m} = \frac{4\pi}{h^3} \int_0^{\infty} dP P^2 e^{-\beta P^2/4m} = \frac{2\sqrt{2}}{\lambda^3}, \quad (14.60)$$

где $\lambda = \sqrt{2\pi\hbar^2/mkT}$ — тепловая длина волны. Следовательно,

$$W_2(1, 2) = 4\sqrt{2}\lambda^3 \sum_n |\Psi_n(\mathbf{r})|^2 e^{-\beta \epsilon_n}. \quad (14.61)$$

Если повторить все предшествующие вычисления для системы двух не взаимодействующих частиц, то получим

$$W_2^{(0)}(1, 2) = 4\sqrt{2}\lambda^3 \sum_n |\psi_n^{(0)}(\mathbf{r})|^2 e^{-\beta \epsilon_n^{(0)}}, \quad (14.62)$$

где индексом (0) отмечены величины, относящиеся к системе не взаимодействующих частиц. Из (14.49) и (14.47) имеем

$$\ell_2 = \frac{1}{2\lambda^3 V} \int d^3 r_1 d^3 r_2 U_2(1, 2) = \frac{1}{2\lambda^3 V} \int d^3 R d^3 r [W_2(1, 2) - 1].$$

Поэтому

$$\begin{aligned} \ell_2 - \ell_2^{(0)} &= \frac{1}{2\lambda^3 V} \int d^3 R d^3 r [W_2(1, 2) - W_2^{(0)}(1, 2)] = \\ &= 2\sqrt{2} \int d^3 r \sum_n \left[|\Psi_n(\mathbf{r})|^2 e^{-\beta \epsilon_n} - |\psi_n^{(0)}(\mathbf{r})|^2 e^{-\beta \epsilon_n^{(0)}} \right] = \\ &= 2\sqrt{2} \sum_n \left(e^{-\beta \epsilon_n} - e^{-\beta \epsilon_n^{(0)}} \right), \end{aligned} \quad (14.63)$$

где

$$\ell_2^{(0)} = \begin{cases} 2^{-5/2} & (\text{идеальный бозе-газ}), \\ -2^{-5/2} & (\text{идеальный ферми-газ}). \end{cases} \quad (14.64)$$

Для дальнейшего анализа выражения (14.63) надо изучить энергетические спектры $\epsilon_n^{(0)}$ и ϵ_n . В системе не взаимодействующих частиц спектр $\epsilon_n^{(0)}$ образует континуум. Имеем

$$\epsilon_n^{(0)} = \frac{\hbar^2 k^2}{m}; \quad (14.65)$$

эта формула определяет волновое число относительного движения k . Для взаимодействующих частиц спектр ϵ_n в общем случае состоит из дискретных значений ϵ_B , соответствующих связанным состояниям двух тел, и континуума. В области континуума определим волновое число k для взаимодействующих частиц, положив

$$\epsilon_n = \frac{\hbar^2 k^2}{m}. \quad (14.66)$$

Пусть $g(k) dk$ есть число состояний, волновые числа которых лежат между k и $k + dk$, а $g^{(0)}(k) dk$ есть соответствующая величина для системы невзаимодействующих частиц. Тогда (14.63) можно записать в форме

$$\epsilon_2 - \epsilon_2^{(0)} = 2 \sqrt{2} \sum_B e^{-\beta \epsilon_B} + 2 \sqrt{2} \int_0^\infty dk [g(k) - g^{(0)}(k)] e^{-\beta \hbar^2 k^2 / m}, \quad (14.67)$$

причем ϵ_B обозначает энергию связанного состояния в системе двух взаимодействующих частиц.

Пусть, далее, $\eta_l(k)$ есть сдвиг фазы при рассеянии на потенциале $v(r)$ для l -й парциальной волны с волновым числом k . Будет показано, что

$$g(k) - g^{(0)}(k) = \frac{1}{\pi} \sum_l' (2l+1) \frac{\partial \eta_l(k)}{\partial k}, \quad (14.68)$$

где сумма \sum_l' распространяется на значения

$$l = \begin{cases} 0, 2, 4, 6, \dots & (\text{бозоны}), \\ 1, 3, 5, 7, \dots & (\text{фермионы}). \end{cases} \quad (14.69)$$

Таким образом,

$$\epsilon_2 - \epsilon_2^{(0)} = 2 \sqrt{2} \sum_B e^{-\beta \epsilon_B} + \frac{2 \sqrt{2}}{\pi} \int_0^\infty dk \sum_l' (2l+1) \frac{\partial \eta_l(k)}{\partial k} e^{-\beta \hbar^2 k^2 / m}. \quad (14.70)$$

В результате интегрирования по частям в конечном счете получаем формулу

$$\epsilon_2 - \epsilon_2^{(0)} = 2 \sqrt{2} \sum_B e^{-\beta \epsilon_B} + \frac{2 \sqrt{2}}{\pi^2} \lambda^2 \sum_l' (2l+1) \int_0^\infty dk k \eta_l(k) e^{-\beta \hbar^2 k^2 / m}. \quad (14.71)$$

Вычисление второго вириального коэффициента любой системы сводится, таким образом, к квадратурам.

Остается доказать соотношение (14.68). Можно выбрать в качестве $\Psi_n(r)$ и $\Psi_n^{(0)}(r)$ чисто сферические функции, так как $v(r)$ не зависит

от направления \mathbf{r} по отношению к какой-либо выделенной оси. Запишем, следовательно,

$$\begin{aligned}\Psi_{klm}(\mathbf{r}) &= A_{klm} Y_l^m(\theta, \varphi) \frac{u_{kl}(r)}{r}, \\ \Psi_{klm}^{(0)}(\mathbf{r}) &= A_{klm}^{(0)} Y_l^m(\theta, \varphi) \frac{u_{kl}^{(0)}(r)}{r}.\end{aligned}\quad (14.72)$$

Для бозонов $\Psi(\mathbf{r}) = \Psi(-\mathbf{r})$, для фермионов $\Psi(\mathbf{r}) = -\Psi(-\mathbf{r})$. Поэтому

$$l = \begin{cases} 0, 2, 4, 6, \dots & (\text{бозоны}), \\ 1, 3, 5, 7, \dots & (\text{фермионы}). \end{cases}\quad (14.73)$$

Примем следующие граничные условия:

$$u_{kl}(R) = u_{kl}^{(0)}(R) = 0, \quad (14.74)$$

где R — очень большой радиус, величину которого в конце вычислений мы устремим к бесконечности. Асимптотические выражения для u_{kl} и $u_{kl}^{(0)}$ имеют вид

$$\begin{aligned}u_{kl}(r) &\rightarrow \sin\left[kr + \frac{l\pi}{2} + \eta_l(k)\right] \quad \text{при } r \rightarrow \infty, \\ u_{kl}^{(0)}(r) &\rightarrow \sin\left[kr + \frac{l\pi}{2}\right] \quad \text{при } r \rightarrow \infty.\end{aligned}\quad (14.75)$$

Эти формулы определяют фазы $\eta_l(k)$. Собственные значения k находятся из граничных условий (14.74):

$$\begin{aligned}kR + \frac{l\pi}{2} + \eta_l(k) &= n\pi \quad (\text{взаимодействующие частицы}), \\ kR + \frac{l\pi}{2} &= n\pi \quad (\text{невзаимодействующие частицы}),\end{aligned}\quad (14.76)$$

где $n = 0, 1, 2, \dots$. Мы видим, что собственные значения k зависят от n и l , но не зависят от m . Поскольку для данного l имеется всего $2l+1$ сферических функций Y_l^m , каждое собственное значение k вырождено $(2l+1)$ -кратно.

При заданном l изменение n на единицу вызывает изменение k на Δk или $\Delta k^{(0)}$, причем соответственно

$$\begin{aligned}\Delta k &= \frac{\pi}{R + [\partial\eta_l(k)/\partial k]}, \\ \Delta k^{(0)} &= \frac{\pi}{R}.\end{aligned}\quad (14.77)$$

Мы получили интервалы между собственными значениями при заданном l . Обозначим через $g_l(k)dk$ и $g_l^{(0)}(k)dk$ число состояний с за-

данным l и с волновым числом, лежащим между k и $k + dk$, для двух рассматриваемых случаев. Должно выполняться условие

$$\frac{g_l(k) \Delta k}{2l+1} = 1, \quad (14.78)$$

$$\frac{g_l^{(0)}(k) \Delta k^{(0)}}{2l+1} = 1,$$

или

$$g_l(k) = \frac{2l+1}{\pi} \left[R + \frac{\partial \eta_l(k)}{\partial k} \right], \quad (14.79)$$

$$g_l^{(0)}(k) = \frac{2l+1}{\pi} R.$$

Поэтому

$$g_l(k) - g_l^{(0)}(k) = \frac{2l+1}{\pi} \frac{\partial \eta_l(k)}{\partial k}. \quad (14.80)$$

Суммируя равенство (14.80) по всем l с учетом (14.73), приходим к (14.68).

При $l > 2$ не существует формулы для ξ_l , сравнимой по простоте с (14.71), так как не существует способа рассмотрения проблемы l тел при $l > 2$, сходного с анализом сдвига фаз при рассеянии, применяемого в проблеме двух тел¹⁾.

Задачи

14.1. а. Вычислить ξ_2 и ξ_3 для классического газа из твердых сфер, если диаметр сфер равен a .

б. Выразить уравнение состояния классического газа из твердых сфер в форме вириального разложения. Вычислить члены вплоть до третьего вириального коэффициента.

14.2. Найти b_2 для идеального бозе-газа и сравнить его с ξ_2 . Существенно ли различие этих величин?

14.3. Для газа Бозе и газа Ферми, состоящих из бесспиновых частиц, взаимодействующих как твердые сферы, вычислить вторые вириальные коэффициенты с точностью до двух первых исчезающих степеней параметра a/λ , где a — диаметр твердой сферы, а λ — тепловая длина волны.

Отсет.

$$\xi_2 = 2^{-5/2} - \frac{2a}{\lambda} - \frac{10\pi^2}{3} \left(\frac{a}{\lambda} \right)^5 + \dots \quad (\text{Бозе}),$$

$$\xi_2 = -2^{-5/2} - 6\pi \left(\frac{a}{\lambda} \right)^3 + 18\pi^2 \left(\frac{a}{\lambda} \right)^5 + \dots \quad (\text{Ферми}).$$

14.4. Волновая функция системы свободных различных частиц записывается в виде

$$\Theta_p(1, \dots, N) = \frac{1}{V^{N/2}} e^{i(p_1 \cdot r_1 + \dots + p_N \cdot r_N)}.$$

¹⁾ Анализ ξ_3 дан в работе Пайса и Уленбека [30].

Пусть

$$\langle 1, \dots, N | e^{-\beta H} | 1', \dots, N' \rangle = \sum_{P_1} \dots \sum_{P_N} \Theta_{P_1}^*(1, \dots, N) e^{-\beta H} \Theta_P(1', \dots, N').$$

Символ $|1, \dots, N\rangle$ можно рассматривать как собственный вектор операторов положения N различных частиц. Показать, что с помощью этой величины соотношение (14.35) может быть представлено в форме

$$\frac{1}{\lambda^{3N}} W_N(1, \dots, N) = \sum_{P} \delta_P \langle 1, \dots, N | e^{-\beta H} | P1, \dots, PN \rangle.$$

14.5. Рассмотреть систему частиц, подчиняющихся статистике Больцмана. Показать, что статистическая сумма может быть записана в виде

$$Q_N^{\text{Бол.}} = \frac{1}{N! \lambda^{3N}} \int d^{3N} r W^{\text{Бол.}}(1, \dots, N),$$

где

$$\frac{1}{\lambda^{3N}} W^{\text{Бол.}}(1, \dots, N) = \langle 1, \dots, N | e^{-\beta H} | 1, \dots, N \rangle.$$

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

§ 1. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Фазовые переходы представляют собой довольно распространенное явление. Из опыта мы знаем, что фазовый переход проявляется как некоторая сингулярность, или скачок в уравнении состояния. В этой главе будет показано, что в общем формализме статистической механики явление фазового перехода может быть получено как *возможное* следствие молекулярных взаимодействий.

Чтобы уточнить постановку задачи, рассмотрим конкретный случай классической системы из N молекул, содержащихся в объеме V , с гамильтонианом

$$H = K + \Omega(1, \dots, N), \quad (15.1)$$

где

$$K = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m},$$

$$\Omega(1, \dots, N) = \sum_{i < j} v_{ij}, \quad (15.2)$$

причем $v_{ij} = v(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$. Пусть потенциал взаимодействия молекул $v(r)$ обладает следующими общими свойствами:

$$\begin{aligned} v(r) &= \infty & (r \leq a), \\ 0 > v(r) &> -\epsilon & (a < r < r_0), \\ v(r) &= 0 & (r \geq r_0). \end{aligned} \quad (15.3)$$

Таким образом, каждую молекулу можно рассматривать как твердую сферу диаметром a , окруженную притягивающим потенциалом с радиусом действия r_0 и максимальной глубиной ϵ . В хорошем приближении $v(r)$ представляет истинный потенциал взаимодействия молекул в реальном веществе. Качественный ход потенциала $v(r)$ изображен на фиг. 96. В этой главе мы будем рассматривать только такие системы. Классическая статистическая сумма системы имеет вид

$$Q_N(V) = \frac{1}{N! \lambda^{3N}} \int d^{3N} r e^{-\beta \Omega(1, \dots, N)}, \quad (15.4)$$

где $\lambda = \sqrt{2\pi\hbar^2/mkT}$ — тепловая длина волны. Температуру мы считаем фиксированной и в дальнейшем будем выписывать явно лишь

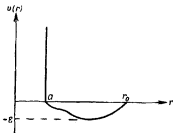
в тех случаях, когда это окажется необходимым. Большая статистическая сумма выражается формулой

$$\hat{Q}(z, V) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Q_N(V). \quad (15.5)$$

Уравнение состояния можно получить, исключая z из двух параметрических уравнений

$$\begin{aligned} \beta P &= \frac{1}{V} \ln \hat{Q}(z, V), \\ \frac{1}{v} &= \frac{1}{V} z \frac{\partial}{\partial z} \ln \hat{Q}(z, V), \end{aligned} \quad (15.6)$$

где v — удельный объем, т. е. параметр, не зависящий от полного объема V . Рассмотрим чисто математический вопрос о наиболее



Фиг. 96. Потенциал взаимодействия частиц, рассматриваемый в настоящей главе.

общем поведении P как функции v при заданном фиксированном значении полного объема V .

При данном объеме V существует некоторое максимальное число молекул $N_m(V)$, которые могут быть помещены в объем V . Если $N > N_m(V)$, то по крайней мере две молекулы будут „касаться“ друг друга и

$$Q_N(V) = 0 \quad [N > N_m(v)]. \quad (15.7)$$

Таким образом, большая статистическая сумма представляет собой полином по z степени $N_m(V)$:

$$\hat{Q}(z, V) = 1 + zQ_1(V) + z^2Q_2(V) + \dots + z^{N_m}Q_{N_m}(V). \quad (15.8)$$

Все коэффициенты этого полинома, по определению, положительны. Следовательно, он не имеет действительных положительных корней.

Уравнение состояния принимает параметрическую форму

$$\beta P = \frac{1}{V} \ln [1 + zQ_1(V) + z^2Q_2(V) + \dots + z^N Q_N(V)],$$

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{V} \frac{zQ_1(V) + 2z^2Q_2(V) + \dots + N_m z^{N_m} Q_{N_m}(V)}{1 + zQ_1(V) + z^2Q_2(V) + \dots + z^{N_m} Q_{N_m}(V)}. \quad (15.9)$$

Ясно, что P и v являются аналитическими функциями z в области комплексной z -плоскости, включающей действительную положительную ось. Следовательно, P есть аналитическая функция v в области комплексной v -плоскости, включающей действительную положительную ось. Справедливы следующие утверждения:

$$\text{а) } P \geq 0. \quad (15.10)$$

Доказательство. Это очевидно, так как $Q_N \leq 0$ для любого N .

$$\text{б) } \frac{V}{N_m} \leq v < \infty. \quad (15.11)$$

Доказательство. Это неравенство следует из определения N_m ,

$$\text{в) } \frac{\partial P}{\partial v} \leq 0. \quad (15.12)$$

Доказательство.

$$\frac{\partial P}{\partial v} = \frac{\partial P}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial v} = \frac{1}{vz} \frac{\partial z}{\partial v} = \frac{1}{vz} \frac{1}{(dv/dz)} = - \frac{1}{Vv^2 \{N - \langle N \rangle\}^2} \leq 0.$$

Все сказанное остается справедливым и для квантовомеханической системы, так как условие (15.7) сохраняет свою силу. Действительно, в квантовомеханическом случае гамильтониан по-прежнему выражается формулой (15.1) с той лишь разницей, что вместо p_i мы должны подставить оператор импульса i -й частицы. Поскольку в Ω входит потенциал твердых сфер, любая собственная функция H должна обращаться в нуль при „соприкосновении“ двух частиц. При вычислении Q_N можно использовать формулы (14.35) и (14.36), а в качестве полной системы волновых функций выбрать собственные функции гамильтониана H . При этом справедливость соотношения (15.7) очевидна.

При любом конечном значении полного объема V наличие фазового перехода можно обнаружить только в том случае, когда проведено явное вычисление уравнения состояния. Предположим, например, что рассматриваемая система претерпевает фазовый переход первого рода. При любом конечном значении полного объема давление не может быть строго постоянным в области перехода, так как P есть аналитическая функция v . Тем не менее производная $\partial P/\partial v$ может быть чрезвычайно малой в некоторой области измене-

ния v , например иметь величину порядка 10^{-23} атм/см³. В макроскопических масштабах такое давление можно считать постоянным, но доказать это, исходя из статистической суммы, можно, лишь проводя явное вычисление функции $P(v)$.

Чтобы обнаружить фазовый переход, не проводя явного вычисления статистической суммы, необходимо исследовать поведение системы в предельном случае $V \rightarrow \infty$. В этом пределе уравнение состояния дается формулами

$$\beta P = \lim_{V \rightarrow \infty} \left[\frac{1}{V} \ln \mathcal{G}(z, V) \right],$$

$$\frac{1}{v} = \lim_{V \rightarrow \infty} \left[\frac{1}{V} z \frac{\partial}{\partial z} \ln \mathcal{G}(z, V) \right]. \quad (15.13)$$

Переход к пределу $V \rightarrow \infty$ должен пониматься в строгом математическом смысле. В частности, операции $\lim_{V \rightarrow \infty}$ и $z(\partial/\partial z)$ могут и не быть переставимыми. Исследуя (15.13), можно надеяться найти те сингулярности уравнения состояния, которые могут быть интерпретированы как фазовые переходы.

§ 2. ТЕОРИЯ ЯНГА И ЛИ

Было показано, что уравнение состояния системы с классическим или квантовым гамильтонианом (15.1) не обнаруживает никаких особенностей поведения при любом конечном объеме системы. С математической точки зрения это связано с отсутствием действительных положительных корней уравнения $\mathcal{G}(z, V) = 0$ при любом конечном значении V . Если рассматривать $\mathcal{G}(z, V)$ как функцию комплексной переменной z , то это означает, что нули функции $\mathcal{G}(z, V)$ распределены в комплексной плоскости z , но никогда не попадают на действительную положительную ось. При увеличении V число нулей возрастает [ибо степень полинома (15.8) есть функция от V], а их размещение на плоскости z изменяется. В пределе $V \rightarrow \infty$ некоторые из корней могут сместиться к положительной действительной оси.

Предположим, что в комплексной z -плоскости имеется область R , которая содержит отрезок действительной положительной оси и которая свободна от нулей функции $\mathcal{G}(z, V)$ при всех значениях V . Разумно предположить, что при $V \rightarrow \infty$ свойства (15.10) — (15.12) сохраняют свою силу. Таким образом, область R может соответствовать одной однородной фазе системы. Если существует много неперекрывающихся областей R , то каждая область должна соответствовать некоторой фазе системы. Чтобы исследовать возможные фазовые переходы, мы должны исследовать поведение уравнения состояния (15.13) в самом общем случае, когда z перемещается из одной области R в другую.

Эта идея лежит в основе теории Янга и Ли [31], которая содержится в следующих двух теоремах.

ТЕОРЕМА 1. $\lim_{V \rightarrow \infty} [V^{-1} \ln \hat{G}(z, V)]$ существует при всех $z > 0$. Этот предел не зависит от формы объема V и является непрерывной неубывающей функцией z .

Принимается, что при $V \rightarrow \infty$ площадь поверхности, ограничивающей объем V , растет не быстрее, чем $V^{2/3}$.

ТЕОРЕМА 2. Пусть R есть область в комплексной плоскости z , содержащая отрезок положительной действительной оси и свободная от корней уравнения $\hat{G}(z, V) = 0$ для любого значения V . Тогда для всех z из области R величина $V^{-1} \ln \hat{G}(z, V)$ равномерно сходится к некоторому пределу при $V \rightarrow \infty$. Этот предел есть аналитическая функция z для всех z из области R .

Эти теоремы доказаны в приложении В для случая классической статистической механики. Здесь мы обсудим следствия, вытекающие из этих теорем.

Пусть фаза системы определена как совокупность термодинамических состояний, соответствующих значениям z , лежащим в некоторой отдельной области R , определяемой теоремой 2. Пусть

$$F_{\infty}(z) \equiv \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \ln \hat{G}(z, V). \quad (15.14)$$

Тогда в некоторой отдельной фазе $V^{-1} \ln \hat{G}(z, V)$ равномерно сходится к $F_{\infty}(z)$ при $V \rightarrow \infty$. Это означает, что в уравнении состояний (15.13) порядок операций $\lim_{V \rightarrow \infty}$ и $z(\partial/\partial z)$ может быть переставлен. Следовательно, в каждой отдельной фазе уравнение состояния есть

$$\beta P(z) = F_{\infty}(z), \quad (15.15)$$

$$\frac{1}{v(z)} = z \frac{\partial F_{\infty}(z)}{\partial z}.$$

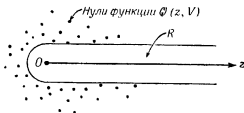
Очевидно, что свойства (15.10) — (15.12) остаются в силе в пределе, когда $V \rightarrow \infty$. В частности,

$$\frac{\partial P}{\partial v} \leq 0. \quad (15.16)$$

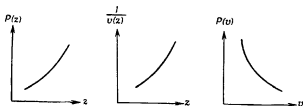
Некоторые возможные случаи поведения уравнения состояния, согласующиеся с теоремами 1 и 2, иллюстрируются следующими примерами.

Предположим, что область R включает всю положительную действительную ось, как показано на фиг. 97. Тогда система всегда находится в одной фазе. Уравнение состояния можно получить, графически исключая z из (15.15), как показано на фиг. 98.

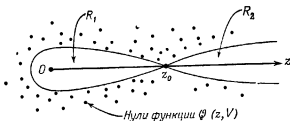
Предположим теперь, что нуль функции $\hat{G}(z, V)$ при $V \rightarrow \infty$ приближается к точке z_0 на действительной оси. В этом случае,



Фиг. 97. Область R , не содержащая нулей функции $\hat{G}(z, V)$.



Фиг. 98. Графическое представление уравнения состояния системы, обладающей только одной фазой.



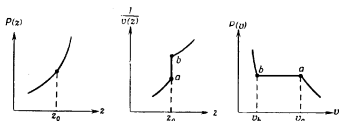
Фиг. 99. Две области R_1 и R_2 , не содержащие нулей функции $\hat{G}(z, V)$.

представленном на фиг. 99, возникают две области R_1 и R_2 , для каждой из которых справедлива теорема 2. При $z = z_0$ функция $P(z)$ должна быть непрерывной, что следует из теоремы 1. Ее производ-

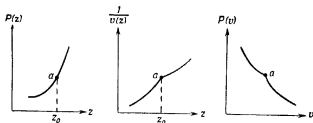
ная, однако, может претерпевать разрыв. Пример такого поведения дан на фиг. 100. Система обладает двумя фазами, соответствующими областям $z < z_0$ и $z > z_0$. При $z = z_0$ функция $1/v(z)$ терпит разрыв. Можно показать, что эта функция должна возрастать при переходе от $z < z_0$ к $z > z_0$. Сделаем это следующим образом. Для любого конечного V

$$z \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{1}{v(z)} \right] = z \frac{\partial}{\partial z} z \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{1}{V} \ln \hat{G}(z, V) \right] = \left\langle \left(\frac{N}{V} \right)^2 \right\rangle - \left\langle \frac{N}{V} \right\rangle^2 \geq 0.$$

Отсюда следует, что если z_2 лежит в R_2 , а z_1 лежит в R_1 , причем $z_2 > z_1$, то $v^{-1}(z_2) \geq v^{-1}(z_1)$. Таким образом, получаем переход



Фиг. 100. Уравнение состояния системы с двумя фазами в случае перехода первого рода.



Фиг. 101. Уравнение состояния системы с двумя фазами в случае перехода второго рода.

первого рода между двумя фазами. Это показано на $P-v$ -диаграмме на фиг. 100, где горизонтальная часть кривой между точками v_b и v_a соответствует вертикальной части кривой $1/v(z)$ между

точками a и b . Функция $1/v(z)$ должна принимать все значения, лежащие между точками a и b . Это следует из того, что функция $1/v(z)$ является предельной при $V \rightarrow \infty$, а при всех конечных значениях V кривая $1/v(z)$ непрерывна.

Если в том же самом примере производная $dP(z)/dz$ была бы непрерывной при $z = z_0$, но вторая производная $d^2P(z)/dz^2$ в той же точке претерпела разрыв, то мы получили бы фазовый переход второго рода, как показано на фиг. 101. Вообще фазовый переход n -го рода будет иметь место в том случае, когда в точке $z = z_0$ терпит разрыв производная $d^{n+1}P(z)/dz^{n+1}$, а все предшествующие производные непрерывны. В согласии с теоремами 1 и 2 находится и тот случай, когда некоторая производная $P(z)$ в точке z_0 обращается в бесконечность, так что возникающий фазовый переход не может быть классифицирован указанным выше способом, а оказывается сходным с λ -переходом в жидком He^4 .

Таким образом, мы показали, что уравнение состояния (15.13) может обнаруживать явление фазового перехода. Это значит, что существование фазовых переходов не находится в противоречии с гамильтонианом (15.1) и общим формализмом статистической механики. Кроме того, можно связать наличие фазового перехода с тем обстоятельством, что при $V \rightarrow \infty$ корень z уравнения $\hat{Q}(z, V) = 0$ приближается к действительной положительной оси. Природа фазового перехода определяется аналитическими свойствами $P(z)$ вблизи такого корня.

Хотя справедливость двух приведенных выше теорем была установлена вполне строго, не было доказано, что предложенное описание фазовых переходов является единственно возможным. Например, не была полностью исключена возможность того, что корни большой статистической суммы приближаются к положительной действительной оси не в одной точке, а вдоль целого отрезка оси. Если бы такой случай осуществился, мы по-прежнему имели бы фазовый переход, но описание его стало бы значительно сложнее.

В принципе, конечно, можно доказать или, наоборот, опровергнуть единственность нашего описания, поскольку статистическая сумма рассматриваемой системы вполне определена. Необходимо лишь вычислить в явном виде статистическую сумму, но, к сожалению, это находится за пределами наших возможностей.

Ввиду того что наше описание обладает таким недостатком, интересно проверить его справедливость на простых моделях. Интересной моделью является двумерная модель Изинга, для которой статистическая сумма может быть вычислена точно (см. гл. 17). Модель Изинга претерпевает фазовый переход, который относится к одному из обсуждавшихся выше типов. Можно показать (см. Ли и Янг [32]); что в этом случае корни большой статистической суммы всегда лежат на единичной окружности в комплексной плоскости z . Когда линей-

ные размеры системы стремятся к бесконечности, корни сливаются в некоторое непрерывное распределение, которое в одной точке достигает положительной действительной оси. Фазовый переход полностью характеризуется функцией распределения корней. Этот пример показывает, что описание фазовых переходов, данное выше, является пригодным по крайней мере в одной задаче.

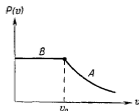
§ 3. ГАЗООБРАЗНАЯ ФАЗА

Газообразной фазе системы, если она существует, соответствует область R , содержащая начало $z=0$ комплексной плоскости z . Из теоремы 2 следует, что функция $P(z)$ является аналитической вблизи $z=0$ и может быть представлена степенным рядом по z . В соответствии с этим уравнение состояния газообразной фазы может быть записано в виде

$$\beta P(z) = \frac{1}{\lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} \ell_l z^l, \quad (15.17)$$

$$\frac{1}{v(z)} = \frac{1}{\lambda^3} \sum_{l=1}^{\infty} l \ell_l z^l,$$

где ℓ_l представляют собой конечные коэффициенты. Продолжая это выражение аналитически, мы можем определить уравнение состояния во всей газовой фазе.



Фиг. 102. Уравнение состояния, получающееся в том случае, если считать вириальное разложение точным.

Как показано в гл. 14, при конечном объеме V уравнение состояния может быть в общем случае сведено к форме (15.17), где ℓ_l заменяются групповыми интегралами $b_l(V)$. Из равномерной сходимости, устанавливаемой теоремой 2, следует, что в газообразной фазе

$$\lim_{V \rightarrow \infty} b_l(V) = \ell_l. \quad (15.18)$$

Это показывает, что для систем, описываемых гамильтонианом (15.1), все групповые интегралы при $V \rightarrow \infty$ стремятся к конечным пределам, причем справедливо вириальное разложение (14.30).

Уравнение (15.17) само по себе, однако, ничего не говорит о величине области R . Оно не только перестает быть справедливым за точкой фазового перехода (если такой переход имеет место), но и не позволяет установить, где находится эта точка перехода.

Майер [26] получил явное выражение для уравнения состояния, исходя из (15.17) и принимая, что это уравнение справедливо при всех $z > 0$. Он нашел, что в общем случае изотерма имеет вид, представленный на фиг. 102. Этот результат не согласуется с изотермой какой-либо физической системы, ибо участок B изотермы на фиг. 102 не имеет возрастающей части. Из нашего общего рассмотрения следует, во-первых, что участок B не соответствует действительности и, во-вторых, участок A изотермы соответствует действительности при $v > v_0$, но значение v_0 не может быть найдено из (15.17). Таким образом, вириальное разложение уравнения состояния не содержит всей информации относительно уравнения состояния¹⁾.

§ 4. ТЕОРЕМА ВАН ХОВА

Продолжим исследование классической системы с гамильтонианом (15.1). Докажем следующую теорему.

ТЕОРЕМА ван Хова²⁾. Уравнение состояния в каноническом ансамбле совпадает с уравнением состояния в большом каноническом ансамбле.

Из теоремы ван Хова следует, что если $P_{\text{кан}}(v)$ есть давление в каноническом ансамбле и если существует $\partial P_{\text{кан}}(v)/\partial v$, то

$$\frac{\partial}{\partial v} P_{\text{кан}}(v) \leq 0, \quad (15.19)$$

так как в случае невыполнения этого неравенства уравнение состояния в каноническом ансамбле не согласуется с уравнением состояния в большом каноническом ансамбле, как было показано в гл. 8, § 5.

Выше были рассмотрены различные типы возможных фазовых переходов в большом каноническом ансамбле. Теорема ван Хова позволяет перенести все эти результаты на случай канонического ансамбля.

¹⁾ Другой пример несостоятельности вириального разложения в случае идеального бозе-газа обсуждается в работе Фукса [33]. В качестве тривиального математического примера можно рассмотреть уравнение $\bar{G}(z, V) = (1+z)^V (1+z^{\alpha V})$, где α — заданное положительное число.

²⁾ Первоначальная формулировка теоремы ван Хова [34] выражается неравенством (15.19). Наше доказательство несколько отличается от оригинального.

Теорема ван Хова имеет непосредственный физический смысл. Давление макроскопической системы будет одинаковым, измерим ли мы его как силу на единицу площади стенок сосуда, содержащего систему, или исследуем малый объем внутри системы с помощью манометра. Таким образом, если статистическая механика действительно представляет собой теорию вещества, то теорема ван Хова должна быть справедливой.

Доказательство теоремы ван Хова проводится следующим образом. Пусть $Q_N(V)$ есть статистическая сумма исследуемой системы. Рассмотрим свойства системы в предельном случае, когда

$$\begin{aligned} N &\rightarrow \infty, \\ V &\rightarrow \infty, \\ \frac{V}{N} &= v, \end{aligned} \quad (15.20)$$

причем v есть заданное конечное число, превышающее фиксированную величину, кратную удельному объему при плотной упаковке. Пусть

$$f_N(v) \equiv \frac{1}{N} \ln Q_N(V), \quad (15.21)$$

$$f_\infty(v) \equiv \lim_{N \rightarrow \infty} \left[\frac{1}{N} \ln Q_N(vN) \right]. \quad (15.22)$$

Давление $P_{\text{кан}}(v)$ в каноническом ансамбле определяется формулой

$$\beta P_{\text{кан}}(v) \equiv \frac{\partial}{\partial v} f_\infty(v). \quad (15.23)$$

Нам надо показать, что $P_{\text{кан}}(v) = P(v)$, где $P(v)$ определяется из (15.13).

Определим вначале „сравнительную“ статистическую сумму $\tilde{Q}_N(V, V_0)$ следующим образом. Предположим, что объем V представляет собой совокупность кубов. Тогда объем V может быть покрыт совокупностью γ элементарных кубов равных размеров. Внутри каждого элементарного куба построим меньший куб, называемый *ячейкой*, каждая грань которого находится на расстоянии $r_0/2$ от ближайшей грани элементарного куба, содержащего ячейку, причем r_0 есть радиус действия потенциала взаимодействия. Таким образом, объем V содержит γ ячеек, находящихся друг от друга на расстоянии r_0 . Поскольку r_0 есть радиус действия потенциала, любые две частицы, находящиеся в различных ячейках, не взаимодействуют между

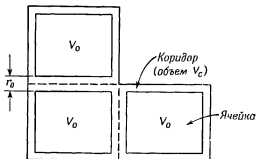
собой. Все это построение схематически представлено на фиг. 103. Назовем пространство между ячейками *коридором*. Пусть объем каждой ячейки равен V_0 , а объем коридора равен V_c . Тогда

$$V_c = V - \gamma V_0. \quad (15.24)$$

Площадь поверхности ячейки равна $6V_0^{2/3}$. Объем части коридора, окружающей ячейку, меньше, чем $c r_0 V_0^{2/3}$, где c — численная постоянная. Следовательно,

$$V_c < c \gamma r_0 V_0^{2/3}. \quad (15.25)$$

Поскольку $V > \gamma V_0$, имеем $(V_c/V) < c(r_0/V_0^{1/3})$. В дальнейшем мы будем считать V_0 достаточно большим, чтобы объем коридора был пренебрежимо мал по сравнению с полным объемом, т. е. $(V_c/V) \approx 0$.



Фиг. 103. Построение ячеек внутри объема системы.

Определим сравнительную статистическую сумму $\tilde{Q}_N(V, V_0)$ как статистическую сумму системы при условии, что в коридоре не находится ни одной частицы.

В приложении В показано, что в классической статистической механике

$$\tilde{Q}_N(V, V_0) \leq Q_N(V) \leq \tilde{Q}_N(V, V_0) e^{\sigma M}, \quad (15.26)$$

где σ — конечная постоянная, определяемая соотношением

$$\sigma = e^{6c(r_0/a)^3}, \quad (15.27)$$

а M — максимальное число частиц в коридоре

$$M = \frac{V_c}{\gamma/32\pi a^3} < \text{const} \frac{r_0}{a^3} \gamma V_0^{2/3}. \quad (15.28)$$

Таким образом, $Q_N(V) \rightarrow \tilde{Q}_N(V, V_0)$ при $V_0 \rightarrow \infty$.

Но при $V_0 \rightarrow \infty$ также и $V \rightarrow \infty$, поскольку $V > \gamma V_0$. Детали характера приближения функции $Q_N(V)$ к функции $\tilde{Q}_N(V, V_0)$ зависят от отношения V_0/V . Рассмотрим переход к пределу (15.20) в сочетании с переходом $V_0 \rightarrow \infty$ при условии, что каждая ячейка постоянно содержит огромное число частиц. Этот переход можно совершить различными способами. Ради определенности будем переходить к пределу, фиксируя удельный объем v , а затем бесконечно увеличивая число частиц N :

$$\begin{aligned} N &\rightarrow \infty, \\ V &= vN, \\ V_0 &= \frac{v^3}{a^3} \sqrt{N}. \end{aligned} \quad (15.29)$$

Мы видим, что при этом переходе к пределу V_0 возрастает значительно медленнее V . Пусть

$$\tilde{f}_N(v) \equiv \frac{1}{N} \ln \tilde{Q}_N(V, V_0), \quad (15.30)$$

$$\tilde{f}_\infty(v) \equiv \lim_{N \rightarrow \infty} \tilde{f}_N(v), \quad (15.31)$$

причем в (15.30) величины V и V_0 определяются соотношениями (15.29). Из (15.26) — (15.28) следует, что

$$|\tilde{f}_N(v) - f_N(v)| < \frac{\sigma'}{N^{1/2}}, \quad (15.32)$$

где σ' — конечное число, не зависящее от v и N :

$$\sigma' = \text{const} \frac{r_0}{a} e^{\beta \epsilon (r_0/a)^2}. \quad (15.33)$$

С помощью процедуры, аналогичной описанной в приложении В, § 2, можно установить следующее:

- функция $\tilde{f}_\infty(v)$ существует;
- функция $f_\infty(v)$ существует и равна $\tilde{f}_\infty(v)$;
- функции $\tilde{f}_N(v)$ и $f_N(v)$ равномерно сходятся к общему пределу при $N \rightarrow \infty$.

На основе соображений, приведенных в приложении В, § 2, можно утверждать, что $f_\infty(v)$ и $\tilde{f}_\infty(v)$ не зависят от формы объема.

Из равномерности сходимости, которая следует из того факта, что σ' не зависит от v , вытекает

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\partial}{\partial v} \tilde{f}_N(v) = \frac{\partial}{\partial v} \tilde{f}_\infty(v) = \frac{\partial}{\partial v} f_\infty(v). \quad (15.34)$$

Используя (15.23), находим

$$\beta P_{\text{кан}}(v) = -\frac{\partial}{\partial v} \tilde{f}_\infty(v). \quad (15.35)$$

Таким образом, чтобы исследовать $P_{\text{кан}}(v)$, достаточно исследовать функцию $\tilde{f}_N(v)$.

Определим $\tilde{f}_N(v)$, вычисляя сначала $\tilde{Q}_N(V, V_0)$, где объемы V и V_0 зависят от N в соответствии с (15.29). Система со статистической суммой $\tilde{Q}_N(V, V_0)$ образована не взаимодействующими ячейками, каждая из которых содержит неопределенное число частиц. Если в i -й ячейке имеется N_i частиц, то статистическая сумма будет произведением индивидуальных статистических сумм для каждой ячейки. Чтобы получить $\tilde{Q}_N(V, V_0)$, надо только сложить все такие произведения, записанные для всех возможных распределений частиц по индивидуальным ячейкам. Следовательно,

$$\tilde{Q}_N(V, V_0) = \sum_{\{N_i\}} Q_{N_1}(V_0) Q_{N_2}(V_0) \cdots Q_{N_V}(V_0), \quad (15.36)$$

где сумма по наборам целых чисел $\{N_i\}$ берется с учетом условия

$$\sum_{i=1}^V N_i = N. \quad (15.37)$$

Можно переписать (15.36) в виде

$$\tilde{Q}_N(V, V_0) = \sum_{n=0}^N Q_n(V_0) \left[\sum'_{\{N_i\}} Q_{N_2}(V_0) \cdots Q_{N_V}(V_0) \right], \quad (15.38)$$

где сумма \sum' берется с учетом условия

$$\sum_{i=2}^V N_i = N - n. \quad (15.39)$$

Сравнивая выражение в скобках в правой части (15.38) с правой частью (15.36), нетрудно заметить, что

$$\tilde{Q}_N(V, V_0) = \sum_{n=0}^N Q_n(V_0) \tilde{Q}_{N-n}(V - V_0, V_0). \quad (15.40)$$

Поскольку частицы взаимодействуют как твердые сферы, существует конечное число κ , такое, что

$$Q_n(v_0) = 0 \quad (n > \kappa V_0). \quad (15.41)$$

Следовательно, индекс n в (15.40) таков, что для каждого члена суммы

$$\frac{n}{N} < \frac{\kappa V_0}{N} \rightarrow 0 \quad \text{при } N \rightarrow \infty. \quad (15.42)$$

Таким образом, при $N \rightarrow \infty$ можно разложить $\tilde{Q}_{N-n}(V - V_0, V_0)$ по степеням n , сохраняя только члены первого порядка по n :

$$\begin{aligned} \ln [\tilde{Q}_{N-n}(V - V_0, V_0)] &\equiv (N - n) \tilde{f} \left(\frac{V - V_0}{N - n} \right) \approx \\ &\approx N \tilde{f}_N(v) - V_0 \frac{\partial}{\partial v} \tilde{f}_N(v) + n \left(v \frac{\partial}{\partial v} - 1 \right) \tilde{f}_N(v). \end{aligned} \quad (15.43)$$

Подставляя это выражение в правую часть (15.40), получаем следующее приближенное уравнение, которое становится точным при $N \rightarrow \infty$:

$$\begin{aligned} \exp [N \tilde{f}_N(v)] &\approx \\ &\approx \exp [N \tilde{f}_N(v)] \exp \left[-V_0 \frac{\partial}{\partial v} \tilde{f}_N(v) \right] \times \\ &\quad \times \sum_{n=0}^{\infty} Q_n(V_0) \exp \left[n \left(v \frac{\partial}{\partial v} - 1 \right) \tilde{f}_N(v) \right], \end{aligned}$$

или

$$\exp \left[V_0 \frac{\partial}{\partial v} \tilde{f}(v) \right] \approx \sum_{n=0}^{\infty} Q_n(V_0) \exp \left[n \left(v \frac{\partial}{\partial v} - 1 \right) \tilde{f}_N(v) \right], \quad (15.44)$$

где в силу (15.41) можно распространить сумму по n до бесконечности. Логарифмируя обе части (15.44), получаем неявное уравнение для $\tilde{f}_N(v)$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial v} \tilde{f}_N(v) &\approx \frac{1}{V_0} \ln \sum_{n=0}^{\infty} z^n Q_n(V_0), \\ \ln z &\approx \left(v \frac{\partial}{\partial v} - 1 \right) \tilde{f}_N(v), \end{aligned} \quad (15.45)$$

где V_0 определяется соотношением (15.29). Дифференцируя обе части уравнений (15.45), находим

$$\frac{\partial^2}{\partial v^2} \tilde{f}_N(v) \approx \frac{1}{z} \frac{\partial z}{\partial v} z \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{1}{V_0} \ln \sum_{n=0}^{\infty} z^n Q_n(V_0) \right],$$

$$\frac{\partial^2}{\partial v^2} \tilde{f}_N(v) \approx \frac{1}{vz} \frac{\partial z}{\partial v}.$$
(15.46)

Это показывает, что z может быть определено также из уравнения

$$\frac{1}{v} = z \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{1}{V_0} \ln \sum_{n=0}^{\infty} z^n Q_n(V_0) \right].$$
(15.47)

Наконец, переходя к пределу $N \rightarrow \infty$ и используя (15.23), получаем

$$\beta P_{\text{кан}}(v) = \lim_{V \rightarrow \infty} \left[\frac{1}{V} \ln \sum_{n=0}^{\infty} z^n Q_n(V) \right],$$

$$\frac{1}{v} = \lim_{V \rightarrow \infty} z \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{1}{V} \ln \sum_{n=0}^{\infty} z^n Q_n(V) \right].$$
(15.48)

Это и есть теорема ван Хова.

**В. СПЕЦИАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ
СТАТИСТИЧЕСКОЙ МЕХАНИКИ**

МОДЕЛЬ ИЗИНГА

§ 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОДЕЛИ ИЗИНГА

Одним из наиболее интересных явлений физики твердого тела является ферромагнетизм. В некоторых металлах, например Fe и Ni, конечная часть спинов атомов оказывается спонтанно ориентированной в некотором направлении, что вызывает появление макроскопического магнитного поля. Это состояние реализуется, однако, только при температурах, лежащих ниже некоторой характеристической температуры, так называемой температуры Кюри. Выше температуры Кюри спины системы ориентируются случайным образом, так что результирующее макроскопическое поле равно нулю. При приближении к температуре Кюри как с одной, так и с другой стороны теплоемкость металла стремится к бесконечности. Таким образом, фазовый переход из неферромагнитного состояния в ферромагнитное не может быть классифицирован по Эренфесту.

Модель Изинга явилась грубой попыткой отразить структуру реального физического ферромагнитного вещества¹⁾. Главное ее достоинство заключается в том, что двумерная модель Изинга может быть точно исследована методами статистической механики. Это единственный нетривиальный пример фазового перехода, который может быть рассмотрен математически строго²⁾.

Рассматриваемая в модели Изинга [35] система представляет собой распределение N фиксированных точек, называемых узлами решетки, которые образуют n -мерную периодическую решетку ($n = 1, 2, 3$). Геометрическая структура решетки может быть, например, кубической или гексагональной. Каждому узлу решетки сопоставляется спиновая переменная s_i ($i = 1, \dots, N$), которая принимает численные значения либо $+1$, либо -1 . Никаких других переменных не существует. Если $s_i = +1$, то говорят, что i -й узел имеет спин, направленный вверх, если же $s_i = -1$, то спин i -го узла считают

¹⁾ Точнее, модель Изинга есть модель ферромагнитного домена. Обсуждение физических свойств и атомного строения ферромагнетиков (и антиферромагнетиков) не входит в задачу нашей книги. Сведения по этим вопросам можно найти в любой книге по физике твердого тела.

²⁾ Другой моделью, допускающей строгое математическое рассмотрение, является модель Бардина, Купера и Шриффера в теории сверхпроводимости. См. Н. Н. Боголюбов, *Physica, Suppl.*, 26, 1 (December, 1950). — *Прим. ред.*

направленным вниз. Данная совокупность чисел $\{s_i\}$ определяет конфигурацию всей системы. Энергия системы в конфигурации, характеризующей совокупностью $\{s_i\}$, по определению, есть

$$E_I \{s_i\} = - \sum_{\langle ij \rangle} \epsilon_{ij} s_i s_j - B \sum_{i=1}^N s_i,$$

где индекс I означает, что рассматривается модель Изинга, а символ $\langle ij \rangle$ обозначает пару спинов ближайших соседних узлов. Между $\langle ij \rangle$ и $\langle ji \rangle$ нет никакого различия. Поэтому сумма по $\langle ij \rangle$ содержит $\gamma N/2$ членов, где γ — число ближайших соседей любого данного узла. Например,

$$\gamma = \begin{cases} 4 & \text{(двумерная квадратная решетка),} \\ 6 & \text{(трехмерная простая кубическая решетка),} \\ 8 & \text{(трехмерная объемноцентрированная кубическая решетка).} \end{cases}$$

Энергия взаимодействия ϵ_{ij} и внешнее магнитное поле B являются заданными постоянными. Геометрия решетки входит в задачу через величины γ и ϵ_{ij} . Ради простоты мы будем рассматривать модель для случая изотропного взаимодействия, так что все ϵ_{ij} равны заданному числу ϵ . В результате энергия системы принимает вид

$$E_I \{s_i\} = -\epsilon \sum_{\langle ij \rangle} s_i s_j - B \sum_{i=1}^N s_i. \quad (16.1)$$

Случай $\epsilon > 0$ соответствует ферромагнетизму, а случай $\epsilon < 0$ — антиферромагнетизму. Рассмотрим только случай $\epsilon > 0$. Статистическая сумма имеет вид

$$Q_I(B, T) = \sum_{s_1} \sum_{s_2} \dots \sum_{s_N} e^{-\beta E_I \{s_i\}}, \quad (16.2)$$

где каждая переменная s_i независимо от других принимает значения $+1$ и -1 . Следовательно, всего в этой сумме имеются 2^N членов. Термодинамические функции получают обычным образом из свободной энергии Гельмгольца

$$A_I(B, T) = -kT \ln Q_I(B, T). \quad (16.3)$$

Приведем некоторые, наиболее интересные для нас термодинамические функции:

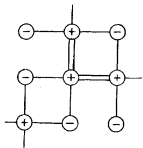
$$U_I(B, T) = -kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{A_I}{kT} \right) \quad \text{(внутренняя энергия),} \quad (16.4)$$

$$C_I(B, T) = \frac{\partial U_I}{\partial T} \quad \text{(теплоемкость),} \quad (16.5)$$

$$M_I(B, T) = -\frac{\partial}{\partial B} \left(\frac{A_I}{kT} \right) = \left\langle \sum_{i=1}^N s_i \right\rangle \quad \text{(намагниченность),} \quad (16.6)$$

где $\langle \rangle$ обозначает усреднение по ансамблю. Величина $M_j(0, T)$ называется спонтанной намагниченностью. Если эта величина отлична от нуля, система ферромагнитна.

Конфигурация системы характеризуется N числами s_1, \dots, s_N , но значение энергии (16.1) в общем случае вырождено. В этом можно убедиться, записав выражение (16.1) в другом виде. Пусть в любой заданной конфигурации решетки N_+ и N_- представляют собой соответственно полное число спинов, направленных вверх, и полное число спинов, направленных вниз, причем $N_- = N - N_+$. Каждая пара



Фиг. 104. Построение, используемое при выводе соотношений (16.7).

ближайших соседей может относиться к одному из трех типов: $(+, +)$, $(- -)$ или $(+ -)$, так как $(+ -)$ не отличается от $(- +)$. Обозначим числа таких пар соответственно через N_{++} , N_{--} , N_{+-} . Числа эти не являются независимыми друг от друга, а также от N_+ , N_- . Соотношение между ними может быть найдено следующим образом. Выберем некоторый узел решетки со спином, направленным вверх, и соединим его линиями со всеми ближайшими соседями. Всего будет γ таких линий. Повторим эту процедуру для другого узла решетки со спином, направленным вверх, а затем для всех остальных узлов со спином, направленным вверх. По завершении этого процесса полное число линий будет равно γN_+ . Построение такого рода для двумерной квадратной решетки показано на фиг. 104. Полное число линий можно подсчитать иначе, замечая, что между каждой парой $(+, +)$ имеются две линии, между каждой парой $(+ -)$ — одна линия, а между каждой парой $(- -)$ линий нет совсем. Поэтому $\gamma N_+ = 2N_{++} + N_{+-}$. Это соотношение остается справедливым, если поменять местами $+$ и $-$. Следовательно, получаем систему соотношений

$$\begin{aligned} \gamma N_+ &= 2N_{++} + N_{+-}, \\ \gamma N_- &= 2N_{--} + N_{+-}, \\ N_+ + N_- &= N, \end{aligned} \quad (16.7)$$

из которых можно исключить любые три из пяти чисел N_+ , N_- , N_{++} , N_{--} , N_{+-} . Исключая N_{+-} , N_{--} , N_- , получаем

$$\begin{aligned} N_{+-} &= \gamma N_+ - 2N_{++}, \\ N_- &= N - N_+, \\ N_{--} &= \frac{1}{2} \gamma N + N_{+-} - \gamma N_+. \end{aligned} \quad (16.8)$$

Заметим, далее, что

$$\begin{aligned} \sum_{i,j} s_i s_j &= N_{++} + N_{--} - N_{+-} = 4N_{++} - 2\gamma N_+ + \frac{1}{2} \gamma N, \\ \sum_{i=1}^N s_i &= N_+ - N_- = 2N_+ - N. \end{aligned} \quad (16.9)$$

Подставляя (16.9) в (16.1) и учитывая (16.8), находим

$$E_I(N_+, N_{++}) = -4eN_{++} + 2(\epsilon\gamma - B)N_+ - \left(\frac{1}{2}\gamma\epsilon - B\right)N. \quad (16.10)$$

Таким образом, хотя конфигурация системы зависит от N чисел, энергия состояния определяется только двумя числами. Статистическая сумма системы может быть записана также в виде

$$\begin{aligned} e^{-\beta A_I(B, T)} &= e^{N\beta(\frac{1}{2}\gamma\epsilon - B)} \sum_{N_{++}=0}^N e^{-2\beta(\epsilon\gamma - B)N_+} \times \\ &\times \sum_{N_+} g(N_+, N_{++}) e^{4\beta e N_{++}}, \end{aligned} \quad (16.11)$$

где $g(N_+, N_{++})$ — число конфигураций, обладающих заданными значениями (N_+, N_{++}) . Сумма \sum' распространяется на все значения N_{++} , согласующиеся с тем условием, что всего имеются N спинов, из которых N_+ направлены вверх. Никакого упрощения в расчетах формула (16.11) по сравнению с формулой (16.2) не дает, так как сама функция $g(N_+, N_{++})$ сложным образом зависит от своих аргументов.

§ 2. ЭКВИВАЛЕНТНОСТЬ МОДЕЛИ ИЗИНГА ДРУГИМ МОДЕЛЯМ

Простым изменением обозначений можно в модели Изинга перейти от ферромагнетиков к другим системам, к которым относятся, в частности, решеточный газ и бинарные сплавы.

Решеточный газ

Под решеточным газом понимают совокупность атомов, положения которых в пространстве описываются только дискретным набором координат. Положения атомов образуют решетку с данной геометрией.

причем у каждого узла решетки имеются 4 ближайших соседей. Любой узел решетки может быть занят не более чем одним атомом. Фиг. 105 иллюстрирует некоторую конфигурацию двумерного решеточного газа, причем атомы изображены черными кружками, а пустые незанятые узлы — светлыми кружками. Кинетической энергией атомов мы пренебрегаем, предполагая, кроме того, что взаимодействуют



Фиг. 105. Конфигурация решеточного газа.

только ближайшие соседние атомы, причем энергия взаимодействия пары ближайших соседей есть постоянная — ϵ_0 . Потенциальная энергия системы эквивалентна, следовательно, энергии газа, атомы которого располагаются только по узлам решетки и взаимодействуют посредством двухчастичного потенциала $v(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$, где

$$v(r) = \begin{cases} \infty & (r=0), \\ -\epsilon_0 & (r = \text{расстояние между ближайшими соседями}), \\ 0 & (\text{в остальных случаях}). \end{cases} \quad (16.12)$$

Пусть

$$\begin{aligned} N & \text{ — полное число узлов решетки,} \\ N_a & \text{ — полное число атомов системы,} \\ N_{aa} & \text{ — полное число пар ближайших соседей.} \end{aligned} \quad (16.13)$$

Тогда полная энергия решеточного газа равна

$$E_G = -\epsilon_0 N_{aa}, \quad (16.14)$$

а статистическая сумма имеет вид

$$Q_G(N_a, T) = \frac{1}{N_a!} \sum^a e^{\beta \epsilon_0 N_{aa}}, \quad (16.15)$$

причем сумма \sum^a распространяется на все способы распределения N_a различных атомов по N узлам решетки. Если принять объем элементарной ячейки решетки за единицу, то число N равно объему системы. Большая статистическая сумма имеет вид

$$\bar{G}_G(z, N, T) = \sum_{N_a=0}^{\infty} z^{N_a} Q_G(N_a, T). \quad (16.16)$$

Уравнение состояния, как обычно, дается формулами

$$\beta P_G = \frac{1}{N} \ln G_G(z, N, T),$$

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{N} z \frac{\partial}{\partial z} \ln G_G(z, N, T). \quad (16.17)$$

Чтобы установить соответствие между решеточным газом и моделью Изинга, положим, что занятые узлы решетки соответствуют узлам со спином, направленным вверх, а пустые узлы — узлам со спином, направленным вниз. Тогда $N_a \leftrightarrow N_+$. В модели Изинга набор чисел $\{s_1, \dots, s_N\}$ единственным образом определяет конфигурацию системы. В решеточном газе перечисление занятых узлов определяет не одну, а $N_a!$ конфигураций. Различие обусловлено тем, что атомы, по предположению, способны перемещаться из одного узла в другой. Это различие, однако, устраняется, если условиться о „правильном больцмановском подсчете“ состояний. Следовательно,

$$Q_G(N_a, T) = \sum'_{N_{++}} g(N_+, N_{++}) e^{\beta \epsilon_0 N_{++}}, \quad (16.18)$$

где функция $g(N_+, N_{++})$ и сумма \sum' идентичны с входящими в выражение (16.11). Большая статистическая сумма есть

$$e^{\beta N P_G} = G_G(z, N, T) = \sum_{N_+=0}^{\infty} z^{N_+} \sum'_{N_{++}} g(N_+, N_{++}) e^{\beta \epsilon_0 N_{++}}. \quad (16.19)$$

Путем сравнения выражений (16.19) и (16.11) можно получить приведенную ниже таблицу соответствия между моделью Изинга и моделью решеточного газа. Таким образом, имея решение для модели Изинга, можно сразу получить простым изменением обозначений решение для модели решеточного газа.

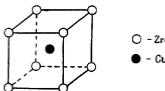
| Модель Изинга | | Решеточный газ |
|---|-------------------|----------------|
| N_+ | \leftrightarrow | N_a |
| N_- | \leftrightarrow | $N - N_a$ |
| 4ϵ | \leftrightarrow | ϵ_0 |
| $e^{2J(\epsilon\gamma - B)}$ | \leftrightarrow | z |
| $-\left(\frac{A_f}{N} + \frac{1}{2} \gamma \epsilon - B\right)$ | \leftrightarrow | P_G |
| $\frac{1}{2} \left(\frac{M_f}{N} + 1\right)$ | \leftrightarrow | $\frac{1}{v}$ |

Решеточный газ непосредственно не соответствует никакой реальной системе в природе. Однако если устремить постоянную решетки к нулю, а затем добавить к получающемуся уравнению состояния давление идеального газа, то модель будет соответствовать реальному газу атомов, взаимодействующих друг с другом посредством потенциала с нулевым радиусом действия. Поэтому интересно исследовать фазовый переход в решеточном газе.

Решеточный газ применялся также как модель при описании процесса плавления кристаллической решетки. В этом случае, однако, постоянная решетки должна иметь конечное значение. Кинетическая энергия атомов кристаллической решетки учитывается соответствующим образом. Такая модель имеет только математический интерес, так как совершенно не очевидно, что она описывает реальное плавление кристаллической решетки.

Бинарный сплав

Прежде чем переходить к обсуждению модели бинарного сплава, напомним некоторые основные свойства реального бинарного сплава, скажем β -латуни, обладающей объемноцентрированной кубической решеткой из атомов Zn и Cu. Элементарная ячейка такой решетки



Фиг. 106. Объемноцентрированная кубическая решетка β -латуни.

в полностью упорядоченном состоянии, существующем только при абсолютном нуле, показана на фиг. 106, где светлые кружки обозначают атомы Zn, а черные кружки — атомы Cu. При возрастании температуры некоторые атомы Zn могут меняться местами с атомами Cu, но вероятность найти атом Zn в „правильном“ местоположении больше $1/2$. Однако выше критической температуры, равной 742°K , атомы Zn и Cu полностью перемешиваются и вероятность найти атом Zn в „правильном“ положении в точности равна $1/2$. Переход может быть обнаружен экспериментально по брэгговскому отражению рентгеновских лучей в кристалле. В упорядоченном состоянии отражение рентгеновских лучей обнаруживает наличие двух систем атомных плоскостей, разделенных расстоянием d , в неупорядоченном же состоянии

существует только одна система атомных плоскостей, разделенных расстоянием $d/2$. Эксперимент показывает, далее, что при приближении температуры к критической с обеих сторон теплоемкость c_p стремится к бесконечности.

Опишем теперь модель бинарного сплава. Пусть имеются атомы двух сортов, 1 и 2, числа которых равны соответственно N_1 и N_2 . Пусть атомы располагаются в узлах некоторой решетки при наличии у ближайших соседей у каждого узла. В каждом узле решетки может находиться один и только один атом. Полное число узлов поэтому равно $N = N_1 + N_2$. Существуют три типа пар ближайших соседей: (11), (22), (12). Пара (12) не отличается от пары (21). Пусть конфигурация системы такова, что числа присутствующих пар каждого типа равны соответственно N_{11} , N_{22} , N_{12} . Пренебрегая кинетической энергией атомов и всеми взаимодействиями, кроме взаимодействия ближайших соседей, можно записать энергию системы в виде

$$E_A(N_{11}, N_{22}, N_{12}) = \varepsilon_1 N_{11} + \varepsilon_2 N_{22} + \varepsilon_{12} N_{12}, \quad (16.20)$$

где индекс A означает сплав (alloy). Очевидно, что состояние с энергией E_A в общем случае вырождено. Кроме того, числа N_{11} , N_{22} , N_{12} не являются независимыми друг от друга. По аналогии с (16.7) получаем соотношения

$$\begin{aligned} \gamma N_1 &= 2N_{11} + N_{12}, \\ \gamma N_2 &= 2N_{22} + N_{12}, \\ N_1 + N_2 &= N. \end{aligned} \quad (16.21)$$

Поэтому

$$\begin{aligned} N_{12} &= \gamma N_1 - 2N_{11}, \\ N_{22} &= \frac{1}{2} \gamma N + N_{11} - \gamma N_1. \end{aligned} \quad (16.22)$$

Следовательно, энергия фактически зависит только от переменной N_{11} :

$$E_A(N_{11}) = (\varepsilon_1 + \varepsilon_2 - 2\varepsilon_{12}) N_{11} + \left[\gamma(\varepsilon_{12} - \varepsilon_2) N_1 + \frac{1}{2} \gamma \varepsilon_2 N \right]; \quad (16.23)$$

здесь член, заключенный в квадратные скобки, есть постоянная. Соответствие между бинарным сплавом и решеточным газом можно установить, отождествляя N_{11} с числом N_a , которое в свою очередь отождествляется с числом N_+ модели Изинга. Путем сравнения (16.23) и показателя экспоненты в (16.19) получаем следующую таблицу соответствия между решеточным газом и бинарным сплавом:

| Решеточный газ | | Бинарный сплав |
|---------------------------------|-----------------------|--|
| N_a | \longleftrightarrow | N_1 |
| $N - N_a$ | \longleftrightarrow | $N - N_1 = N_2$ |
| $-\epsilon_0$ | \longleftrightarrow | $\epsilon_1 + \epsilon_2 - 2\epsilon_{12}$ |
| (Свободная энергия Гельмгольца) | \longleftrightarrow | (Свободная энергия Гельмгольца) + $+ \left[\gamma(\epsilon_{12} - \epsilon_2) N_1 + \frac{1}{2} \gamma \epsilon_2 N \right]$ |

§ 3. ПРИБЛИЖЕНИЕ БРЭГГА — ВИЛЬЯМСА

Энергия некоторой конфигурации спиновой решетки в модели Изинга зависит не от деталей распределения спинов в решетке, а только от двух чисел N_+ и N_{++} , отражающих определенные крупномасштабные свойства распределения спинов. Говорят, что число N_+/N является мерой „дальнего порядка“ в решетке, а число $N_{++}/(\gamma N/2)$, наоборот, характеризует „ближний порядок“ в решетке. Основания для этой терминологии таковы. Представим себе, что распределение спинов совершенно случайно, с тем лишь ограничением, что числа N_+ и N_{++} имеют определенные значения. Если нам достоверно известно, что данный спин направлен вверх, тогда число $N_{++}/(\gamma N/2)$ показывает, какая часть его ближайших соседей имеет спин, также направленный вверх. Однако если рассматривать конфигурацию спинов вторых ближайших соседей, третьих ближайших соседей и т. д., то задание подобного числа все меньше и меньше характеризует указанную выше корреляцию. Таким образом, это число является мерой локальной корреляции спинов, откуда и наименование „ближний порядок“. Вместе с тем задание числа N_+/N ничего не говорит о корреляции между ближайшими соседями. Задание этого числа означает только, что во всей решетке в целом конечная часть (N_+/N) всех спинов должна быть направлена вверх. Следовательно, если число N_+/N известно в окрестности данного спина, то порядок, мерой которого является это число, не будет изменяться, на сколь большое расстояние мы бы ни удалялись от данного спина. Отсюда наименование „дальний порядок“.

Определим параметр дальнего порядка L и параметр ближнего порядка σ соотношениями

$$\begin{aligned} \frac{N_+}{N} &\equiv \frac{1}{2}(L+1) \quad (-1 \leq L \leq +1), \\ \frac{N_{++}}{1/2 \gamma N} &\equiv \frac{1}{2}(\sigma+1) \quad (-1 \leq \sigma \leq +1). \end{aligned} \quad (16.24)$$

Из (16.9) следует, что

$$\sum_{\langle ij \rangle} s_i s_j = \frac{1}{2} \gamma N (2\sigma - 2L + 1), \quad (16.25)$$

$$\sum_{i=1}^N s_i = NL.$$

Поэтому среднее по ансамблю от параметра дальнего порядка есть намагниченность системы на одну частицу. Энергия на один спин, согласно (16.1), равна

$$\frac{1}{N} E_I(L, \sigma) = -\frac{1}{2} \epsilon \gamma (2\sigma - 2L + 1) - BL. \quad (16.26)$$

Приближение Брэгга — Вильямса [36] сводится к утверждению, что не существует ближнего порядка кроме того, который определяется дальним порядком. Точнее, приближение состоит в том, что полагают $N_{++}/(1/2\gamma N) \approx (N_+/N)^2$, или

$$\sigma \approx \frac{1}{2} (L + 1)^2 - 1. \quad (16.27)$$

В этом приближении энергия имеет вид

$$\frac{1}{N} E_I(L) \approx -\frac{1}{2} \epsilon \gamma L^2 - BL. \quad (16.28)$$

Эвристическое значение этого приближения очевидно, однако оценка возникающей ошибки затруднительна.

С учетом (16.28) статистическая сумма (16.2) записывается в виде

$$Q_I(B, T) = \sum_{\{s_i\}} e^{\beta N (\frac{1}{2} \epsilon \gamma L^2 + BL)}. \quad (16.29)$$

Сумма здесь распространяется на все наборы $\{s_i\}$, но суммируемое выражение зависит только от L . Поэтому нам надо найти число наборов $\{s_i\}$, соответствующих одному значению L . Согласно (16.24), L определяется числом N_+ . Искомое же нами число есть число способов, которыми можно выбрать N_+ элементов из полного их числа N , а именно $N!/N_+!(N - N_+)!$. Следовательно,

$$Q_I(B, T) = \sum_{L=-1}^{+1} \frac{N!}{\left[\frac{1}{2} N (1 + L)\right]! \left[\frac{1}{2} N (1 - L)\right]!} e^{\beta N (\frac{1}{2} \epsilon \gamma L^2 + BL)}. \quad (16.30)$$

При $N \rightarrow \infty$ логарифм Q_I равен логарифму наибольшего члена суммы. Используя формулу Стирлинга для $N!$, находим

$$\frac{1}{N} \ln Q_I(B, T) = \beta \left(\frac{1}{2} \epsilon \gamma \bar{L}^2 + B \bar{L} \right) - \frac{1 + \bar{L}}{2} \ln \frac{1 + \bar{L}}{2} - \frac{1 - \bar{L}}{2} \ln \frac{1 - \bar{L}}{2}, \quad (16.31)$$

где \bar{L} есть то значение L , при котором суммируемое выражение в (16.30) максимально. Нетрудно видеть, что \bar{L} является корнем уравнения

$$\ln \frac{1+\bar{L}}{1-\bar{L}} = 2\beta B + 2\beta\epsilon\gamma\bar{L}, \quad (16.32)$$

которое можно также записать в виде

$$\bar{L} = \text{th} \left(\frac{B}{kT} + \frac{\gamma\epsilon\bar{L}}{kT} \right). \quad (16.33)$$

Поэтому соотношение (16.31) может также быть переписано в форме

$$\frac{1}{N} A_I(B, T) = -\frac{kT}{N} \ln Q_I(B, T) = \frac{\epsilon\gamma}{2} \bar{L}^2 + \frac{kT}{2} \ln \frac{1-\bar{L}^2}{4}. \quad (16.34)$$

Рассмотрим случай, когда внешнее магнитное поле отсутствует ($B=0$). При этом вместо (16.33) получим уравнение

$$\bar{L} = \text{th} \left(\frac{\gamma\epsilon\bar{L}}{kT} \right), \quad (16.35)$$

которое может быть решено графически, как показано на фиг. 107. Главные особенности решения таковы:

$$\bar{L} = 0 \quad \left(\frac{\gamma\epsilon}{kT} < 1 \right),$$

$$\bar{L} = \begin{cases} L_0 \\ 0 \\ -L_0 \end{cases} \quad \left(\frac{\gamma\epsilon}{kT} > 1 \right).$$

Во втором случае корень $\bar{L}=0$ должен быть отброшен, так как подстановка его в (16.31) показывает, что он соответствует минимуму, а не максимуму. Если $\epsilon > 0$, то существует критическая температура T_c , определяемая равенством

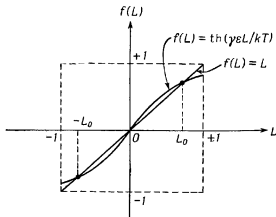
$$kT_c = \gamma\epsilon, \quad (16.36)$$

такая, что

$$\bar{L} = \begin{cases} 0 & (T > T_c), \\ \pm L_0 & (T < T_c), \end{cases} \quad (16.37)$$

где L_0 есть положительный корень уравнения (16.35). Поскольку \bar{L} есть намагниченность на одну частицу, отсюда непосредственно следует, что при $T < T_c$ система является ферромагнетиком, в то время как при $T > T_c$ намагниченность равна нулю. Температура T_c есть температура Кюри системы. Вырождение $\bar{L} = \pm L_0$ возникает из-за того, что в отсутствие внешнего магнитного поля направления „вверх“

и „вниз“ физически неразличимы. Это вырождение не влияет на свободную энергию, которая является четной функцией \bar{L} .



Фиг. 107. Графическое решение уравнения (16.35).

В общем случае L_0 можно найти только в результате численных расчетов, но вблизи $T = 0$ и вблизи $T = T_c$ справедливы приближенные выражения

$$L_0 \approx 1 - 2e^{-2T_c/T} \quad \left(\frac{T_c}{T} \ll 1 \right), \quad (16.38)$$

$$L_0 \approx \sqrt{3 \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)} \quad \left(0 < 1 - \frac{T}{T_c} \ll 1 \right).$$

График функции L_0 показан на фиг. 108.

Ниже выписаны соответствующие термодинамические функции:

$$\frac{1}{N} A_f(0, T) = \begin{cases} 0 & (T > T_c), \\ \frac{\gamma \epsilon}{2} L_0^2 + \frac{kT}{2} \ln \frac{1 - L_0^2}{4} & (T < T_c), \end{cases} \quad (16.39)$$

$$\frac{1}{N} M_f(0, T) = \begin{cases} 0 & (T > T_c), \\ L_0 & (T < T_c), \end{cases} \quad (16.40)$$

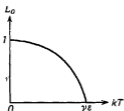
$$\frac{1}{N} U_f(0, T) = \begin{cases} 0 & (T > T_c), \\ -\frac{\epsilon \gamma}{2} L_0^2 & (T < T_c), \end{cases} \quad (16.41)$$

$$\frac{1}{Nk} C_f(0, T) = \begin{cases} 0 & (T > T_c), \\ -\frac{\epsilon \gamma}{2} \frac{dL_0^2}{dT} & (T < T_c). \end{cases} \quad (16.42)$$

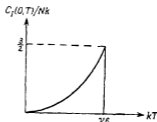
Используя (16.38), получаем

$$\frac{1}{Nk} C_I(0, T_c) = \frac{3}{2}. \quad (16.43)$$

График функции C_I представлен на фиг. 109. Выше критической температуры удельная теплоемкость равна нулю. Это обусловлено тем, что в этой области в рассматриваемом приближении корреляции как в дальнем, так и в ближнем порядке исчезают.



Фиг. 108. Спонтанная намагниченность в приближении Брэгга — Вильямса.



Фиг. 109. Удельная теплоемкость в приближении Брэгга — Вильямса.

Обратимся теперь к решеточному газу. Уравнение состояния решеточного газа в приближении Брэгга — Вильямса может быть непосредственно получено с помощью таблицы, приведенной в § 2:

$$P_G = B - \frac{\epsilon_0 \bar{y}}{8} (1 + \bar{L}^2) - \frac{kT}{2} \ln \left(\frac{1 - \bar{L}^2}{4} \right), \quad (16.44)$$

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{2} (1 + \bar{L});$$

здесь B — свободный параметр, связанный с активностью z соотношением

$$B = \frac{\epsilon_0 \bar{y}}{4} - \frac{kT}{2} \ln z, \quad (16.45)$$

а \bar{L} есть функция B и T , которую можно найти, решая уравнение (16.33). Чтобы получить P_G как функцию T и v , необходимо исключить B из (16.44). Явное решение для модели Изинга в отсутствие внешнего поля ($B=0$) соответствует только ограниченной области на $P-v$ -диаграмме.

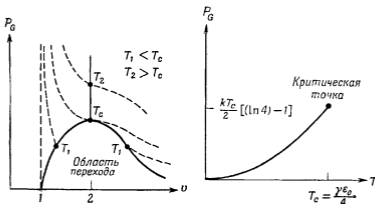
Для $B=0$ имеем

$$\bar{L} = \begin{cases} 0 & (T > T_c), \\ \pm L_0 & (T < T_c), \end{cases} \quad (16.46)$$

где $T_c = \gamma \epsilon_0 / 4$, а величина L_0 , зависящая только от температуры представляет собой отличный от нуля корень уравнения

$$L_0 = \text{th} \left(\frac{T_c}{T} L_0 \right). \quad (16.47)$$

Если $L_0 \neq 0$ является решением этого уравнения, то решением является также и $-L_0$. Таким образом, задание температуры определяет два



Фиг. 110. Уравнения состояния решеточного газа в приближении Брэгга — Вильямса.

значения v , но только одно значение P_G (поскольку P_G является четной функцией L_0). Не вдаваясь в подробности, представим результаты на $P-v$ -диаграмме фиг. 110. Сплошная кривая соответствует тем точкам на поверхности уравнения состояния, для которых $B=0$. Через T_1 обозначены две точки, лежащие на одной изотерме, для которой $T_1 < T_c$, а точка T_2 лежит на изотерме, для которой $T_2 > T_c$. Следовательно, при $B=0$ можно получить только по две точки на каждой изотерме для $T < T_c$ и по одной точке на изотермах для $T > T_c$. Чтобы найти полную изотерму, необходимо рассмотреть случай $B \neq 0$. При этом получаются изотермы, изображенные штриховыми кривыми. В приближении Брэгга — Вильямса область перехода оказывается пустой¹⁾. Это показывает, что приближение Брэгга — Вильямса не является удовлетворительным. Однако и в рамках этого приближения можно видеть, что решеточный газ претерпевает фазовый переход первого рода и что T_c является критической температу-

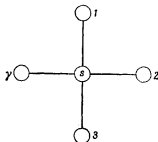
¹⁾ Ср. фиг. 58.

рой. Отметим, что $v = 1$ есть наименьший возможный удельный объем, так как объем элементарной ячейки решетки принят равным единице. Вид области перехода показан на P — T -диаграмме на фиг. 110.

§ 4. ПРИБЛИЖЕНИЕ БЕТЕ — ПАЙЕРЛСА

Приближение Бете — Пауэрлса представляет собой усовершенствование приближения Брэгга — Вильямса; в этом приближении более точно учитывается специфика ближнего порядка.

В приближении Брэгга — Вильямса принимается, что $N_{++}/N = \gamma N = (N_+/N)^2$, т. е. не учитывается возможность локальных корреляций между спинами. В приближении Бете — Пауэрлса это соотношение



Фиг. 111. Подрешетка, которая рассматривается в приближении Бете — Пауэрлса.

заменяется другим, более соответствующим истинному положению вещей. Рассмотрим теперь в общих чертах этот метод. Попытаемся найти более строгое соотношение между N_{++} и N_+ , фиксируя свое внимание не на всей решетке в целом, а только на подрешетке, образованной некоторым узлом решетки и γ его ближайшими соседями. Мысленно представим себе эту подрешетку как „погруженную“ в среду, образованную всей остальной решеткой, совершенно так же, как малый элементарный объем жидкости считается „погруженным“ в среду, образованную всей остальной жидкостью. Предполагается, что влияние среды на подрешетку описывается одним параметром, сходным с активностью в жидкости. Соотношение между N_{++} и N_+ для рассматриваемой подрешетки получается на основе эвристических соображений. В дальнейшем предполагается, что аналогичное соотношение справедливо для всей решетки.

Обсудим только случай $B = 0$. Для начала рассматриваем подрешетку, образованную некоторым узлом решетки со спиновым состоянием s и его γ ближайшими соседями, как показано на фиг. 111. Пусть $P(s, n)$ есть вероятность того, что n ближайших соседей узла

имеют спины, направленные вверх, когда сам узел находится в спиновом состоянии s . Если $s = +1$, то $P(s, n)$ соответствует такой конфигурации подрешетки, в которой имеется n пар $(++)$ и $\gamma - n$ пар $(+-)$. Если $s = -1$, то $P(s, n)$ соответствует конфигурации, в которой имеется n пар $(+-)$ и $n - \gamma$ пар $(--)$. При данном n имеется $\binom{\gamma}{n}$ способов приписать γ соседям n спинов заданного направления. Таким образом, предполагается, что

$$P(+1, n) = \frac{1}{q} \binom{\gamma}{n} e^{\beta s (2n - \gamma)} z^n, \quad (16.48)$$

$$P(-1, n) = \frac{1}{q} \binom{\gamma}{n} e^{\beta s (\gamma - 2n)} z^n, \quad (16.49)$$

где q есть нормирующий множитель, а z вводится для учета влияния среды, которой является остальная часть решетки. Ввиду сходства между z и активностью этот метод известен также под названием *квазихимического* метода. Для определения q требуем, чтобы

$$\sum_{n=0}^{\gamma} [P(+1, n) + P(-1, n)] = 1. \quad (16.50)$$

Отсюда получаем

$$\begin{aligned} q &= \sum_{n=0}^{\gamma} \binom{\gamma}{n} [(ze^{2\beta e})^n e^{-\beta e \gamma} + (ze^{-2\beta e})^n e^{\beta e \gamma}] = \\ &= (e^{\beta e} + ze^{-\beta e})^{\gamma} + (ze^{\beta e} + e^{-\beta e})^{\gamma}. \end{aligned} \quad (16.51)$$

В соответствии со смыслом величины $P(+1, n)$ мы можем написать равенства

$$\frac{1+L}{2} \equiv \frac{N_+}{N} = \sum_{n=0}^{\gamma} P(+1, n) = \frac{1}{q} (e^{\beta e} + ze^{-\beta e})^{\gamma}, \quad (16.52)$$

$$\frac{1+\sigma}{2} \equiv \frac{N_{++}}{1/\gamma N} = \frac{1}{\gamma} \sum_{n=0}^{\gamma} n P(+1, n) = \frac{z}{q} e^{\beta e} (e^{-\beta e} + ze^{\beta e})^{\gamma-1}. \quad (16.53)$$

Эти соотношения выражают L и σ через одну переменную z . Поскольку энергия решетки зависит от L и σ , то, предполагая, что соотношения (16.52) и (16.53) справедливы по всей решетке, получаем выражение для энергии в зависимости от одного параметра z . Найденное выражение для энергии можно использовать затем для вычисления статистической суммы. Это завершает расчет по методу Бете — Пафферла.

Вычисление статистической суммы не является необходимым, так как для получения намагниченности можно воспользоваться другим

более простым способом. Если величины, определяемые соотношениями (16.48) и (16.49), интерпретировать как вероятности, то отсюда следует, что

$\sum_{n=0}^Y P(+1, n)$ есть вероятность найти в узле спин, направленный вверх;

$\frac{1}{Y} \sum_{n=0}^Y n [P(+1, n) + P(-1, n)]$ есть вероятность найти среди соседей спин, направленный вверх.

Поскольку эти вероятности ничем более не обусловлены, они должны быть равны между собой; только в этом случае все наши рассуждения будут самосогласованными. Поэтому требуем, чтобы

$$\sum_{n=0}^Y P(+1, n) = \frac{1}{Y} \sum_{n=0}^Y n [P(+1, n) + P(-1, n)]. \quad (16.54)$$

Это условие определяет z . Используя (16.48) и (16.49), находим

$$\begin{aligned} (e^{-\beta\epsilon} + ze^{\beta\epsilon})^Y &= \frac{z}{Y} \frac{\partial}{\partial z} [(e^{-\beta\epsilon} + ze^{\beta\epsilon})^Y + (e^{\beta\epsilon} + ze^{-\beta\epsilon})^Y] = \\ &= z [(e^{-\beta\epsilon} + ze^{\beta\epsilon})^{Y-1} e^{\beta\epsilon} + (e^{\beta\epsilon} + ze^{-\beta\epsilon})^{Y-1} e^{-\beta\epsilon}], \end{aligned}$$

или

$$z = \left(\frac{1 + ze^{2\beta\epsilon}}{z + e^{2\beta\epsilon}} \right)^{Y-1}. \quad (16.55)$$

Решая это уравнение для z , можно получить \bar{L} и $\bar{\sigma}$ из (16.52) и (16.53):

$$\bar{L} = \frac{z^x - 1}{z^x + 1}, \quad x \equiv \frac{Y}{Y-1}, \quad (16.56)$$

$$\bar{\sigma} = \frac{2z^2}{(1 + ze^{-2\beta\epsilon})(1 + z^x)} - 1, \quad x \equiv \frac{Y}{Y-1}. \quad (16.57)$$

Внутренняя энергия решетки Изинга в отсутствие магнитного поля дается выражением

$$\frac{1}{N} U_I(0, T) = -\frac{1}{2} \epsilon Y (2\bar{\sigma} - 2\bar{L} + 1). \quad (16.58)$$

Остается только решить уравнение (16.55).

Заметим, что

- а) $z = 1$ всегда является решением уравнения (16.55);
- б) если z есть решение уравнения (16.55), то $1/z$ также является решением;

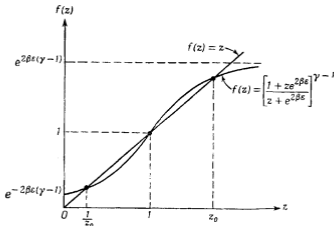
в) замена z на $1/z$ ведет к замене \bar{L} на $-\bar{L}$;

г) $z = 1$ соответствует $\bar{L} = 0$; $z = \infty$ соответствует $\bar{L} = 1$.

Решение уравнения (16.55) может быть получено графически, как показано на фиг. 112. Наклон графика правой части (16.55) при $z = 1$ равен

$$c = \frac{(\gamma - 1)(e^{4\beta\epsilon} - 1)}{(1 + e^{2\beta\epsilon})^2}. \quad (16.59)$$

Следовательно, при $c < 1$ имеется только одно решение $z = 1$. При $c > 1$ существуют три решения: $z = 1$, z_0 , $1/z_0$, из которых $z = 1$ отбрасывается, как и в случае решения в приближении



Фиг. 112. Графическое решение уравнения (16.55).

Брэгга — Вильямса. Решение $1/z_0$ не дает ничего нового, так как оно соответствует простой замене всех спинов, направленных вверх, на спины, направленные вниз. Оно также не будет рассматриваться.

Определим критическую температуру T_c уравнением

$$\frac{(\gamma - 1)e^{4\epsilon/kT_c}}{(1 + e^{2\epsilon/kT_c})^2} = 1, \quad (16.60)$$

откуда вытекает явное выражение

$$kT_c = \frac{2\epsilon}{\ln [\gamma/(\gamma - 2)]}. \quad (16.61)$$

Для $T > T_c$ имеем

$$\begin{aligned} z &= 1, \\ \bar{L} &= 0, \\ \bar{\sigma} &= \frac{1}{2(1 + e^{-2\beta\epsilon})}. \end{aligned} \quad (16.62)$$

Для $T < T_c$ получаем

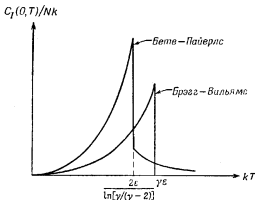
$$\begin{aligned} z &> 1, \\ \bar{L} &> 0. \end{aligned} \quad (16.63)$$

В этом случае имеется спонтанная намагниченность. Из термодинамических функций рассмотрим только удельную теплоемкость, которая, как можно показать, имеет вид

$$\frac{C_I(0, T)}{Nk} = \frac{1}{Nk} \frac{d}{dT} U_I(0, T) = -\frac{\epsilon\gamma}{Nk} \left(\frac{d\bar{\sigma}}{dT} - \frac{d\bar{L}}{dT} \right) \quad (16.64)$$

и в отличие от результата приближения Брегга — Вильямса не обращается в нуль при $T > T_c$:

$$\frac{C_I(0, T)}{Nk} = \frac{2\gamma\epsilon^2}{(kT)^2} \frac{e^{2\epsilon/kT}}{(1 + e^{2\epsilon/kT})^2} \quad (T > T_c). \quad (16.65)$$



Фиг. 113. Удельная теплоемкость в приближениях Бете — Пайерлса и Брегга — Вильямса.

В результате более детальных вычислений получаем график, представленный на фиг. 113. Для сравнения на графике показана также кривая, полученная в приближении Брегга — Вильямса.

§ 5. ОДНОМЕРНАЯ МОДЕЛЬ ИЗИНГА

В одномерной модели Изинга рассматривается цепочка из N спинов, причем каждый спин взаимодействует только со своими двумя ближайшими соседями и с внешним магнитным полем. Энергия

конфигурации $\{s_1, s_2, \dots, s_N\}$ равна

$$E_I = -\varepsilon \sum_{k=1}^N s_k s_{k+1} - B \sum_{k=1}^N s_k. \quad (16.66)$$

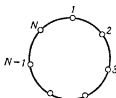
Накладываем граничные условия периодичности

$$s_{N+1} \equiv s_1; \quad (16.67)$$

в этом случае топологически наша цепочка представляет собой окружность, как показано на фиг. 114. Статистическая сумма есть

$$Q_I(B, T) = \sum_{s_1} \sum_{s_2} \dots \sum_{s_N} \exp \left[\beta \sum_{k=1}^N (\varepsilon s_k s_{k+1} + B s_k) \right], \quad (16.68)$$

где каждая переменная s_k независимо принимает значения ± 1 .



Фиг. 114. Топология одномерной решетки Изинга.

Статистическая сумма может быть представлена в матричном виде¹⁾. Запишем

$$Q_I(B, T) = \sum_{s_1} \sum_{s_2} \dots \sum_{s_N} \exp \left\{ \beta \sum_{k=1}^N \left[\varepsilon s_k s_{k+1} + \frac{1}{2} B (s_k + s_{k+1}) \right] \right\}, \quad (16.69)$$

что эквивалентно (16.68) в силу (16.67). Определим двухрядную матрицу P ее матричными элементами

$$\langle s | P | s' \rangle = e^{\beta [\varepsilon s s' + \frac{1}{2} B (s + s')]}, \quad (16.70)$$

где s и s' могут независимо друг от друга принимать значения ± 1 . Выпишем все матричные элементы этой матрицы:

$$\begin{aligned} \langle +1 | P | +1 \rangle &= e^{\beta (\varepsilon + B)}, \\ \langle -1 | P | -1 \rangle &= e^{\beta (\varepsilon - B)}, \\ \langle +1 | P | -1 \rangle &= \langle -1 | P | +1 \rangle = e^{-\beta \varepsilon}. \end{aligned} \quad (16.71)$$

¹⁾ Матричная формулировка модели Изинга в общем случае принадлежит Крамерсу и Ванье [37].

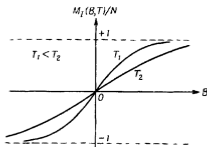
Следовательно, матрица \mathbf{P} записывается в виде

$$\mathbf{P} = \begin{bmatrix} e^{\beta(\varepsilon+B)} & e^{-\beta\varepsilon} \\ e^{-\beta\varepsilon} & e^{\beta(\varepsilon-B)} \end{bmatrix}. \quad (16.72)$$

На основе этих определений можно переписать (16.69) в форме

$$\begin{aligned} Q_I(B, T) &= \sum_{s_1} \sum_{s_2} \dots \sum_{s_N} \langle s_1 | \mathbf{P} | s_2 \rangle \langle s_2 | \mathbf{P} | s_3 \rangle \dots \langle s_N | \mathbf{P} | s_1 \rangle = \\ &= \sum_{s_1} \langle s_1 | \mathbf{P}^N | s_1 \rangle = \text{Sp } \mathbf{P}^N = \lambda_+^N + \lambda_-^N, \end{aligned} \quad (16.73)$$

где λ_+ и λ_- — два собственных значения матрицы \mathbf{P} , причем $\lambda_+ \geq \lambda_-$. Тот факт, что Q_I есть шпур N -й степени матрицы, является следствием граничных условий периодичности (16.67).



Фиг. 115. Намагниченность в одномерной решетке Изинга.
Спонтанная намагниченность отсутствует.

Путем простых вычислений получаем следующие выражения для собственных значений λ_{\pm} :

$$\lambda_{\pm} = e^{\beta\varepsilon} \left[\text{ch}(\beta B) \pm \sqrt{\text{ch}^2(\beta B) - 2e^{-2\beta\varepsilon} \text{sh}^2(2\beta\varepsilon)} \right]. \quad (16.74)$$

Таким образом, $\lambda_+ > \lambda_-$ для всех B . При $N \rightarrow \infty$ существенно только наибольшее из собственных значений λ_+ , так как

$$\frac{1}{N} \ln Q_I(B, T) = \ln \lambda_+ + \ln \left[1 + \left(\frac{\lambda_-}{\lambda_+} \right)^N \right] \rightarrow \ln \lambda_+ \quad \text{при } N \rightarrow \infty. \quad (16.75)$$

Свободная энергия Гельмгольца на один спин дается выражением

$$\frac{1}{N} A_I(B, T) = -\varepsilon - kT \ln \left[\text{ch}(\beta B) + \sqrt{\text{ch}^2(\beta B) - 2e^{-2\beta\varepsilon} \text{sh}^2(2\beta\varepsilon)} \right]. \quad (16.76)$$

Намагниченность на спин есть

$$\frac{1}{N} M_I(B, T) = \frac{\text{sh}(\beta B)}{\text{ch}(\beta B) + \sqrt{\text{ch}^2(\beta B) - 2e^{-2\beta\epsilon} \text{sh}(2\beta\epsilon)}}. \quad (16.77)$$

Кривые зависимости величины $N^{-1} M_I$ от B для различных температур приведены на фиг. 115.

Для всех $T > 0$

$$\frac{1}{N} M_I(0, T) = 0. \quad (16.78)$$

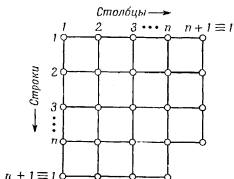
Следовательно, одномерная решетка Изинга никогда не обнаруживает ферромагнетизма. Причина этого состоит в том, что при любой температуре средняя конфигурация определяется двумя противоположными и конкурирующими тенденциями: тенденцией к полной упорядоченности спинов, когда энергия минимальна, и тенденцией к случайному их распределению, когда энтропия максимальна. (В целом обе эти тенденции ведут к минимизации свободной энергии $A = U - TS$.) В одномерной модели тенденция к упорядочению оказывается более слабой вследствие недостаточного числа ближайших соседей.

РЕШЕНИЕ ОНСАГЕРА

§ 1. ПОСТРОЕНИЕ ДВУМЕРНОЙ МОДЕЛИ ИЗИНГА

Матричная формулировка

В качестве предварительного шага к получению точного решения для двумерной модели Изинга сформулируем модель в матричном виде. Рассмотрим квадратную решетку из $N = n^2$ спинов, состоящую из n строк и n столбцов, как показано на фиг. 116. Представим



Фиг. 116. Двумерная решетка Изинга.

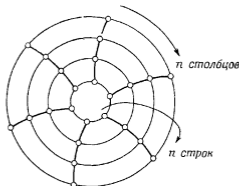
себе, что решетка увеличивается на одну строку и один столбец, причем так, что конфигурации $(n + 1)$ -й строки и $(n + 1)$ -го столбца тождественны соответственно конфигурациям первой строки и первого столбца. Такое граничное условие придает рассматриваемой решетке топологические свойства тора, как это представлено на фиг. 117. Пусть μ_α ($\alpha = 1, \dots, n$) обозначает совокупность всех спиновых координат α -й строки:

$$\mu_\alpha \equiv \{s_1, s_2, \dots, s_n\}_{\alpha\text{-я строка}} \quad (17.1)$$

Торидальное граничное условие выражается равенством

$$\mu_{n+1} \equiv \mu_1 \quad (17.2)$$

Конфигурация всей решетки в целом характеризуется тогда набором $\{\mu_1, \dots, \mu_n\}$. По предположению, α -я строка взаимодействует только с $(\alpha - 1)$ -й строкой и $(\alpha + 1)$ -й строкой. Пусть $E(\mu_\alpha, \mu_{\alpha+1})$ есть энергия взаимодействия между α -й строкой и $(\alpha + 1)$ -й строкой. Пусть, далее, $E(\mu_\alpha)$ представляет энергию взаимодействия спинов



Фиг. 117. Топология двумерной решетки Изинга.

внутри α -й строки плюс энергия взаимодействия этих спинов с внешним магнитным полем. Можно написать

$$E(\mu, \mu') = -\epsilon \sum_{k=1}^n s_k s'_k, \quad (17.3)$$

$$E(\mu) = -\epsilon \sum_{k=1}^n s_k s_{k+1} - B \sum_{k=1}^n s_k,$$

где μ и μ' соответственно обозначают совокупности спиновых координат двух соседних строк:

$$\begin{aligned} \mu &\equiv \{s_1, \dots, s_n\}, \\ \mu' &\equiv \{s'_1, \dots, s'_n\}. \end{aligned} \quad (17.4)$$

Тороидальное граничное условие означает, что в каждой строке

$$s_{n+1} \equiv s_1. \quad (17.5)$$

Полная энергия решетки для конфигурации $\{\mu_1, \dots, \mu_n\}$ дается выражением

$$E_I \{\mu_1, \dots, \mu_n\} = \sum_{\alpha=1}^n [E(\mu_\alpha, \mu_{\alpha+1}) + E(\mu_\alpha)]. \quad (17.6)$$

Статистическая сумма имеет вид

$$Q_I(B, T) = \sum_{\mu_1} \dots \sum_{\mu_n} \exp \left\{ -\beta \sum_{a=1}^n [E(\mu_a, \mu_{a+1}) + E(\mu_a)] \right\}. \quad (17.7)$$

Пусть 2^n -мерная квадратная матрица \mathbf{P}^1) определена своими матричными элементами

$$\langle \mu | \mathbf{P} | \mu' \rangle \equiv e^{-\beta [E(\mu, \mu') + E(\mu)]}. \quad (17.8)$$

Тогда

$$\begin{aligned} Q_I(B, T) &= \sum_{\mu_1} \dots \sum_{\mu_n} \langle \mu_1 | \mathbf{P} | \mu_2 \rangle \langle \mu_2 | \mathbf{P} | \mu_3 \rangle \dots \langle \mu_n | \mathbf{P} | \mu_1 \rangle = \\ &= \sum_{\mu_1} \langle \mu_1 | \mathbf{P}^n | \mu_1 \rangle = \text{Sp } \mathbf{P}^n. \end{aligned} \quad (17.9)$$

Поскольку шпур матрицы не зависит от представления матрицы, шпур, входящий в (17.9)²⁾, может быть вычислен в представлении, в котором матрица \mathbf{P} имеет диагональную форму:

$$\mathbf{P} = \begin{bmatrix} \lambda_1 & & & & \\ & \lambda_2 & & & \\ & & \ddots & & \\ & & & \ddots & \\ & & & & \lambda_{2^n} \end{bmatrix}. \quad (17.10)$$

где $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_{2^n}$ представляют собой 2^n собственных значений матрицы \mathbf{P} . Матрица \mathbf{P}^n также является при этом диагональной с диагональными матричными элементами $(\lambda_1)^n, (\lambda_2)^n, \dots, (\lambda_{2^n})^n$. Следовательно,

$$Q_I(B, T) = \sum_{a=1}^{2^n} (\lambda_a)^n. \quad (17.11)$$

Учитывая (17.8), можно ожидать, что собственные значения матрицы \mathbf{P} в общем случае будут иметь порядок e^n , где n — большое число, так как и $E(\mu, \mu')$, и $E(\mu)$ имеют порядок величины n . Если $\lambda_{\text{макс}}$

¹⁾ Далее все 2^n -мерные квадратные матрицы обозначаются буквами типа \mathbf{P}, \mathbf{V} и т. п.

²⁾ Тот факт, что Q_I представляется шпуром матрицы, связан с условием (17.2) независимо от выполнения условия (17.5). Другими словами, чтобы статистическая сумма Q_I выражалась как шпур некоторой матрицы, достаточно только свернуть двумерную решетку в цилиндр. Условие (17.5), превращающее цилиндр в тор, служит для упрощения диагонализации \mathbf{P} .

есть наибольшее собственное значение матрицы \mathbf{P} , то следует ожидать, что

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \ln \lambda_{\max} \text{ равен конечному числу.} \quad (17.12)$$

Если это условие выполнено и если все собственные значения λ_n положительны, тогда

$$(\lambda_{\max})^n \leq Q_f \leq 2^n (\lambda_{\max})^n,$$

или

$$\frac{1}{n} \ln \lambda_{\max} \leq \frac{1}{n^2} \ln Q_f \leq \frac{1}{n} \ln \lambda_{\max} + \frac{1}{n} \ln 2. \quad (17.13)$$

Следовательно,

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln Q_f = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \ln \lambda_{\max}, \quad (17.14)$$

где $N = n^2$. В дальнейшем мы увидим, что утверждение (17.12) справедливо и что все собственные значения λ_n положительны. Таким образом, достаточно найти наибольшее собственное значение матрицы \mathbf{P} . Оставшуюся часть параграфа мы посвятим рассмотрению явного представления матрицы \mathbf{P} .

Матрица \mathbf{P}

Из (17.8) и (17.3) можно получить матричные элементы \mathbf{P} в виде

$$\langle s_1, \dots, s_n | \mathbf{P} | s'_1, \dots, s'_n \rangle = \prod_{k=1}^n e^{\beta B s_k} e^{\beta \varepsilon s_k s_{k+1}} e^{\beta \varepsilon s_k s'_k}. \quad (17.15)$$

Определим три 2^n -мерные матрицы \mathbf{V}_1 , \mathbf{V}_2 и \mathbf{V}_3 их матричными элементами:

$$\langle s_1, \dots, s_n | \mathbf{V}_1 | s'_1, \dots, s'_n \rangle = \prod_{k=1}^n e^{\beta \varepsilon s_k s'_k}, \quad (17.16)$$

$$\langle s_1, \dots, s_n | \mathbf{V}_2 | s'_1, \dots, s'_n \rangle = \delta_{s_1 s'_1} \dots \delta_{s_n s'_n} \prod_{k=1}^n e^{\beta \varepsilon s_k s_{k+1}}, \quad (17.17)$$

$$\langle s_1, \dots, s_n | \mathbf{V}_3 | s'_1, \dots, s'_n \rangle = \delta_{s_1 s'_1} \dots \delta_{s_n s'_n} \prod_{k=1}^n e^{\beta B s_k}, \quad (17.18)$$

где $\delta_{ss'}$ — символ Кронекера. Таким образом, в данном представлении матрицы \mathbf{V}_2 и \mathbf{V}_3 являются диагональными. Нетрудно проверить, что

$$\mathbf{P} = \mathbf{V}_3 \mathbf{V}_2 \mathbf{V}_1 \quad (17.19)$$

при обычном определении произведения матриц, именно

$$\begin{aligned} \langle s_1, \dots, s_n | \mathbf{P} | s'_1, \dots, s'_n \rangle &= \\ &= \sum_{s'_1, \dots, s'_n} \sum_{s''_1, \dots, s''_n} \langle s_1, \dots, s_n | \mathbf{V}_3 | s'_1, \dots, s'_n \rangle \times \\ &\times \langle s'_1, \dots, s'_n | \mathbf{V}_2 | s''_1, \dots, s''_n \rangle \langle s''_1, \dots, s''_n | \mathbf{V}_1 | s'_1, \dots, s'_n \rangle. \end{aligned}$$

Прямое произведение матриц

Прежде чем ввести подходящее для нас представление матриц \mathbf{V}_3 , \mathbf{V}_2 и \mathbf{V}_1 , определим понятие прямого произведения матриц. Пусть A и B суть две m -мерные матрицы, матричные элементы которых мы обозначим символами $\langle i | A | j \rangle$ и $\langle i | B | j \rangle$, где i и j независимо друг от друга принимают значения $1, 2, \dots, m$. Тогда прямым произведением матриц A и B называется m^2 -мерная матрица с матричными элементами

$$\langle i' | A \times B | j' j' \rangle \equiv \langle i' | A | j \rangle \langle i' | B | j' \rangle. \quad (17.20)$$

Это определение можно непосредственно распространить на случай прямого произведения $A \times B \times \dots \times C$ любого числа m -мерных матриц A, B, \dots, C :

$$\begin{aligned} \langle i' \dots i'' | A \times B \times \dots \times C | j' j' \dots j'' \rangle &\equiv \\ &\equiv \langle i' | A | j \rangle \langle i' | B | j' \rangle \dots \langle i'' | C | j'' \rangle. \end{aligned} \quad (17.21)$$

Если AB есть обычное произведение матриц A и B , то

$$(A \times B)(C \times D) = (AC) \times (BD). \quad (17.22)$$

Чтобы доказать это, рассмотрим матричные элементы левой части матричного равенства

$$\begin{aligned} \langle i' | (A \times B)(C \times D) | j' j' \rangle &= \sum_{kk'} \langle i' | A \times B | k k' \rangle \langle k k' | C \times D | j' j' \rangle = \\ &= \sum_k \langle i' | A | k \rangle \langle k | C | j \rangle \cdot \sum_{k'} \langle i' | B | k' \rangle \langle k' | D | j' \rangle = \\ &= \langle i' | AC | j \rangle \langle i' | BD | j' \rangle = \langle i' | (AC) \times (BD) | j' j' \rangle. \end{aligned}$$

Аналогичным образом можно доказать более общее по сравнению с (17.22) соотношение

$$(A \times B \times \dots \times C)(D \times E \times \dots \times F) = (AD) \times (BE) \times \dots \times (CF). \quad (17.23)$$

Спиновые матрицы

Введем теперь специальные матрицы, удобные для представления матриц V_1 , V_2 и V_3 . Обозначим известные 2-мерные спиновые матрицы Паули буквами X , Y и Z :

$$X \equiv \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad Y \equiv \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad Z \equiv \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (17.24)$$

Нетрудно проверить следующие их свойства:

$$\begin{aligned} X^2 &= 1, & Y^2 &= 1, & Z^2 &= 1, \\ XY + YX &= 0, & YZ + ZY &= 0, & ZX + XZ &= 0, \\ XY &= iZ, & YZ &= iX, & ZX &= iY. \end{aligned} \quad (17.25)$$

Определим три набора 2^n -мерных матриц X_α , Y_α , Z_α ($\alpha = 1, \dots, n$) следующими равенствами¹⁾:

$$\begin{aligned} X_\alpha &\equiv 1 \times 1 \times \dots \times X \times \dots \times 1 \quad (n \text{ сомножителей}), \\ Y_\alpha &\equiv 1 \times 1 \times \dots \times Y \times \dots \times 1 \quad (n \text{ сомножителей}), \\ Z_\alpha &\equiv 1 \times 1 \times \dots \times Z \times \dots \times 1 \quad (n \text{ сомножителей}), \end{aligned} \quad (17.26)$$

↑
 α -й сомножитель.

Нетрудно убедиться, что для $\alpha \neq \beta$

$$\begin{aligned} [X_\alpha, X_\beta] &= [Y_\alpha, Y_\beta] = [Z_\alpha, Z_\beta] = 0, \\ [X_\alpha, Y_\beta] &= [X_\alpha, Z_\beta] = [Y_\alpha, Z_\beta] = 0. \end{aligned} \quad (17.27)$$

Для каждого данного α матрицы X_α , Y_α , Z_α формально удовлетворяют всем соотношениям (17.25).

Для любой матрицы X , квадрат которой равен единичной матрице, справедливо тождество

$$e^{\theta X} = \text{ch } \theta + X \text{ sh } \theta, \quad (17.28)$$

где θ — некоторое число. Доказательство состоит в следующем. Поскольку $X^n = 1$ при четном n и $X^n = X$ при нечетном n ,

$$e^{\theta X} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\theta^n}{n!} X^n = \sum_{n \text{ четн}} \frac{\theta^n}{n!} + X \sum_{n \text{ нечетн}} \frac{\theta^n}{n!} = \text{ch } \theta + X \text{ sh } \theta.$$

В частности, (17.28) выполняется порознь для X , Y , Z и X_α , Y_α , Z_α ($\alpha = 1, 2, \dots, n$).

¹⁾ Матрицы X_α , Y_α , Z_α известны в квантовой механике. Например, спиновые матрицы некоторого α -го электрона в системе n нерелятивистских электронов как раз суть X_α , Y_α и Z_α .

Матрицы V_1 , V_2 и V_3

Формула (17.16) показывает, что V_1' есть прямое произведение n тождественных 2-мерных матриц

$$V_1' = a \times a \times \dots \times a, \quad (17.29)$$

где

$$\langle s | a | s' \rangle = e^{\beta \epsilon s s'}, \quad (17.30)$$

Следовательно,

$$a = \begin{bmatrix} e^{\beta \epsilon} & e^{-\beta \epsilon} \\ e^{-\beta \epsilon} & e^{\beta \epsilon} \end{bmatrix} = e^{\beta \epsilon} + e^{-\beta \epsilon} X. \quad (17.31)$$

Используя (17.28), получаем

$$a = \sqrt{2 \operatorname{sh}(2\beta \epsilon)} e^{\theta X}, \quad (17.32)$$

где

$$\operatorname{th} \theta \equiv e^{-2\beta \epsilon}. \quad (17.33)$$

Поэтому

$$V_1' = [2 \operatorname{sh}(2\beta \epsilon)]^{n/2} e^{\theta X} \times e^{\theta X} \times \dots \times e^{\theta X}. \quad (17.34)$$

Непосредственным вычислением матричных элементов можно убедиться в справедливости следующего тождества:

$$e^{\theta X} \times e^{\theta X} \times \dots \times e^{\theta X} = e^{\theta X_1} e^{\theta X_2} \dots e^{\theta X_n} = e^{\theta (X_1 + X_2 + \dots + X_n)}. \quad (17.35)$$

Применяя (17.35) к (17.34), находим

$$V_1' = [2 \operatorname{sh}(2\beta \epsilon)]^{n/2} V_1, \quad (17.36)$$

$$V_1 = \prod_{\alpha=1}^n e^{\theta X_{\alpha}}, \quad \operatorname{th} \theta \equiv e^{-2\beta \epsilon}. \quad (17.37)$$

Непосредственное вычисление матричных элементов показывает, что

$$V_2 = \prod_{\alpha=1}^n e^{\beta \epsilon Z_{\alpha} Z_{\alpha+1}}, \quad (17.38)$$

$$V_3 = \prod_{\alpha=1}^n e^{\beta B Z_{\alpha}}, \quad (17.39)$$

причем $Z_{n+1} \equiv Z_1$. Следовательно,

$$P = [2 \operatorname{sh}(2\beta \epsilon)]^{n/2} V_3 V_2 V_1. \quad (17.40)$$

Если $B=0$, то $V_3=1$. Это завершает матричную формулировку двумерной модели Изинга.

§ 2. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОТСТУПЛЕНИЕ

Последующее исследование общего класса матриц имеет прямое отношение к нахождению решения для двумерной модели Изинга в отсутствие магнитного поля ($B=0$).

Пусть $2n$ матриц Γ_μ ($\mu=1, \dots, 2n$) определены как набор матриц, удовлетворяющих следующему соотношению антикоммутации:

$$\Gamma_\mu \Gamma_\nu + \Gamma_\nu \Gamma_\mu = 2\delta_{\mu\nu} \quad (\mu=1, \dots, 2n), \quad (17.41)$$

$$(v=1, \dots, 2n).$$

Приведем без доказательства следующие свойства набора $\{\Gamma_\mu\}^1$:

а. Размерность Γ_μ не может быть меньше 2^n .

б. Если $\{\Gamma_\mu\}$ и $\{\Gamma'_\mu\}$ — два набора матриц, удовлетворяющих соотношению (17.41), тогда существует несингулярная матрица S , такая, что $\Gamma_\mu = S\Gamma'_\mu S^{-1}$. Обратное утверждение, очевидно, тоже справедливо.

в. Всякая 2^n -мерная матрица является линейной комбинацией единичной матрицы, матриц Γ_μ (которые выбраны 2^n -мерными) и всех независимых произведений $\Gamma_\mu \Gamma_\nu, \Gamma_\mu \Gamma_\nu \Gamma_\lambda, \dots$

Для $n=1$ соотношение (17.41) определяет две из 2-мерных спиновых матриц Паули, а третья может быть получена как произведение первых двух. Очевидно, что всякая 2-мерная матрица является линейной комбинацией единичной матрицы и спиновых матриц Паули. При $n=2$ соотношение (17.41) определяет четыре 4-мерные матрицы Дирака γ_μ .

Возможное представление $\{\Gamma_\mu\}$ 2^n -мерными матрицами таково:

$$\begin{aligned} \Gamma_1 &= Z_1, & \Gamma_2 &= Y_1 \\ \Gamma_3 &= X_1 Z_2, & \Gamma_4 &= X_1 Y_2, \\ \Gamma_5 &= X_1 X_2 Z_3, & \Gamma_6 &= X_1 X_2 Y_3, \\ & \dots & & \dots \end{aligned} \quad (17.42)$$

или

$$\begin{aligned} \Gamma_{2\alpha-1} &= X_1 X_2 \dots X_{\alpha-1} Z_\alpha & (\alpha=1, \dots, n), \\ \Gamma_{2\alpha} &= X_1 X_2 \dots X_{\alpha-1} Y_\alpha & (\alpha=1, \dots, n). \end{aligned} \quad (17.43)$$

Столь же удовлетворительное представление получается, если поменять местами X_α и Z_α ($\alpha=1, \dots, n$). Очевидно также, что, исходя из представления (17.43), можно получить и другие удовлетворительные представления произвольной перестановкой индексов у $\Gamma_1, \dots, \Gamma_{2n}$.

¹⁾ Эти общие свойства не являются необходимыми для дальнейшего изложения, так как мы используем конкретное представление. Общее исследование соотношений (17.41) проведено Брауэром и Вейлем [38].

Теперь будет показано, что \mathbf{V}_1 и \mathbf{V}_2 представляют собой матрицы, преобразующие один набор $\{\Gamma_\mu\}$ в другой эквивалентный набор.

Пусть задан определенный набор $\{\Gamma_\mu\}$ и пусть ω есть 2^n -мерная матрица линейного ортогонального преобразования

$$\Gamma'_\mu = \sum_{\nu=1}^{2^n} \omega_{\mu\nu} \Gamma_\nu, \quad (17.44)$$

где $\omega_{\mu\nu}$ суть комплексные числа, удовлетворяющие соотношению

$$\sum_{\mu=1}^{2^n} \omega_{\mu\nu} \omega_{\mu\lambda} = \delta_{\nu\lambda}. \quad (17.45)$$

В матричной форме это соотношение записывается так:

$$\omega^T \omega = 1, \quad (17.46)$$

где ω^T есть матрица, транспонированная по отношению к матрице ω . Если рассматривать Γ_μ как компоненту вектора в 2^n -мерном пространстве, тогда преобразование с матрицей ω представляет собой вращение в этом пространстве:

$$\begin{bmatrix} \Gamma'_1 \\ \Gamma'_2 \\ \dots \\ \Gamma'_{2^n} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \omega_{11} & \omega_{12} & \dots & \omega_{1,2^n} \\ \omega_{21} & \omega_{22} & \dots & \omega_{2,2^n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \omega_{2^n,1} & \omega_{2^n,2} & \dots & \omega_{2^n,2^n} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Gamma_1 \\ \Gamma_2 \\ \dots \\ \Gamma_{2^n} \end{bmatrix}. \quad (17.47)$$

Подстановка (17.44) в (17.41) показывает, что $\{\Gamma'_\mu\}$ также удовлетворяет (17.41) в силу (17.45). Следовательно,

$$\Gamma'_\mu = \mathbf{S}(\omega) \Gamma_\mu \mathbf{S}^{-1}(\omega), \quad (17.48)$$

где $\mathbf{S}(\omega)$ есть несингулярная 2^n -мерная матрица. Существование $\mathbf{S}(\omega)$ будет доказано непосредственным построением такой матрицы. Таким образом, существует соответствие

$$\omega \leftrightarrow \mathbf{S}(\omega), \quad (17.49)$$

которое определяет $\mathbf{S}(\omega)$ как 2^n -мерное матричное представление вращения в 2^n -мерном пространстве. Комбинируя (17.48) и (17.44), получаем

$$\mathbf{S}(\omega) \Gamma_\mu \mathbf{S}^{-1}(\omega) = \sum_{\nu=1}^{2^n} \omega_{\mu\nu} \Gamma_\nu. \quad (17.50)$$

Назовем ω *вращением*, а $\mathbf{S}(\omega)$ — *спинным представителем* вращения ω . Очевидно, что если ω_1 и ω_2 являются вращениями, то $\omega_1 \omega_2$

также является вращением. Кроме того,

$$\mathbf{S}(\omega_1\omega_2) = \mathbf{S}(\omega_1)\mathbf{S}(\omega_2). \quad (17.51)$$

Изучим теперь некоторые частные случаи вращения ω и соответствующие им представители $\mathbf{S}(\omega)$. Рассмотрим вращение в двумерной плоскости в $2n$ -мерном пространстве. Вращение в плоскости $\mu\nu$ на угол θ выражается преобразованием

$$\begin{aligned} \Gamma'_\lambda &= \Gamma_\lambda & (\lambda \neq \mu, \lambda \neq \nu), \\ \Gamma'_\mu &= \Gamma_\mu \cos \theta - \Gamma_\nu \sin \theta & (\mu \neq \nu), \\ \Gamma'_\nu &= \Gamma_\mu \sin \theta + \Gamma_\nu \cos \theta & (\mu \neq \nu), \end{aligned} \quad (17.52)$$

где θ — комплексное число. Матрица вращения, обозначаемая через $\omega(\mu\nu|\theta)$, записывается в явном виде следующим образом:

$$\omega(\mu\nu|\theta) = \begin{array}{c} \begin{array}{cc} \mu\text{-й столбец} & \nu\text{-й столбец} \end{array} \\ \left[\begin{array}{cccc} \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \dots & \cos \theta & \dots & \sin \theta & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \dots & -\sin \theta & \dots & \cos \theta & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \end{array} \right] \begin{array}{l} \mu\text{-я строка} \\ \\ \nu\text{-я строка} \end{array} \end{array} \quad (17.53)$$

Не выписанные явно матричные элементы равны единицам на главной диагонали и нулям во всех остальных местах. Матрица $\omega(\mu\nu|\theta)$ называется *плоским вращением в плоскости $\mu\nu$* . Нетрудно проверить, что

$$\begin{aligned} \omega(\mu\nu|\theta) &= \omega(\nu\mu|-\theta), \\ \omega^T(\mu\nu|\theta)\omega(\mu\nu|\theta) &= 1. \end{aligned} \quad (17.54)$$

Свойства матриц ω и $\mathbf{S}(\omega)$, необходимые нам в дальнейшем при нахождении решения для модели Изинга, выражаются следующими леммами ¹⁾.

Лемма 1. Если $\omega(\mu\nu|\theta) \leftrightarrow \mathbf{S}_{\mu\nu}(\theta)$, то

$$\mathbf{S}_{\mu\nu}(\theta) = e^{(-\theta/2)\Gamma_\mu\Gamma_\nu}. \quad (17.55)$$

¹⁾ Отметим, что при доказательстве этих лемм мы пользуемся только общим свойством (17.41) и представлением (17.42) для $\{\Gamma_\mu\}$.

Доказательство. Поскольку $\Gamma_\mu \Gamma_\nu = -\Gamma_\nu \Gamma_\mu$ при $\mu \neq \nu$, имеем $(\Gamma_\mu \Gamma_\nu)^2 = \Gamma_\mu \Gamma_\nu \Gamma_\mu \Gamma_\nu = -1$. Воспользуемся тождеством, аналогичным (17.28):

$$e^{(-\theta/2) \Gamma_\mu \Gamma_\nu} = \cos \frac{\theta}{2} - \Gamma_\mu \Gamma_\nu \sin \frac{\theta}{2}.$$

Так как $(\Gamma_\mu \Gamma_\nu)(\Gamma_\nu \Gamma_\mu) = (\Gamma_\nu \Gamma_\mu)(\Gamma_\mu \Gamma_\nu) = 1$, имеем

$$e^{(\theta/2) \Gamma_\mu \Gamma_\nu} e^{(-\theta/2) \Gamma_\mu \Gamma_\nu} = e^{(\theta/2) \Gamma_\mu \Gamma_\nu} e^{(\theta/2) \Gamma_\nu \Gamma_\mu} = e^{(\theta/2) (\Gamma_\mu \Gamma_\nu + \Gamma_\nu \Gamma_\mu)} = 1.$$

Поэтому

$$\mathbf{S}_{\mu\nu}^{-1}(\theta) = e^{(\theta/2) \Gamma_\mu \Gamma_\nu}. \quad (17.56)$$

Прямым вычислением получаем

$$\mathbf{S}_{\mu\nu}(\theta) \Gamma_\lambda \mathbf{S}_{\mu\nu}^{-1}(\theta) = \Gamma_\lambda \quad (\lambda \neq \mu, \lambda \neq \nu),$$

$$\mathbf{S}_{\mu\nu}(\theta) \Gamma_\mu \mathbf{S}_{\mu\nu}^{-1}(\theta) = \Gamma_\mu \cos \theta + \Gamma_\nu \sin \theta,$$

$$\mathbf{S}_{\mu\nu}(\theta) \Gamma_\nu \mathbf{S}_{\mu\nu}^{-1}(\theta) = \Gamma_\mu \sin \theta - \Gamma_\nu \cos \theta,$$

что и требовалось доказать.

Лемма 2. Собственными значениями матрицы $\omega(\mu\nu|\theta)$ являются 1 (степень вырождения $2n-2$) и $e^{\pm i\theta}$ (невыврожденные). Собственными значениями матриц $\mathbf{S}_{\mu\nu}(\theta)$ являются $e^{\pm i\theta/2}$ (степень вырождения каждого равна 2^{n-1}).

Доказательство. Первая часть леммы тривиальна. Вторая часть может быть доказана путем выбора специального представления для $\Gamma_\mu \Gamma_\nu$, поскольку собственные значения матрицы $\mathbf{S}_{\mu\nu}(\theta)$ не зависят от представления. В качестве представления Γ_μ и Γ_ν используем (17.43) с переставленными \mathbf{X} и \mathbf{Z} . Поскольку нумерация Γ_μ в (17.43) не является единственной, мы можем выбрать в качестве Γ_μ и Γ_ν любые две матрицы. Выбор оставшихся $2n-2$ матриц не существен для доказательства. Выбираем

$$\Gamma_\mu = \mathbf{Z}_1 \mathbf{X}_2,$$

$$\Gamma_\nu = \mathbf{Z}_1 \mathbf{Y}_2.$$

Тогда

$$\Gamma_\mu \Gamma_\nu = \mathbf{X}_2 \mathbf{Y}_2 = i \mathbf{Z}_2 = 1 \times \begin{pmatrix} i & 0 \\ 0 & -i \end{pmatrix} \times 1 \times \dots \times 1.$$

Поэтому

$$\mathbf{S}_{\mu\nu}(\theta) = \cos \frac{\theta}{2} - \Gamma_\mu \Gamma_\nu \sin \frac{\theta}{2} = 1 \times \begin{pmatrix} e^{-i\theta/2} & 0 \\ 0 & e^{i\theta/2} \end{pmatrix} \times 1 \times \dots \times 1.$$

В этом представлении матричные элементы $S_{\mu\nu}(\theta)$ даются формулой

$$\langle s_1, \dots, s_n | S_{\mu\nu}(\theta) | s'_1, \dots, s'_n \rangle = e^{i\theta s_1/2} \prod_{k=1}^n \delta_{s_k s'_k}.$$

Таким образом, матрица $S_{\mu\nu}(\theta)$ диагональна. Диагональные элементы равны либо $e^{i\theta/2}$, либо $e^{-i\theta/2}$; число тех и других одинаково, причем каждое равно 2^{n-1} . Итак, вторая часть леммы тоже доказана.

Лемма 3. Пусть ω есть произведение n коммутирующих плоских вращений:

$$\omega = \omega(\alpha\beta | \theta_1) \omega(\gamma\delta | \theta_2) \dots \omega(\mu\nu | \theta_n), \quad (17.57)$$

где $\{\alpha, \beta, \dots, \mu, \nu\}$ есть перестановка набора целых чисел $\{1, 2, \dots, 2n-1, 2n\}$, а $\theta_1, \dots, \theta_n$ — комплексные числа. Тогда а) $\omega \leftrightarrow S(\omega)$, причем

$$S(\omega) = e^{i(-\theta_1/2)} \Gamma_\alpha \Gamma_\beta e^{i(-\theta_2/2)} \Gamma_\gamma \Gamma_\delta \dots e^{i(-\theta_n/2)} \Gamma_\mu \Gamma_\nu; \quad (17.58)$$

б) $2n$ собственных значений матрицы ω равны

$$e^{\pm i\theta_1}, e^{\pm i\theta_2}, \dots, e^{\pm i\theta_n}; \quad (17.59)$$

в) 2^n собственных значений матрицы $S(\omega)$ равны

$$e^{i(\pm\theta_1 \pm \theta_2 \pm \dots \pm \theta_n)}, \quad (17.60)$$

где знаки „+“ и „-“ выбираются независимо.

Доказательство. Эта лемма является непосредственным следствием леммы 1 и 2 и того факта, что $[\Gamma_\mu \Gamma_\nu, \Gamma_\alpha \Gamma_\beta] = 0$.

Согласно этой лемме, собственные значения матрицы $S(\omega)$ могут быть непосредственно получены из собственных значений ω , если последние имеют форму (17.59).

Полезность указанных лемм связана с тем обстоятельством, что матрица $V_2 V_1$ может быть выражена через матрицу $S(\omega)$.

§ 3. РЕШЕНИЕ ¹⁾

В отсутствие внешнего магнитного поля из формул (17.14) и (17.40) вытекает следующее соотношение:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln Q_J(0, T) = \frac{1}{2} \ln [2 \operatorname{sh}(2\beta\epsilon)] + \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \ln \Lambda, \quad (17.61)$$

где

$$\Lambda \text{ есть наибольшее собственное значение матрицы } V \quad (17.62)$$

и

$$V = V_1 V_2, \quad (17.63)$$

¹⁾ См. работы Онсагера [39] и Кауфмана [40]. В своем изложении мы следуем работе Кауфмана.

причем матрица V_1 определяется соотношением (17.37), а матрица V_2 — соотношением (17.38). Эти формулы справедливы, если все собственные значения V положительны и если существует $\lim_{n \rightarrow \infty} \ln \Lambda$. Нашей главной задачей является диагонализация матрицы V . *Всюду в этом параграфе все матрицы рассматриваются в некотором определенном представлении.*

Выражение матрицы V через спиновые представители

Используя представление (17.42), замечаем, что

$$\Gamma_{2\alpha} \Gamma_{2\alpha-1} = Y_\alpha Z_\alpha = iX_\alpha \quad (\alpha = 1, \dots, n). \quad (17.64)$$

Из (17.37) сразу же получаем

$$V_1 = \prod_{\alpha=1}^n e^{iX_\alpha} = \prod_{\alpha=1}^n e^{-i\theta \Gamma_{2\alpha} \Gamma_{2\alpha-1}}. \quad (17.65)$$

Таким образом, V_1 является спиновым представителем произведения коммутирующих плоских вращений.

Из (17.42) получаем также

$$\begin{aligned} \Gamma_{2\alpha+1} \Gamma_{2\alpha} &= X_\alpha Z_{\alpha+1} Y_\alpha = iZ_\alpha Z_{\alpha+1} \quad (\alpha = 1, \dots, n-1), \\ \Gamma_1 \Gamma_{2n} &= Z_1 (X_1 \dots X_{n-1}) Y_n = -iZ_1 Z_n (X_1 \dots X_n). \end{aligned} \quad (17.66)$$

В соответствии с (17.38)

$$V_2 = \left[\prod_{\alpha=1}^{n-1} e^{\beta e Z_\alpha Z_{\alpha+1}} \right] e^{\beta e Z_n Z_1}.$$

Последний множитель коммутирует со скобкой. Поэтому можно написать

$$V_2 = e^{\beta e Z_n Z_1} \left[\prod_{\alpha=1}^{n-1} e^{\beta e Z_\alpha Z_{\alpha+1}} \right] = e^{i\beta e U \Gamma_1 \Gamma_{2n}} \prod_{\alpha=1}^{n-1} e^{-i\beta e \Gamma_{2\alpha+1} \Gamma_{2\alpha}}, \quad (17.67)$$

где

$$U = X_1 X_2 \dots X_n. \quad (17.68)$$

Если бы не первый множитель в (17.67), матрица V_2 также была бы спиновым представителем произведения коммутирующих плоских вращений. Этот множитель возникает вследствие наложения торoidalного граничного условия (т. е. условия $s_{n+1} \equiv s_1$ на каждой строке решетки). На первый взгляд это условие кажется ненужным и искусственным усложнением, но на самом деле оно облегчает решение стоящей перед нами задачи.

Подставляя (17.67) и (17.65) в (17.63), получаем

$$\mathbf{V} \equiv \mathbf{V}_2 \mathbf{V}_1 = e^{i\varphi \mathbf{U} \Gamma_1 \Gamma_{2n}} \left[\prod_{\alpha=1}^{n-1} e^{-i\varphi \Gamma_{2\alpha+1} \Gamma_{2\alpha}} \right] \left[\prod_{\lambda=1}^n e^{-i\theta \Gamma_{2\lambda} \Gamma_{2\lambda-1}} \right], \quad (17.69)$$

где

$$\varphi = \beta \varepsilon, \quad \varepsilon > 0, \quad \theta \equiv \operatorname{ar th} e^{-2\varphi}.$$

Матрица \mathbf{U} обладает следующими важными свойствами:

$$a) \mathbf{U}^2 = 1, \quad \mathbf{U}(1 + \mathbf{U}) = 1 + \mathbf{U}, \quad \mathbf{U}(1 - \mathbf{U}) = -(1 - \mathbf{U}), \quad (17.70)$$

$$b) \mathbf{U} = i^n \Gamma_1 \Gamma_2 \dots \Gamma_{2n}. \quad (17.71)$$

в) \mathbf{U} коммутирует с произведением четного числа матриц Γ_μ и антикоммутирует с произведением нечетного числа матриц Γ_μ ¹⁾. Простое вычисление показывает, что

$$\begin{aligned} e^{i\varphi \Gamma_1 \Gamma_{2n} \mathbf{U}} &= \left[\frac{1}{2} (1 + \mathbf{U}) + \frac{1}{2} (1 - \mathbf{U}) \right] [\operatorname{ch} \varphi + i\varphi \Gamma_1 \Gamma_{2n} \mathbf{U} \operatorname{sh} \varphi] = \\ &= \frac{1}{2} (1 + \mathbf{U}) [\operatorname{ch} \varphi + i\varphi \Gamma_1 \Gamma_{2n} \operatorname{sh} \varphi] + \\ &+ \frac{1}{2} (1 - \mathbf{U}) [\operatorname{ch} \varphi - i\varphi \Gamma_1 \Gamma_{2n} \operatorname{sh} \varphi] = \\ &= \frac{1}{2} (1 + \mathbf{U}) e^{i\varphi \Gamma_1 \Gamma_{2n}} + \frac{1}{2} (1 - \mathbf{U}) e^{-i\varphi \Gamma_1 \Gamma_{2n}}. \end{aligned} \quad (17.72)$$

Подставляя этот результат в (17.69), находим

$$\mathbf{V} = \frac{1}{2} (1 + \mathbf{U}) \mathbf{V}^+ + \frac{1}{2} (1 - \mathbf{U}) \mathbf{V}^-, \quad (17.73)$$

где

$$\mathbf{V}^\pm \equiv e^{\pm i\varphi \Gamma_1 \Gamma_{2n}} \left[\prod_{\alpha=1}^{n-1} e^{-i\varphi \Gamma_{2\alpha+1} \Gamma_{2\alpha}} \right] \left[\prod_{\lambda=1}^n e^{-i\theta \Gamma_{2\lambda} \Gamma_{2\lambda-1}} \right]. \quad (17.74)$$

Таким образом, матрицы \mathbf{V}^+ и \mathbf{V}^- являются спиновыми представлениями вращений.

Представление, в котором матрица \mathbf{U} диагональна

Очевидно, что три матрицы \mathbf{U} , \mathbf{V}^+ и \mathbf{V}^- коммутируют друг с другом. Поэтому они могут быть одновременно диагонализированы. Преобразуем вначале \mathbf{V} в представление, где диагональна матрица \mathbf{U} (но матрицы \mathbf{V}^\pm не обязательно диагональны):

$$\mathbf{R} \mathbf{V} \mathbf{R}^{-1} \equiv \tilde{\mathbf{V}} = \frac{1}{2} (1 + \tilde{\mathbf{U}}) \tilde{\mathbf{V}}^+ + \frac{1}{2} (1 - \tilde{\mathbf{U}}) \tilde{\mathbf{V}}^-, \quad (17.75)$$

$$\tilde{\mathbf{U}} \equiv \mathbf{R} \mathbf{U} \mathbf{R}^{-1} \quad (17.76)$$

$$\mathbf{V}^\pm \equiv \mathbf{R} \mathbf{V}^\pm \mathbf{R}^{-1}. \quad (17.77)$$

¹⁾ Это непосредственно следует из (17.71) и (17.41). В случае $n=2$ матрица \mathbf{U} обычно обозначается как $\gamma_5 \equiv \gamma_1 \gamma_2 \gamma_3 \gamma_4$.

Поскольку $U^2 = 1$, собственные значения U равны либо $+1$, либо -1 . Из равенства (17.68) видно, что U можно записать как $U = X \times X \times \dots \times X$. Следовательно, диагональная форма U есть $Z \times Z \times \dots \times Z$, причем собственные значения $+1$ и -1 встречаются с одинаковой частотой. Другие диагональные формы U могут быть получены путем перестановки собственных значений на главной диагонали. Выберем R таким образом, чтобы все собственные значения $+1$ принадлежали одной субматрице, а собственные значения -1 — другой субматрице; тогда матрица \tilde{U} принимает вид

$$\tilde{U} = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix}, \quad (17.78)$$

где I есть 2^{n-1} -мерная единичная матрица. Поскольку матрицы \tilde{V}^\pm коммутируют с \tilde{U} , они должны иметь вид

$$\tilde{V}^\pm = \begin{pmatrix} \mathfrak{A}^\pm & 0 \\ 0 & \mathfrak{B}^\pm \end{pmatrix}, \quad (17.79)$$

где \mathfrak{A}^\pm и \mathfrak{B}^\pm являются 2^{n-1} -мерными матрицами, не обязательно диагональными. Теперь очевидно, что при умножении слева на матрицу $\frac{1}{2}(1 + \tilde{U})$ исчезает нижняя субматрица, а при умножении на матрицу $\frac{1}{2}(1 - \tilde{U})$ исчезает верхняя субматрица

$$\frac{1}{2}(1 + \tilde{U}) \tilde{V}^+ = \begin{pmatrix} \mathfrak{A}^+ & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (17.80)$$

$$\frac{1}{2}(1 - \tilde{U}) \tilde{V}^- = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \mathfrak{B}^- \end{pmatrix}. \quad (17.81)$$

Поэтому

$$\tilde{V} = \begin{pmatrix} \mathfrak{A}^+ & 0 \\ 0 & \mathfrak{B}^- \end{pmatrix}. \quad (17.82)$$

Чтобы диагонализировать матрицу V , достаточно диагонализировать \tilde{V} , так как система собственных значений матриц V и \tilde{V} одинакова. Чтобы диагонализировать \tilde{V} , достаточно диагонализировать (17.80) и (17.81) *порознь и независимо*, так как каждая из этих матриц имеет только l отличных от нуля собственных значений. Комбинированная система их отличных от нуля собственных значений составляет систему собственных значений матрицы V .

Чтобы диагонализировать (17.80) и (17.81), вначале диагоналируем отдельно матрицы \tilde{V}^+ и \tilde{V}^- ; таким образом, мы получим в 2 раза больше, чем нужно, собственных значений каждой матрицы. Чтобы найти собственные значения матриц (17.80) и (17.81), надо

решить, какие из собственных значений должны быть отброшены. Последний шаг, однако, не является необходимым, ибо мы покажем, что при $n \rightarrow \infty$ знания собственных значений \tilde{V}^+ и \tilde{V}^- достаточно для определения наибольшего собственного значения V . Система собственных значений \tilde{V}^\pm , однако, соответственно равна системе собственных значений V^\pm . Поэтому мы будем диагонализировать V^+ и V^- порознь и независимо.

Собственные значения матриц V^+ и V^-

Чтобы найти собственные значения V^+ и V^- , сначала найдем собственные значения вращений, для которых V^+ и V^- являются спиновыми представителями. Обозначим эти вращения, которые представляют собой $2n$ -мерные матрицы, соответственно через Ω^+ и Ω^-

$$V^\pm \leftrightarrow \Omega^\pm. \quad (17.83)$$

Из (17.74) непосредственно получаем

$$\begin{aligned} \Omega^\pm = \omega(1, 2n | \pm 2i\varphi) & \left[\prod_{\alpha=1}^{n-1} \omega(2\alpha + 1, 2\alpha | -2i\varphi) \right] \times \\ & \times \left[\prod_{\lambda=1}^n \omega(2\lambda, 2\lambda - 1 | -2i\theta) \right], \quad (17.84) \end{aligned}$$

где $\omega(\mu\nu | \alpha) = \omega(\nu\mu | -\alpha)$ есть плоское вращение в плоскости $\mu\nu$ на угол α , которое определяется соотношением (17.53). Собственные значения Ω^\pm совпадают с собственными значениями матриц

$$\omega^\pm \equiv \Delta \Omega^\pm \Delta^{-1}, \quad (17.85)$$

где Δ — квадратный корень из последнего множителя в (17.84):

$$\Delta \equiv \sqrt{\prod_{\lambda=1}^n \omega(2\lambda, 2\lambda - 1 | -2i\theta)} = \prod_{\lambda=1}^n \omega(2\lambda, 2\lambda - 1 | -i\theta). \quad (17.86)$$

Таким образом,

$$\omega^\pm = \Delta \chi^\pm \Delta,$$

$$\Delta = \omega(12 | i\theta) \omega(34 | i\theta) \dots \omega(2n - 1, 2n | i\theta),$$

$$\begin{aligned} \chi^\pm = \omega(1, 2n | \pm 2i\varphi) \times \\ \times [\omega(23 | 2i\varphi) \omega(45 | 2i\varphi) \dots \omega(2n - 2, 2n - 1 | 2i\varphi)]. \quad (17.87) \end{aligned}$$

В явном виде

$$\Delta = \begin{bmatrix} & 0 & 0 & \dots \\ \boxed{J} & & & \\ & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & & \\ & & \boxed{J} & \\ 0 & 0 & & \\ \vdots & \vdots & & \ddots \\ \vdots & \vdots & & & \boxed{J} \end{bmatrix}, \quad \boxed{J} \equiv \begin{pmatrix} \operatorname{ch} \theta & i \operatorname{sh} \theta \\ -i \operatorname{sh} \theta & \operatorname{ch} \theta \end{pmatrix}. \quad (17.88)$$

$$\chi^\pm = \begin{bmatrix} a & 0 & 0 & \dots & \pm b \\ 0 & & & & \\ & \boxed{K} & & & \\ 0 & & \boxed{K} & & \\ \vdots & & & \ddots & \vdots \\ \vdots & & & & 0 \\ & & & & \boxed{K} \\ \mp b & \dots & 0 & 0 & a \end{bmatrix}, \quad \boxed{K} \equiv \begin{pmatrix} \operatorname{ch} 2\varphi & i \operatorname{sh} 2\varphi \\ -i \operatorname{sh} 2\varphi & \operatorname{ch} 2\varphi \end{pmatrix}, \\ a \equiv \operatorname{ch} 2\varphi, \\ b \equiv i \operatorname{sh} 2\varphi. \quad (17.89)$$

Производя непосредственное умножение матриц $\Delta \chi^\pm \Delta$, находим

$$\omega^\pm = \begin{bmatrix} A & B & 0 & 0 & \dots & 0 & \mp B^* \\ B^* & A & B & 0 & & 0 & 0 \\ 0 & B^* & A & B & & & \\ \vdots & & & & & & \vdots \\ \vdots & & & & & & \vdots \\ 0 & 0 & & & & & \\ \mp B & 0 & \dots & & & B^* & A \end{bmatrix}. \quad (17.90)$$

где A и B представляют собой 2-мерные матрицы вида

$$A \equiv \begin{pmatrix} \operatorname{ch} 2\varphi \operatorname{ch} 2\theta & -i \operatorname{ch} 2\varphi \operatorname{sh} 2\theta \\ i \operatorname{ch} 2\varphi \operatorname{sh} 2\theta & \operatorname{ch} 2\varphi \operatorname{ch} 2\theta \end{pmatrix}, \quad (17.91)$$

$$B \equiv \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} \operatorname{sh} 2\varphi \operatorname{sh} 2\theta & i \operatorname{sh} 2\varphi \operatorname{sh}^2 \theta \\ -i \operatorname{sh} 2\varphi \operatorname{ch}^2 \theta & -\frac{1}{2} \operatorname{sh} 2\varphi \operatorname{sh} 2\theta \end{pmatrix}, \quad (17.92)$$

а B^* есть матрица, эрмитово сопряженная матрице B .

Чтобы найти собственные значения ω^\pm , будем искать собственный вектор ψ^\pm в виде

$$\psi = \begin{bmatrix} zu \\ z^2u \\ \dots \\ z^nu \end{bmatrix}, \quad (17.93)$$

где z — число, а u — двухкомпонентный вектор

$$u = \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \end{pmatrix}. \quad (17.94)$$

Из матричного уравнения

$$\omega^\pm \psi = \lambda \psi \quad (17.95)$$

получаем следующие уравнения на собственные значения:

$$\begin{aligned} (zA + z^2B \mp z^n B^*) u &= z\lambda u, \\ (z^2A + z^3B + zB^*) u &= z^2\lambda u, \\ (z^3A + z^4B + z^2B^*) u &= z^3\lambda u, \\ \dots & \\ (z^{n-1}A + z^n B + z^{n-2}B^*) u &= z^{n-1}\lambda u, \\ (z^n A \mp zB \mp z^{n-1}B^*) u &= z^n \lambda u. \end{aligned}$$

Уравнения со второго по $(n-1)$ -е тождественны. Поэтому имеется только три независимых уравнения:

$$\begin{aligned} (A + zB \mp z^{n-1}B^*) u &= \lambda u, \\ (A + zB + z^{-1}B^*) u &= \lambda u, \\ (A \pm z^{1-n}B + z^{-1}B^*) u &= \lambda u. \end{aligned} \quad (17.96)$$

Эти уравнения удовлетворяются, если положить

$$z^n = \mp 1. \quad (17.97)$$

Тогда три уравнения (17.96) сводятся к одному

$$(A + zB + z^{-1}B^*) u = \lambda u, \quad (17.98)$$

причем знаки \mp в (17.97) соответствуют ω^\pm . Таким образом, для ω^+ и ω^- имеется по n значений z :

$$z_k = e^{2ik/n} \quad (k = 0, 1, \dots, 2n-1), \quad (17.99)$$

где

$$\begin{aligned} k &= 1, 3, 5, \dots, 2n-1 && \text{(для } \omega^+), \\ k &= 0, 2, 4, \dots, 2n-2 && \text{(для } \omega^-). \end{aligned} \quad (17.100)$$

Два собственных значения λ_k для каждого k определяются уравнением

$$(A + z_k B + z_k^{-1} B^*) u = \lambda_k u, \quad (17.101)$$

причем величинам λ_k соответствует ω^+ или ω^- в согласии с (17.100). Это определяет $2n$ собственных значений для обеих матриц ω^\pm .

Чтобы найти λ_k , заметим, что, согласно (17.91) и (17.92),

$$\begin{aligned} \det |A| &= \operatorname{ch}^2 2\varphi, \quad \det |B| = \det |B^*| = 0, \\ \det |A + z_k B + z_k^{-1} B^*| &= 1. \end{aligned}$$

Следовательно, величины λ_k должны иметь вид

$$\lambda_k = e^{\pm \gamma_k} \quad (k = 0, 1, \dots, 2n-1). \quad (17.102)$$

Значения γ_k могут быть получены из уравнения

$$\frac{1}{2} \operatorname{Sp} (A + z_k B + z_k^{-1} B^*) = \frac{1}{2} (e^{\gamma_k} + e^{-\gamma_k}) = \operatorname{ch} \gamma_k. \quad (17.103)$$

Вчисляя шпур при помощи (17.91), (17.92) и (17.99), находим

$$\begin{aligned} \operatorname{ch} \gamma_k &= \operatorname{ch} 2\varphi \operatorname{ch} 2\theta - \cos \frac{\pi k}{n} \operatorname{sh} 2\varphi \operatorname{sh} 2\theta \\ &(k = 0, 1, \dots, 2n-1). \end{aligned} \quad (17.104)$$

Если γ_k есть решение уравнения (17.104), тогда $-\gamma_k$ также является решением. Но эта возможность уже учтена в (17.102). Поэтому определяем γ_k как положительное решение уравнения (17.104).

Нетрудно показать, что

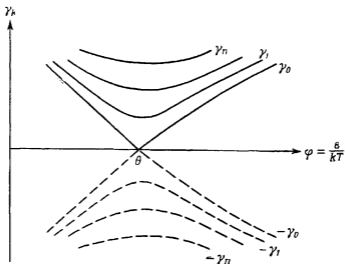
$$\begin{aligned} \gamma_k &= \gamma_{2n-k}, \\ 0 &< \gamma_0 < \gamma_1 < \dots < \gamma_n. \end{aligned} \quad (17.105)$$

Первое равенство очевидно. В справедливости второго соотношения можно убедиться, замечая, что

$$\frac{\partial \gamma_k}{\partial k} = \frac{(\pi/n) \sin(\pi k/n)}{\sin \gamma_k};$$

величина, стоящая справа, положительна для $k \leq n$. График γ_k как функции φ показан на фиг. 118. При $n \rightarrow \infty$ эти кривые переходят в континуум.

Собственные значения Ω^\pm соответственно равны собственным значениям ω^\pm . Поэтому матрицы Ω^\pm являются произведениями коммутирующих плоских вращений, хотя этот факт непосредственно не ясен из (17.84).



Ф и г. 118. Решения уравнения (17.104).

Теперь с помощью леммы 3 (см. § 2) мы можем непосредственно выписать все 2^n собственных значений матрицы \mathbf{V}^\pm :

Собственные значения \mathbf{V}^+ суть $e^{1/2(\pm \gamma_0 \pm \gamma_2 \pm \gamma_4 \pm \dots \pm \gamma_{2n-2})}$, (17.106)

Собственные значения \mathbf{V}^- суть $e^{1/2(\pm \gamma_1 \pm \gamma_3 \pm \gamma_5 \pm \dots \pm \gamma_{2n-1})}$, (17.107)

причем все возможные выборы знаков „ \pm “ производятся независимо.

Собственные значения матрицы \mathbf{V}

Как уже говорилось выше, система собственных значений \mathbf{V} состоит из половины собственных значений \mathbf{V}^+ и половины собственных значений \mathbf{V}^- . Все собственные значения матриц \mathbf{V}^\pm положительны и по порядку величины равны e^n . Поэтому все собственные значения \mathbf{V} положительны и по порядку величины равны e^n . Это доказывает формулу (17.61). Чтобы найти систему собственных значений матрицы \mathbf{V} в явном виде, нужно было бы решить, какую из половин систем

собственных значений V^+ и V^- надо отбросить. Нас интересует, однако, только наибольшее собственное значение V , так что нет необходимости производить этот выбор.

Предположим, что 2^n -мерная матрица F преобразует (17.80) в диагональную матрицу, а 2^n -мерная матрица G преобразует (17.81) также в диагональную матрицу:

$$F \left[\frac{1}{2} (1 + \tilde{U}) \tilde{V}^+ \right] F^{-1} = V_D^+, \quad (17.108)$$

$$G \left[\frac{1}{2} (1 - \tilde{U}) \tilde{V}^- \right] G^{-1} = V_D^-, \quad (17.109)$$

где V_D^\pm — диагональные матрицы, на диагоналях которых располагаются соответственно по половине собственных значений (17.106) и (17.107). Можно выбрать F и G таким образом, чтобы $F\tilde{U}F^{-1}$ и $G\tilde{U}G^{-1}$ оставались диагональными матрицами. Тогда действие F и G состоит только в перестановке собственных значений \tilde{U} вдоль диагонали. Но мы приняли, что матрица \tilde{U} имеет форму (17.78). Следовательно, F и G либо оставляют матрицу \tilde{U} неизменной, либо просто переставляют две субматрицы I и $-I$ в (17.78). Иными словами, F и G либо коммутируют, либо антикоммутируют с \tilde{U} . Это означает, что

$$V_D^+ = \frac{1}{2} (1 \pm \tilde{U}) F \tilde{V}^+ F^{-1}, \quad (17.110)$$

$$V_D^- = \frac{1}{2} (1 \pm \tilde{U}) G \tilde{V}^- G^{-1}, \quad (17.111)$$

причем знаки „ \pm “ могут быть определены только путем непосредственного вычисления¹⁾. Для наших целей это определение не является необходимым. Можно записать

$$\frac{1}{2} (1 \pm \tilde{U}) = \frac{1}{2} (1 \pm Z_1 Z_2 \dots Z_n), \quad (17.112)$$

$$F \tilde{V}^+ F^{-1} = \prod_{k=1}^n e^{i/2 \gamma_{2k-1} Z_{Pk}}, \quad (17.113)$$

$$G \tilde{V}^- G^{-1} = \prod_{k=1}^n e^{i/2 \gamma_{2k} Z_{Qk}}, \quad (17.114)$$

где P и Q — некоторые вполне определенные (хотя пока нам неизвестные) перестановки целых чисел $1, 2, \dots, n$. Перестановка P переводит k в Pk , а Q переводит k в Qk . Соотношения (17.113) и

¹⁾ Кауфман [40] показал, что как в (17.110), так и в (17.111) надо выбрать знак плюс.

(17.114) были получены, исходя из того, что матрицы $F\tilde{V}^+F^{-1}$ и $G\tilde{V}^-G^{-1}$ должны иметь такие же собственные значения, как и матрицы V^+ и V^- соответственно, с точностью до возможного изменения нумерации собственных значений. Поскольку собственными значениями Z_k являются ± 1 , имеем

$$\frac{1}{2}(1 \pm \tilde{U}) = \begin{cases} 1, & \text{если четное число собственных} \\ & \text{значений } Z_k \text{ равно } \mp 1, \\ 0, & \text{если нечетное число собственных} \\ & \text{значений } Z_k \text{ равно } \mp 1. \end{cases} \quad (17.115)$$

Это условие инвариантно относительно перестановки, переводящей $\{Z_k\}$ в $\{Z_{pk}\}$. Поэтому собственными значениями матрицы (17.110) являются те собственные значения (17.106), у которых в экспоненте содержится четное (или нечетное) число знаков „—“, в зависимости от того, выбран ли в (17.110) знак „+“ (или „—“). Из (17.106) и (17.105) делаем вывод, что

Наибольшее собственное значение V_D^+ равно $e^{1/2(\pm \gamma_0 + \gamma_2 + \gamma_4 + \dots + \gamma_{2n-2})}$,

где знаки соответствуют знакам в (17.110). При $n \rightarrow \infty$ обе возможности дают одинаковый результат, так как величина γ_0 пренебрежимо мала по сравнению со всем показателем экспоненты, в последнем равенстве. Аналогичные выводы могут быть сделаны для V_D^- . Таким образом, приходим к заключению, что при $n \rightarrow \infty$

Наибольшее собственное значение V_D^+ равно $e^{1/2(\gamma_0 + \gamma_2 + \gamma_4 + \dots + \gamma_{2n-2})}$, (17.116)

Наибольшее собственное значение V_D^- равно $e^{1/2(\gamma_1 + \gamma_3 + \gamma_5 + \dots + \gamma_{2n-1})}$.

Наибольшее собственное значение матрицы V является наибольшим из (17.116), т. е., согласно (17.105), собственным значением V_D^- . Следовательно, наибольшее собственное значение V есть

$$\Lambda = e^{1/2(\gamma_1 + \gamma_3 + \gamma_5 + \dots + \gamma_{2n-1})}. \quad (17.117)$$

Наибольшее собственное значение матрицы V

Теперь необходимо вычислить в явном виде наибольшее собственное значение матрицы V . Используя (17.117), находим

$$\mathcal{L} \equiv \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \ln \Lambda = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{2n} (\gamma_1 + \gamma_3 + \gamma_5 + \dots + \gamma_{2n-1}). \quad (17.118)$$

Пусть

$$v(v) \equiv \gamma_{2k-1}, \quad v \equiv \frac{\pi}{n} (2k-1). \quad (17.119)$$

При $n \rightarrow \infty$ величина v становится непрерывной переменной, так что получаем

$$\sum_{k=1}^n Y_{2k-1} \rightarrow \frac{n}{2\pi} \int_0^{2\pi} dv \gamma(v).$$

Поэтому

$$\mathcal{L} = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} dv \gamma(v) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\pi} dv \gamma(v), \quad (17.120)$$

где последнее равенство следует из соотношения (17.105), согласно которому $\gamma(v) = \gamma(2\pi - v)$. Чтобы выразить \mathcal{L} в более удобной форме, напомним, что $\gamma(v)$ является положительным решением уравнения

$$\operatorname{ch} \gamma(v) = \operatorname{ch} 2\varphi \operatorname{ch} 2\theta - \cos v \operatorname{sh} 2\varphi \operatorname{sh} 2\theta, \quad (17.121)$$

где

$$\begin{aligned} \varphi &\equiv \beta\varepsilon, \quad \varepsilon > 0, \\ \theta &\equiv \operatorname{ar th} e^{-2\varphi}. \end{aligned} \quad (17.122)$$

Непосредственное вычисление показывает, что

$$\begin{aligned} \operatorname{sh} 2\theta &= \frac{1}{\operatorname{sh} 2\varphi}, \\ \operatorname{ch} 2\theta &= \operatorname{cth} 2\varphi. \end{aligned} \quad (17.123)$$

Следовательно, соотношение (17.121) может быть также записано в виде

$$\operatorname{ch} \gamma(v) = \operatorname{ch} 2\varphi \operatorname{cth} 2\varphi - \cos v. \quad (17.124)$$

Для преобразования (17.120) удобно воспользоваться следующим тождеством:

$$|z| = \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi} dt \ln (2 \operatorname{ch} z - 2 \cos t), \quad (17.125)$$

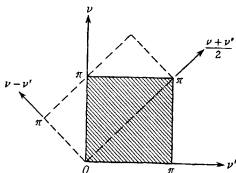
откуда непосредственно видно, что $\gamma(v)$ имеет интегральное представление

$$\gamma(v) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi} dv' \ln [2 \operatorname{ch} 2\varphi \operatorname{cth} 2\varphi - 2 \cos v - 2 \cos v']. \quad (17.126)$$

Следовательно,

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{\pi} dv \int_0^{\pi} dv' \ln [2 \operatorname{ch} 2\varphi \operatorname{cth} 2\varphi - 2(\cos v + \cos v')]. \quad (17.127)$$

Двойной интеграл в (17.127) распространяется на заштрихованную область на фиг. 119. Очевидно, что интеграл остается неизменным,



Фиг. 119. Область интегрирования в соотношении (17.127).

если область интегрирования заменить прямоугольной областью, показанной пунктирными линиями на фиг. 119. Эта область соответствует пределам интегрирования

$$\begin{aligned} 0 \leq \frac{\nu + \nu'}{2} \leq \pi, \\ 0 \leq \nu - \nu' \leq \pi. \end{aligned} \quad (17.128)$$

Пусть

$$\begin{aligned} \delta_1 &\equiv \frac{\nu + \nu'}{2}, \\ \delta_2 &\equiv \nu - \nu'. \end{aligned} \quad (17.129)$$

Тогда

$$\begin{aligned} \mathcal{L} &= \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\pi d\delta_1 \int_0^\pi d\delta_2 \ln(2 \operatorname{ch} 2\varphi \operatorname{cth} 2\varphi - 4 \cos \delta_1 \cos 2\delta_2) = \\ &= \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\pi d\delta_1 \int_0^\pi d\delta_2 \ln(2 \operatorname{ch} 2\varphi \operatorname{cth} 2\varphi - 4 \cos \delta_1 \cos \delta_2) = \\ &= \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\pi d\delta_1 \int_0^\pi d\delta_2 \ln(2 \cos \delta_1) + \\ &+ \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\pi d\delta_1 \int_0^\pi d\delta_2 \ln\left(\frac{D}{\cos \delta_1} - 2 \cos \delta_2\right) = \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_0^\pi d\delta_1 \ln(2 \cos \delta_1) + \frac{1}{2\pi} \int_0^\pi d\delta_1 \operatorname{ar} \operatorname{ch} \frac{D}{2 \cos \delta_1}. \end{aligned}$$

где

$$D \equiv \operatorname{ch} 2\varphi \operatorname{cth} 2\varphi \quad (17.130)$$

и где еще раз было использовано тождество (17.125). Поскольку

$$\operatorname{ar} \operatorname{ch} x = \ln [x + \sqrt{x^2 - 1}],$$

можно написать

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2\pi} \int_0^\pi d\delta_1 \ln [D(1 + \sqrt{1 - \kappa^2 \cos^2 \delta_1})],$$

где

$$\kappa \equiv \frac{2}{D} = \frac{e^{2\beta\epsilon} - e^{-2\beta\epsilon}}{(e^{2\beta\epsilon} + e^{-2\beta\epsilon})^2}. \quad (17.131)$$

В последнем интеграле $\cos^2 \delta_1$ можно, очевидно, заменить на $\sin^2 \delta_1$, так как это не изменит значения интеграла. Поэтому

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2} \ln \left(\frac{2 \operatorname{ch}^2 2\beta\epsilon}{\operatorname{sh} 2\beta\epsilon} \right) + \frac{1}{2\pi} \int_0^\pi d\varphi \ln \frac{1}{2} (1 + \sqrt{1 - \kappa^2 \sin^2 \varphi}). \quad (17.132)$$

Термодинамические функции

Из (17.6), (17.118) и (17.132) получаем свободную энергию Гельмгольца на спин $a_I(0, T)$

$$\beta a_I(0, T) = -\ln(2 \operatorname{ch} 2\beta\epsilon) - \frac{1}{2\pi} \int_0^\pi d\varphi \ln \frac{1}{2} (1 + \sqrt{1 - \kappa^2 \sin^2 \varphi}). \quad (17.133)$$

Внутренняя энергия на спин есть

$$u_I(0, T) = \frac{d}{d\beta} [\beta a_I(0, T)] = -2\epsilon \operatorname{th} 2\beta\epsilon + \frac{\kappa}{2\pi} \frac{d\kappa}{d\beta} \int_0^\pi d\varphi \frac{\sin^2 \varphi}{\Delta(1+\Delta)}, \quad (17.134)$$

где $\Delta \equiv \sqrt{1 - \kappa^2 \sin^2 \varphi}$. Нетрудно видеть, что

$$\int_0^\pi d\varphi \frac{\sin^2 \varphi}{\Delta(1+\Delta)} = -\frac{\pi}{\kappa^2} + \frac{1}{\kappa} \int_0^\pi \frac{d\varphi}{\Delta}.$$

Следовательно,

$$u_I(0, T) = -2\epsilon \operatorname{th} 2\beta\epsilon + \frac{1}{2\kappa} \frac{d\kappa}{d\beta} \left[-1 + \frac{1}{\pi} \int_0^\pi \frac{d\varphi}{\sqrt{1 - \kappa^2 \sin^2 \varphi}} \right]. \quad (17.135)$$

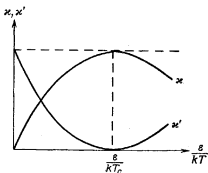
Из (17.131) получаем

$$\frac{1}{\kappa} \frac{d\kappa}{d\beta} = -2\varepsilon \operatorname{cth} 2\beta\varepsilon (2 \operatorname{th}^2 2\beta\varepsilon - 1), \quad (17.136)$$

$$-2\varepsilon \operatorname{th} 2\beta\varepsilon - \frac{1}{2\kappa} \frac{d\kappa}{d\beta} = -\varepsilon \operatorname{cth} 2\beta\varepsilon. \quad (17.137)$$

Таким образом, окончательно имеем

$$u_j(0, T) = -\varepsilon \operatorname{cth} 2\beta\varepsilon \left[1 + \frac{2}{\pi} \kappa' K_1(\kappa) \right]. \quad (17.138)$$



Фиг. 120. Функции κ и κ' .

где $K_1(\kappa)$ представляет собой табулированную функцию — полный эллиптический интеграл первого рода¹⁾

$$K_1(\kappa) \equiv \int_0^{\pi/2} \frac{d\varphi}{\sqrt{1 - \kappa^2 \sin^2 \varphi}} \quad (17.139)$$

$$\kappa \equiv \frac{2 \operatorname{sh} 2\beta\varepsilon}{\operatorname{ch}^2 2\beta\varepsilon}, \quad (17.140)$$

$$\kappa' \equiv 2 \operatorname{th}^2 2\beta\varepsilon - 1, \quad (17.141)$$

$$\kappa^2 + \kappa'^2 = 1. \quad (17.142)$$

Графики функций κ и κ' показаны на фиг. 120.

¹⁾ См., например, [41].

Удельная теплоемкость $c_f(0, T)$, как нетрудно показать, выражается формулой

$$\frac{1}{k} c_f(0, T) = \frac{2}{\pi} (\beta \varepsilon \operatorname{ch} 2\beta \varepsilon)^2 \left\{ 2K_1(x) - 2E_1(x) - (1-x') \left[\frac{\pi}{2} + x' K_1(x) \right] \right\}, \quad (17.143)$$

где $E_1(x)$ также представляет собой табулированную функцию — полный эллиптический интеграл второго рода:

$$E_1(x) \equiv \int_0^{\pi/2} d\varphi \sqrt{1 - x^2 \sin^2 \varphi}. \quad (17.144)$$

Эллиптический интеграл $K_1(x)$ имеет особенность при $x = 1$ (или $x' = 0$); в окрестности этой точки

$$K_1(x) \approx \ln \frac{4}{x'}, \quad \frac{dK_1(x)}{dx} \approx \frac{\pi}{2}, \quad (17.145)$$

$$E_1(x) \approx 1.$$

Таким образом, все термодинамические функции имеют особенности при $T = T_c$, где T_c определяется соотношениями

$$2 \operatorname{th}^2 \frac{2\varepsilon}{kT_c} = 1, \quad (17.146)$$

$$\frac{\varepsilon}{kT_c} = 0,4406868,$$

$$kT_c = (2,269185) \varepsilon.$$

Температура T_c удовлетворяет также и другим соотношениям:

$$e^{-\varepsilon/kT_c} = \sqrt{2} - 1, \quad (17.147)$$

$$\operatorname{ch} \frac{2\varepsilon}{kT_c} = \sqrt{2},$$

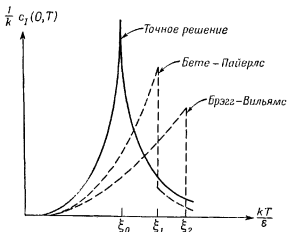
$$\operatorname{sh} \frac{2\varepsilon}{kT_c} = 1.$$

Следовательно, вблизи $T = T_c$

$$\frac{1}{k} c_f(0, T) \approx \frac{2}{\pi} \left(\frac{2\varepsilon}{kT_c} \right)^2 \left[-\ln \left| 1 - \frac{T}{T_c} \right| + \ln \left(\frac{kT_c}{2\varepsilon} \right) - \left(1 + \frac{\pi}{4} \right) \right]. \quad (17.148)$$

При $|T - T_c| \rightarrow 0$ теплоемкость имеет логарифмическую особенность. График удельной теплоемкости приведен на фиг. 121, где для сравнения показаны также результаты, полученные в приближениях Брэгга — Вильямса и Бете — Пайерлса. Из (17.138) и (17.145) можно видеть, что внутренняя энергия непрерывна при $T = T_c$. Таким обра-

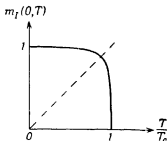
зом, фазовый переход при $T = T_c$ не сопровождается выделением или поглощением скрытого тепла перехода.



Ф и г. 121. Удельная теплоемкость в двумерной модели Изинга.

$$\xi_0 = 2/\ar \operatorname{sh} 1 = 2,27; \quad \xi_1 = 2/\ln 2 = 2,88; \quad \xi_2 = 4.$$

Чтобы с полным основанием классифицировать явление, происходящее при $T = T_c$, как фазовый переход, необходимо исследовать



Ф и г. 122. Спонтанная намагниченность в двумерной модели Изинга.

Кривая инвариантна при отражении относительно пунктирной линии.

дальний порядок, т. е. спонтанную намагниченность. Это не может быть сделано в рамках проведенных выше вычислений, так как с самого начала мы положили $B = 0$. Чтобы получить спонтанную намагниченность, надо вычислить производную свободной энергии

по B при $B = 0$. Это вычисление, проведенное Янгом [42], столь же сложно, что и изложенное выше. Результат, однако, прост. Янг показал, что спонтанная намагниченность на спин равна

$$m_l(0, T) = \begin{cases} 0 & (T > T_c), \\ \frac{(1+z^2)^{1/4}(1-6z^2+z^4)^{1/4}}{\sqrt{1-z^2}} & (T < T_c), \end{cases} \quad (17.149)$$

причем магнитный момент на спин принимался равным единице и

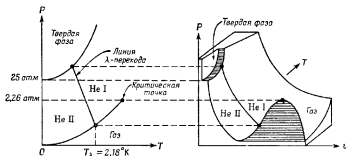
$$z \equiv e^{-2\beta\epsilon}. \quad (17.150)$$

Температура перехода T_c соответствует значению $z_c = \sqrt{2} - 1$. График спонтанной намагниченности показан на фиг. 122.

ЖИДКИЙ ГЕЛИЙ

§ 1. λ -ПЕРЕХОД

Гелий — элемент, необыкновенный во многих отношениях¹⁾. Исторически он был открыт на Солнце раньше, чем был обнаружен на Земле. Физически он обладает исключительным свойством оставаться жидким при очень низких температурах. Экстраполяция имеющихся наблюдений показывает, что он должен оставаться жидким и при абсолютном нуле температуры. Твердая фаза гелия может существовать только при наличии внешнего давления не менее 25 атм.



Фиг. 123. Фазы He^4 (масштабы не соблюдены).

Существуют два изотопа гелия, He^3 и He^4 . Жидкая фаза He^4 претерпевает фазовый переход, вследствие чего различают две фазы жидкости, называемые He I и He II. В He^3 подобный переход не обнаружен.

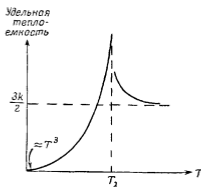
Соотношение между различными фазами гелия можно видеть на $P-T$ -диаграмме и поверхности уравнения состояния, показанными на фиг. 123. Вдоль кривой давления насыщенного пара λ -переход происходит при температуре T_λ и удельном объеме v_λ , которые равны соответственно

$$T_\lambda = 2,18^\circ\text{K},$$

$$v_\lambda = 46,2 \text{ \AA}^3/\text{атом}.$$

¹⁾ Вся литературу по данному вопросу см. в книгах Лондона [18] и Аткинса [43].

Удельная теплоемкость вдоль кривой давления насыщенного пара логарифмически расходится в точке λ -перехода при приближении к ней с обеих сторон [44], как показано на фиг. 124. Скрытой теплоты перехода не существует. Название „ λ -перехода“ связано именно с формой кривой теплоемкости вблизи T_λ . Форма кривой сходна с формой аналогичных кривых в ферромагнетиках вблизи точки Кюри и в бинарных сплавах вблизи точки перехода порядок — беспорядок.

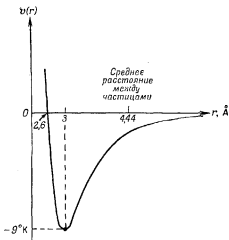


Фиг. 124. Экспериментальные значения удельной теплоемкости жидкого Ne^4 вдоль кривой давления насыщенного пара.

Показательно, что λ -переход обнаруживается только в Ne^4 , а в Ne^3 его нет. Помимо отличия атомных масс, единственным различием этих веществ является то обстоятельство, что атомы Ne^4 представляют собой бозоны, в то время как атомы Ne^3 — фермионы. Поэтому заманчиво предположить, что λ -переход является не чем иным, как конденсацией Бозе — Эйнштейна, видоизмененной, конечно, наличием межмолекулярных взаимодействий. Действительно, идеальный бозе-газ с той же массой частиц и той же плотностью, что и жидкий Ne^4 , должен претерпевать конденсацию Бозе — Эйнштейна при $3,14^\circ\text{K}$, т. е. при температуре одного порядка величины с T_λ .

При этом существенное значение имеет то обстоятельство, что гелий остается жидким при низких температурах. Действительно, если бы гелий затвердевал еще до достижения температуры T_λ , волновые функции отдельных атомов перекрывались бы значительно меньше, симметрия полной волновой функции не играла бы столь большой роли и было бы бессмысленно говорить о наблюдаемых свойствах как о проявлении конденсации Бозе — Эйнштейна.

Имеются две качественные причины, в силу которых гелий остается в жидком состоянии: а) молекулярные взаимодействия между атомами гелия слабы, так как He является инертным газом; б) гелий обладает наименьшей атомной массой среди всех инертных газов. Вследствие этого движение атомов гелия, соответствующее нулевой энергии, настолько существенно, что локализация атомов в узлах кристаллической решетки невозможна. Чтобы лучше понять эти причины, рассмотрим подробнее некоторые факты.



Фиг. 125. Потенциал взаимодействия двух атомов He в зависимости от расстояния r .

Потенциальная энергия $v(r)$ взаимодействия двух атомов He, находящихся на расстоянии r , была вычислена Слэтером и Кирквудом [45], исходя из электронной структуры атома He. Они нашли, что

$$v(r) = (5,67 \cdot 10^6) e^{-21,5 (r/\sigma)} - 1,08 \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6,$$

где $\sigma = 4,64 \text{ \AA}$, а энергия $v(r)$ выражена в градусах Кельвина. График функции $v(r)$ показан на фиг. 125.

По наклону dP/dT экспериментальной кривой давления насыщенных паров можно найти скрытую теплоту испарения жидкого гелия. Экстраполяция экспериментальных данных показывает, что при абсолютном нуле производная dP/dT положительна. Следовательно, жидкий гелий обладает неисчезающей энергией связи на атом при абсолютном нуле. Иными словами, основное состояние жидкого гелия

является связанным состоянием системы N частиц, обладающим самогласованной равновесной плотностью в отсутствие внешнего давления.

Рассмотрим систему атомов He при абсолютном нуле в отсутствие внешнего давления. Наиболее вероятная конфигурация атомов определяется волновой функцией основного состояния, которая, согласно вариационному принципу, должна минимизировать полную энергию системы при отсутствии внешних связей. Следовательно, наиболее вероятная конфигурация полностью определяется только энергетическими соображениями. Приведем следующее качественное рассуждение. Хорошо локализованный атом He должен помещаться внутри области размером Δx , где Δx мало по сравнению с радиусом действия потенциала, скажем $\Delta x \approx 0,5 \text{ \AA}$. Согласно принципу неопределенности, надо ожидать, что неопределенность в значении энергии (в единицах постоянной Больцмана) должна быть порядка

$$\Delta E \approx \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{\Delta x} \right)^2 \approx 10^\circ \text{K}.$$

Эта величина сравнима с глубиной потенциальной ямы. Таким образом, локализация оказывается невозможной. То обстоятельство, что никакой другой инертный газ не остается жидким вплоть до очень низких температур, объясняется гораздо большими массами их атомов, а то обстоятельство, что водород, хотя и более легкий, чем гелий, затвердевает при конечной температуре, связано с сильным взаимодействием между молекулами водорода. Эти соображения справедливы независимо от статистики и объясняют также, почему He³ остается жидким вплоть до абсолютного нуля.

Поскольку потенциальная энергия взаимодействия между атомами He⁴ известна, можно формально выписать статистическую сумму для жидкого гелия. К сожалению, она пока не поддается явному вычислению. Поэтому взаимосвязь между λ -переходом и конденсацией Бозе — Эйнштейна остается только возможным предположением.

Проведем приближенное вычисление¹⁾, подтверждающее ту точку зрения, что в жидком He⁴ происходит конденсация Бозе — Эйнштейна. Воспользуемся формализмом теории квантованных полей, изложенным в приложении А, § 3. Среднее число частиц с импульсом p равно

$$\langle n_p \rangle = \frac{\text{Sp} (e^{-\beta H} a_p^\dagger a_p)}{\text{Sp} e^{-\beta H}},$$

где a_p есть оператор уничтожения частицы в состоянии с импульсом p . Пусть N — полное число частиц в системе. Критерий конденсации Бозе —

¹⁾ Это вычисление выполнено в работе Пенроуза и Онсагера [46].

Эйнштейна записывается следующим образом:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\langle n_0 \rangle}{N} > 0 \quad (\text{конденсация Бозе — Эйнштейна имеется}),$$

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\langle n_0 \rangle}{N} = 0 \quad (\text{конденсация Бозе — Эйнштейна отсутствует}).$$

Рассмотрим трансляционно инвариантную систему. Чтобы найти правильное выражение для $\langle n_0 \rangle$, определим одночастичную матрицу плотности следующим образом:

$$\rho_1(\mathbf{x} - \mathbf{y}) \equiv N \sum_p \int d^3r_2 \dots d^3r_N \Psi_p(\mathbf{y}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) e^{-\beta H} \Psi_p^*(\mathbf{x}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$$

где $\{\Psi_p\}$ — полная система ортонормированных волновых функций. Используя квантованный полевой оператор $\psi(\mathbf{x})$, можно написать

$$\rho_1(\mathbf{x} - \mathbf{y}) = \langle \psi^\dagger(\mathbf{x}) \psi(\mathbf{y}) \rangle = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{p}, \mathbf{q}} e^{-i(\mathbf{p} \cdot \mathbf{x} - \mathbf{q} \cdot \mathbf{y})} \langle a_{\mathbf{p}}^\dagger a_{\mathbf{q}} \rangle,$$

причем первое равенство получается с помощью (А. 53), а второе равенство — с помощью (А. 65). Оператор полного импульса равен $\mathbf{P} = \sum \mathbf{p} a_{\mathbf{p}}^\dagger a_{\mathbf{p}}$. Нетрудно проверить, что

$$\langle [\mathbf{P}, a_{\mathbf{p}}^\dagger a_{\mathbf{q}}] \rangle = 0,$$

так как, по предположению, $[\mathbf{P}, H] = 0$. Прямым вычислением находим, что $[\mathbf{P}, a_{\mathbf{p}}^\dagger a_{\mathbf{q}}] = (\mathbf{p} - \mathbf{q}) a_{\mathbf{p}}^\dagger a_{\mathbf{q}}$. Следовательно, $(\mathbf{p} - \mathbf{q}) \langle a_{\mathbf{p}}^\dagger a_{\mathbf{q}} \rangle = 0$ и можно написать

$$\langle a_{\mathbf{p}}^\dagger a_{\mathbf{q}} \rangle = \delta_{\mathbf{p}\mathbf{q}} \langle n_{\mathbf{p}} \rangle,$$

где $n_{\mathbf{p}} = a_{\mathbf{p}}^\dagger a_{\mathbf{p}}$. Поэтому

$$\rho_1(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{p}} e^{-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} \langle n_{\mathbf{p}} \rangle$$

Вследствие осцилляции экспоненциального множителя при $r \rightarrow \infty$ все члены суммы обращаются в нуль, кроме члена с $\mathbf{p} = 0$. Следовательно,

$$\frac{\langle n_0 \rangle}{V} = \lim_{r \rightarrow \infty} \rho_1(\mathbf{r}).$$

Проведем теперь приближенное вычисление $\langle n_0 \rangle$ для жидкого He^4 при абсолютном нуле температуры. Имеем

$$\rho_1(\mathbf{r}) = N \int d^3r_2 \dots d^3r_N \Psi_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi_0^*(0, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$$

где Ψ_0 — волновая функция основного состояния. Она действительна, положительна и единственна, как показано в следующем параграфе. Интуитивно можно ожидать, что эта функция приближенно является постоянной, кроме случаев «касания» двух атомов He. В этом случае она равна нулю. Главная роль притягивающей части потенциала состоит в обеспечении существования самосогласованной равновесной плотности всей системы. Разумно предпо-

ложить, что это не имеет большого значения для нашего рассмотрения, так как мы считаем, что исследуемая жидкость обладает плотностью, равной наблюдаемой плотности жидкого He^4 . Принимаем, что

$$\Psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{Z_N}} F_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N),$$

где Z_N есть нормировочная постоянная, а

$$F_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \begin{cases} 0 & (|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| \leq a, i \neq j), \\ 1 & (\text{в остальных случаях}), \end{cases}$$

$$a = 2,56 \text{ \AA}.$$

Постоянная $Z_N/N!$ численно равна конфигурационному интегралу классического газа из твердых сфер. Заметим, что

$$F_N(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) F_N(0, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = F_{N+1}(\mathbf{r}, 0, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$$

Поэтому

$$\rho_1(\mathbf{r}) = \frac{N}{Z_N} \int d^3r_2 \dots d^3r_N F_{N+1}(\mathbf{r}, 0, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N);$$

эта величина пропорциональна парной корреляционной функции для системы $N+1$ классических твердых сфер (см. задачу 10.3):

$$\rho_2(\mathbf{r}) = \frac{N(N+1)}{Z_{N+1}} \int d^3r_2 \dots d^3r_N F_{N+1}(\mathbf{r}, 0, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N);$$

при $r \rightarrow \infty$ имеем $\rho_2(\mathbf{r}) \rightarrow (N/V)^2$. Можно теперь написать

$$\rho_1(\mathbf{r}) = z \rho_2(\mathbf{r}),$$

где

$$z = \frac{N!}{(N+1)!} \frac{Z_{N+1}}{Z_N}.$$

При $r \rightarrow \infty$ имеем $\lim \rho_1(\mathbf{r}) = z(N/V)^2$. Поэтому

$$\frac{\langle n_0 \rangle}{N} = \frac{zN}{V};$$

таким образом, при конечном z конденсация Бозе — Эйнштейна существует при абсолютном нуле. Пусть

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln \frac{Z_N}{N!} = f(v),$$

где $v = V/N$. Тогда

$$\ln z = f(v) - v \frac{\partial f(v)}{\partial v}.$$

Атомный объем v жидкого He^4 равен $46,2 \text{ \AA}^3$, т. е. среднее межатомное расстояние составляет $4,44 \text{ \AA}$. Поскольку эта величина больше эффективного радиуса твердых сфер $1,28 \text{ \AA}$, можно вычислить $f(v)$, используя виральное

разложение аналогично тому, как это сделано в задаче 8.9. Получаем

$$f(v) = \ln v + \frac{2\pi}{3} \frac{a^3}{v},$$

откуда

$$\frac{\langle n_0 \rangle}{N} = e^{-11 + (4\pi/3)(a^3/v)} = 0,08.$$

§ 2. ДВУХЖИДКОСТНАЯ МОДЕЛЬ ТИССЫ

Займемся теперь исключительно свойствами жидкого He^4 ниже λ -точки, т. е. фазой He II . В этой области He^4 обнаруживает ряд интересных свойств. Прежде чем излагать экспериментальные результаты, представим сначала описывающую их модель.

Тисса сделал попытку объяснить некоторые экспериментальные результаты, постулировав, что фаза He II состоит из двух компонент, *нормальной и сверхтекучей*. В противоположность этому He I представляет собой нормальную жидкость. Предполагается, что можно сопоставить нормальной и сверхтекучей компонентам соответствующие массовые плотности ρ_n и ρ_s . Движение нормальной и сверхтекучей компонент характеризуется соответствующими полями скоростей \mathbf{v}_n и \mathbf{v}_s . Для He II массовая плотность ρ и поле скоростей \mathbf{v} , по предположению, равны

$$\rho = \rho_n + \rho_s,$$

$$\rho \mathbf{v} = \rho_n \mathbf{v}_n + \rho_s \mathbf{v}_s.$$

Предполагается, что нормальная компонента жидкости ведет себя как обыкновенная классическая жидкость, в то время как сверхтекучая компонента обладает необычными свойствами, а именно:

а) энтропия этой компоненты равна нулю;

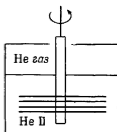
б) она может протекать через отверстия исключительно малого диаметра (10^{-2} см и даже меньше), не испытывая никакого сопротивления.

Уже только на основе этих предположений можно качественно понять многие странные свойства He II .

Во-первых, чрезвычайно малое отверстие в сосуде с He II действует как фильтр для сверхтекучей компоненты, ибо эта компонента свободно проходит через отверстие, оставляя нормальную компоненту в сосуде. Представим себе два сосуда с He II , соединенных тонким капилляром, и пусть какая-то часть сверхтекучей компоненты перетекает из сосуда A в сосуд B вследствие наличия некоторой разности давлений. Тогда, поскольку сверхтекучая компонента не несет с собой энтропии, энтропия на единицу массы в сосуде A будет увеличиваться, а в сосуде B уменьшаться. Следовательно, сосуд A будет нагреваться, а сосуд B охлаждаться. Это явление известно как *механокалорический эффект*.

Обратное явление, т. е. возникновение разности давлений при нагревании, называется *эффектом фонтанирования*.

В двухжидкостной модели звуковая волна в He II должна представлять собой синусоидальные колебания ρ_n и ρ_s , происходящие в одной фазе, так как только при этом условии полная массовая плотность также будет изменяться синусоидально. Можно, однако, представить себе и другую форму колебаний, когда нормальная и сверхтекучая компоненты колеблются с разностью фаз в 180° . В этом случае мы не получим звуковой волны, так как полная массовая



Фиг. 126. Эксперимент Андрионикашвили.

плотность будет оставаться постоянной во всей жидкости, но зато возникнут синусоидальные колебания энтропии на единицу массы, ибо сверхтекучая компонента не имеет энтропии. Можно поэтому надеяться возбудить колебания этого рода путем локального нагревания He II. Возникающий градиент поля температуры будет распространяться не диффузионным способом, как при обычной теплопроводности, а подобно волне с некоторой характерной скоростью. Это явление называется *вторым звуком*.

Все эти явления действительно наблюдаются в He II. Применяя чисто термодинамические соображения, можно описать их количественно на основе двухжидкостной модели.

Относительное содержание нормальной и сверхтекучей компонент в двухжидкостной модели может быть получено из эксперимента Андрионикашвили. Стопа дисков, укрепленных на одной оси на расстоянии 0,2 мм друг от друга, вращается в He II, как показано на фиг. 126. Измеряется момент инерции всей системы в зависимости от температуры, причем He II находится в равновесии со своими парами. Предполагая, что вращающиеся диски совершенно не влияют на сверхтекучую компоненту, но увлекают за собой нормальную компоненту находящейся между ними жидкости, мы приходим к выводу, что момент инерции всей системы должен быть пропорционален ρ_n/ρ . Коэффициент пропорциональности определяется из условия, что при

температуре перехода $\rho_n/\rho = 1$. Экспериментальные результаты приводят к следующей эмпирической формуле:

$$\frac{\rho_n}{\rho} = \begin{cases} \left(\frac{T}{T_\lambda}\right)^{5,6} & (T < T_\lambda), \\ 1 & (T > T_\lambda). \end{cases}$$

Это соотношение выражает эмпирическое уравнение состояния He II вдоль кривой давления паров.

Двухжидкостная модель имеет большое значение при исследовании свойств жидкого He⁴, так как она проста и хорошо описывает наблюдаемые на опыте явления. Однако она не позволяет полностью решить проблему; это объясняется двумя основными причинами:

- а) отсутствием полного гидродинамического описания жидкого He⁴;
- б) отсутствием объяснения природы и свойств двух компонент He II с точки зрения молекулярной теории¹⁾.

Далее мы излагаем две теории, которые частично устранили указанные трудности.

§ 3. ТЕОРИИ ЛАНДАУ И ФЕЙНМАНА

Теории Ландау и Фейнмана являются попыткой дать молекулярное обоснование двухжидкостной модели вблизи абсолютного нуля.

Теория Ландау основана на том экспериментальном факте, что удельная теплоемкость He II при $T \rightarrow 0$ убывает пропорционально T^3 . Такое поведение теплоемкости характерно для газа фононов. В согласии с этим Ландау постулировал, что квантовые состояния жидкого гелия вблизи основного состояния могут быть описаны как газ взаимодействующих элементарных возбуждений. Уровни энергии этих квантовых состояний выражаются формулой

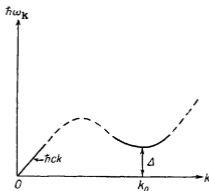
$$E_n = E_0 + \sum_{\mathbf{k}} \hbar\omega_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}}, \quad (18.1)$$

где $\hbar\omega_{\mathbf{k}}$ — энергия элементарного возбуждения с волновым числом \mathbf{k} , а $\{n_{\mathbf{k}}\}$ — набор чисел заполнения. Принимается, что элементарные возбуждения являются бозонами, так что $n_{\mathbf{k}} = 0, 1, 2, \dots$. Очевидно, на числа заполнения должно налагаться некоторое ограничение совершенно так же, как в теории кристаллической решетки Дебая. Это ограничение неизвестно; однако оно не может играть важной роли для низкотемпературных свойств жидкости, так как при этих темпе-

¹⁾ Вывод уравнений двухжидкостной гидродинамики, исходя из основных принципов молекулярной динамики, был дан в работе: Н. Н. Боголюбов, К вопросу о гидродинамике сверхтекучей жидкости, Препринт ОИЯИ, Р-1395, Дубна, 1963.— *Прим. ред.*

ратурах имеется только небольшое число возбуждений. Поэтому можно рассматривать каждое $n_{\mathbf{k}}$ как независимое число.

Энергия $\hbar\omega_{\mathbf{k}}$ должна быть определена так, чтобы из (18.1) следовало правильное, согласующееся с экспериментом, выражение для удельной теплоемкости вблизи абсолютного нуля. Из того факта, что при $T \rightarrow 0$ теплоемкость изменяется пропорционально T^3 , следует, что при $|\mathbf{k}| \rightarrow 0$ должно быть $\hbar\omega_{\mathbf{k}} \rightarrow \hbar c|\mathbf{k}|$, где c — скорость звука



Фиг. 127. Энергетический спектр элементарных возбуждений в теории Ландау.

в жидком гелии при абсолютном нуле температуры. При конечных температурах выражение для удельной теплоемкости содержит дополнительный член типа $\exp(-\Delta/kT)$, где Δ — постоянная величина. Следовательно, для больших значений $|\mathbf{k}|$ величина $\omega_{\mathbf{k}}$ должна вести себя как энергия элементарных возбуждений с «энергетической щелью»¹⁾. Ландау постулировал, что

$$\hbar\omega_{\mathbf{k}} = \begin{cases} \hbar ck & (k \ll k_0), \\ \Delta + \frac{\hbar^2 (k - k_0)^2}{2\sigma} & (k \approx k_0), \end{cases} \quad (18.2)$$

где $k = |\mathbf{k}|$ ²⁾, причем постоянные c , Δ , k_0 и σ должны выбираться так, чтобы получить согласование с экспериментальной кривой теплоемкости. Поведение функции $\hbar\omega_{\mathbf{k}}$ изображено на фиг. 127. Линейная часть кривой $\hbar\omega_{\mathbf{k}}$ названа фононной частью, часть кривой вблизи k_0 —

¹⁾ См. задачу 13.4.

²⁾ Мы полагаем, что использование одной буквы k и для обозначения волнового числа, и для обозначения постоянной Больцмана не может привести к недоразумениям.

ротонной частью. Термин «ротон» был введен Ландау, который вначале думал, что эта часть кривой соответствует возбуждениям со спином \hbar , отличным от фононов. Теперь (как мы увидим далее) стало очевидным, что дело идет о двух участках одной и той же непрерывной кривой.

Удельную теплоемкость при низких температурах можно тривиально вычислить, исходя из формулы (18.2), так как мы имеем систему невзаимодействующих бозонов, число которых не сохраняется. Термодинамическое среднее от чисел заполнения $n_{\mathbf{k}}$ равно

$$\langle n_{\mathbf{k}} \rangle = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega_{\mathbf{k}}} - 1}, \quad (18.3)$$

где $\beta = 1/kT$. Внутренняя энергия жидкости равна

$$U = E_0 + \sum_{\mathbf{k}} \hbar \omega_{\mathbf{k}} \langle n_{\mathbf{k}} \rangle = E_0 + \frac{V}{2\pi^2} \int_0^{\infty} dk \frac{k^2 \hbar \omega_{\mathbf{k}}}{e^{\beta \hbar \omega_{\mathbf{k}}} - 1}, \quad (18.4)$$

где V — объем, занимаемый жидкостью. Для удельной теплоемкости при постоянном объеме получаем

$$\frac{1}{Nk} C_V = \frac{1}{Nk} \frac{\partial U}{\partial t}; \quad (18.5)$$

здесь N есть число атомов He^4 в жидкости. При низких температурах существенный вклад в интеграл (18.4) дают только фононная и ротонная части энергетической кривой $\hbar \omega_{\mathbf{k}}$. Поэтому удельную теплоемкость можно приближенно представить в виде суммы двух членов: фононного и ротонного вкладов. Так,

$$\frac{1}{Nk} C_{\text{фонон}} = \frac{2\pi^2 v (kT)^3}{15 \hbar^3 c^3}, \quad (18.6)$$

где $v = V/N$, а m — масса атома He^4 . Ротонный вклад можно вычислить, если рассматривать kT/Δ как малую величину. Получаем

$$\frac{1}{Nk} C_{\text{ротон}} \approx \frac{2\sqrt{\sigma} k_0^2 \Delta^2 v e^{-\Delta/kT}}{(2\pi)^{3/2} \hbar (kT)^{3/2}}. \quad (18.7)$$

Полная удельная теплоемкость равна сумме (18.6) и (18.7). Согласовывая получающуюся формулу с экспериментальными данными, Ландау получил следующие значения постоянных:

$$\begin{aligned} c &= 226 \text{ м/сек}, \\ \frac{\Delta}{k} &= 9^\circ \text{К}, \\ k_0 &= 2 \text{ \AA}^{-1}, \\ \frac{\sigma}{m} &= 0,3. \end{aligned} \quad (18.8)$$

Постоянная c , представляющая собой скорость фононов, должна согласовываться со скоростью звука в жидком He^4 . Прямые измерения последней, экстраполированные к абсолютному нулю, дали величину 239 ± 2 м/сек.

Теория Фейнмана [47, 48] приводит к результатам, сходным с результатами теории Ландау, но проливает больше света на природу элементарных возбуждений в жидком гелии. Кратко сформулируем основные выводы теории Фейнмана.

а. Волновая функция состояния жидкого He^4 , в котором присутствует одно элементарное возбуждение, приближенно выражается формулой

$$\Psi_k = \text{const} \sum_{j=1}^N e^{ik \cdot r_j} \Psi_0,$$

где Ψ_0 — волновая функция основного состояния, а $\hbar k$ — импульс элементарного возбуждения. Как мы выяснили, при $k \rightarrow 0$ эта волновая функция описывает флуктуацию плотности жидкости, т. е. звуковую волну. Следовательно, фононы являются квантованными звуковыми волнами. При конечных k волновая функция Ψ_k описывает внутреннее движение более сложного типа. В частности, функция Ψ_k приблизительно верна при $k \approx k_0$, т. е. в ротонной области.

б. При очень низких энергиях все возбужденные состояния жидкого He^4 учитываются волновой функцией Ψ_k . Все другие типы возбуждений должны быть отделены от основного состояния конечной энергетической щелью. Этот вывод получается на основании правдоподобных рассуждений, в которых главную роль играет статистика Бозе.

Пусть гамильтониан жидкого He^4 выражается формулой

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{j=1}^N \nabla_j^2 + \sum_{l < j} v_{lj}, \quad (18.9)$$

где m — масса атома He^4 , а $v_{lj} = v(|\mathbf{r}_l - \mathbf{r}_j|)$ — потенциальная энергия взаимодействия между l -м и j -м атомами. Будем называть конфигурацией набор значений координат $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$. Волновая функция основного состояния Ψ_0 удовлетворяет уравнению

$$H\Psi_0 = E_0\Psi_0, \quad (18.10)$$

где E_0 — наименьшее возможное собственное значение энергии. Поскольку атомы He^4 являются бозонами, функция Ψ_0 должна быть симметричной по $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$. Мы можем выбрать ее действительной и положительной. Тогда эта функция единственна. Качественно можно считать Ψ_0 приближенно постоянной для всех конфигураций, кроме тех конфигураций, которые соответствуют «соприкосновению» двух атомов. В этом случае $\Psi_0 \approx 0$.

Возможность выбрать функцию Ψ_0 действительной следует из того факта, что H есть действительный оператор. Если Ψ есть некоторая собственная функция H , тогда Ψ^* — тоже собственная функция, соответствующая тому же самому собственному значению. Отсюда следует, что $\Psi_0 + \Psi_0^*$ и $i(\Psi_0 - \Psi_0^*)$ являются собственными функциями, соответствующими одному собственному значению. Следовательно, все собственные функции H могут быть выбраны действительными.

Чтобы показать возможность выбора положительной функции Ψ_0 (см. [46]), заметим, что Ψ_0 минимизирует выражение $(\Psi_0, H\Psi_0)$. Пусть $\Phi_0 = |\Psi_0|$ есть симметричная функция¹⁾. Нетрудно показать, что $(\Phi_0, H\Phi_0) = (\Psi_0, H\Psi_0)$. Следовательно, Φ_0 минимизирует выражение $(\Phi_0, H\Phi_0)$. Это значит, что, заменяя Φ_0 на $\Phi_0 + \delta\Phi_0$, где $\delta\Phi_0$ — произвольная малая вариация, получаем $\delta(\Phi_0, H\Phi_0) = 0$. Отсюда вытекает, что Φ_0 удовлетворяет (18.10). Поскольку потенциал конечен, первые производные должны были бы обращаться в нуль. Отсюда следует, что функция Ψ_0 никогда не меняет знака, так как в противном случае существовала бы узловая поверхность, на которой не только Ψ_0 , но и все ее первые производные должны были бы обращаться в нуль. Поскольку (18.10) есть уравнение в частных производных второго порядка, функция Φ_0 , а, следовательно, и Ψ_0 должны были бы тождественно равняться нулю. Таким образом, Ψ_0 никогда не меняет знака, и мы можем выбрать эту функцию положительной.

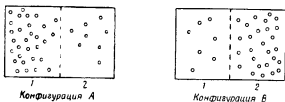
Единственность функции Ψ_0 следует из того обстоятельства, что волновая функция основного состояния никогда не меняет знака. Если Ψ_1 и Ψ_2 — две нормированные волновые функции основного состояния, тогда $\Psi_1 - \Psi_2$ также является волновой функцией основного состояния, не меняющей знака. Это значит, что одна из функций всегда больше другой. Значит, Ψ_1 и Ψ_2 не могут быть обе нормированными, если они не равны друг другу, т. е. $\Psi_1 = \Psi_2$.

Рассмотрим теперь слабо возбужденные состояния жидкости. Волновая функция Ψ возбужденного состояния должна быть ортогональной к Ψ_0 и должна оставаться симметричной по отношению к перестановке любой пары координат частиц. Поскольку функция Ψ_0 положительна для всех конфигураций, функция Ψ должна быть положительной для половины конфигураций и отрицательной для другой половины конфигураций, так как только в этом случае она может быть ортогональной к Ψ_0 . Пусть A обозначает конфигурацию, соответствующую наибольшему положительному значению Ψ , а B — конфигурацию, соответствующую наименьшему отрицательному значению Ψ . Как выбрать A и B , чтобы энергия состояния Ψ была наименьшей возможной?

Конфигурация задана, когда заданы значения всех координат r_1, \dots, r_N . Чтобы изменить конфигурацию, мы изменяем некоторые или все значения координат r_1, \dots, r_N . Координаты, соответствующие конфигурациям A и B , должны быть различными, но они не могут отличаться только перестановкой, так как волновая функция инвариантна относительно такой перестановки. При этом координаты, соответствующие конфигурациям A и B , должны раз-

¹⁾ Заметим, что именно в этом пункте существенно используется статистика Бозе.

лжаться насколько это возможно, но так, чтобы кинетическая энергия была малой. Фейнман приводит следующие качественные соображения относительно конфигураций A и B . Разделим объем системы на две части 1 и 2. При конфигурации A в части 1 содержится больше частиц, чем в части 2, а в конфигурации B частицы, наоборот, сосредоточены в основном в части 2, как показано на фиг. 128. Для конфигурации A волновая функция Ψ должна иметь положительный



Ф и г. 128. Наглядное изображение волновой функции Фейнмана (18.11).

максимум; для конфигурации B волновая функция Ψ должна иметь отрицательный минимум. Следовательно, состояние Ψ выглядит как состояние, в котором имеется звуковая волна очень большой длины. В соответствии с этим Фейнман постулирует форму

$$\Psi = \sum_{j=1}^N f(\mathbf{r}_j) \Psi_0, \quad (18.11)$$

где функцию $f(\mathbf{r})$ надо определить из условия минимума энергии состояния Ψ . Далее будет объяснено, почему (18.11) может описывать звуковую волну. Важно отметить, что эти соображения непригодны, если мы имеем не симметричную, а антисимметричную волновую функцию. Тогда при перестановке частиц волновая функция не остается неизменной, а меняет знак. Требование минимальности величины

$$\frac{(\Psi, H\Psi)}{(\Psi, \Psi)}$$

определяет функцию $f(\mathbf{r}_j)$. Фейнман приводит различные примеры возможных форм функции Ψ , чтобы подтвердить вывод о том, что все формы, отличные от (18.11), приводят к энергиям, отличающимся от энергии основного состояния на конечную величину. Эти примеры читатель может найти в указанных выше оригинальных работах Фейнмана [47, 48].

Пусть

$$F \equiv \sum_{j=1}^N f(\mathbf{r}_j). \quad (18.12)$$

Тогда

$$\begin{aligned} (H - E_0)\Psi &= HF\Psi_0 - E_0F\Psi_0 = \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{j=1}^N [(\nabla_j^2 F)\Psi_0 + 2(\nabla_j F) \cdot (\nabla_j \Psi_0)] + [(H - E_0)\Psi_0]F. \end{aligned}$$

Последний член равен нулю согласно (18.10). Поэтому можно написать

$$(H - E_0)\Psi = \frac{1}{\Psi_0} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{j=1}^N \nabla_j \cdot (\rho_N \nabla_j F) \right], \quad (18.13)$$

где

$$\rho_N \equiv \Psi_0^2(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (18.14)$$

Проведем далее следующее вычисление:

$$\begin{aligned} \mathcal{E} \equiv (\Psi, (H - E_0)\Psi) &= -\frac{\hbar^2}{2m} \int d^{3N}r F^* \sum_{j=1}^N \nabla_j \cdot (\rho_N \nabla_j F) = \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{j=1}^N \int d^{3N}r (\nabla_j F^*) \cdot (\nabla_j F) \rho_N = \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{j=1}^N \int d^{3N}r [\nabla_j f^*(\mathbf{r}_j) \cdot \nabla_j f(\mathbf{r}_j)] \rho_N. \end{aligned}$$

Поскольку ρ_N есть симметричная функция координат $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$,

$$\mathcal{E} = \frac{N\hbar^2}{2m} \int d^{3N}r [\nabla_1 f^*(\mathbf{r}_1) \cdot \nabla_1 f(\mathbf{r}_1)] \rho_N = \frac{N\hbar^2 \rho_0}{2m} \int d^3r \nabla f^*(\mathbf{r}) \cdot \nabla f(\mathbf{r}), \quad (18.15)$$

где величина

$$\rho_0 \equiv \int d^3r_2 \dots d^3r_N \rho_N \quad (18.16)$$

постоянна для достаточно больших систем. Определим

$$\begin{aligned} \mathcal{G} \equiv (\Psi, \Psi) &= \int d^{3N}r F^* F \rho_N = \\ &= \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \int d^{3N}r f^*(\mathbf{r}_i) f(\mathbf{r}_j) \rho_N = \\ &= \sum_{i=1}^N \int d^{3N}r |f(\mathbf{r}_i)|^2 \rho_N + \sum_{i \neq j} \int d^{3N}r f^*(\mathbf{r}_i) f(\mathbf{r}_j) \rho_N = \\ &= N\rho_0 \int d^3r |f(\mathbf{r})|^2 + N(N-1) \int d^3r_1 d^3r_2 f^*(\mathbf{r}_1) f(\mathbf{r}_2) \rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2). \end{aligned} \quad (18.17)$$

где

$$\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \equiv \int d^3r_3 \dots d^3r_N \rho_N. \quad (18.18)$$

Определим парную корреляционную функцию $D(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$ формулой

$$\begin{aligned} D(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) &\equiv \frac{1}{\rho_0} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \int d^3N r' \delta(\mathbf{r}'_i - \mathbf{r}_1) \delta(\mathbf{r}'_j - \mathbf{r}_2) \rho_N = \\ &= N \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) + \frac{1}{\rho_0} N(N-1) \rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2); \end{aligned} \quad (18.19)$$

она равна отнесенной к единице объема вероятности найти частицу в точке \mathbf{r}_1 , если известно, что другая частица находится в точке \mathbf{r}_2 , в системе, находящейся в основном состоянии. Тогда

$$\mathcal{G} = \rho_0 \int d^3r_1 d^3r_2 f^*(\mathbf{r}_1) f(\mathbf{r}_2) D(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|). \quad (18.20)$$

Чтобы определить $f(\mathbf{r})$, минимизируем \mathcal{G} при условии, что $\mathcal{G} = 1$:

$$\delta \mathcal{G} - N \hbar \omega \delta \mathcal{G} = 0, \quad (18.21)$$

где ω — неопределенный множитель Лагранжа. Производя вариацию, находим дифференциальное уравнение для функции $f(\mathbf{r})$:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 f(\mathbf{r}) - \hbar \omega \int d^3r' D(r') f(\mathbf{r} + \mathbf{r}') = 0, \quad (18.22)$$

которое решается, если мы потребуем,

$$f(\mathbf{r}) = \text{const } e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}},$$

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \hbar \omega \int d^3r' D(r') e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}'} = 0, \quad (18.23)$$

где \mathbf{k} — произвольный отличный от нуля вектор. Соответствующее значение ω обозначается символом $\omega_{\mathbf{k}}$ ¹⁾:

$$\hbar \omega_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2mS(k)}, \quad (18.24)$$

где $S(k)$ есть фурье-образ функции $D(r)$:

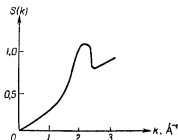
$$S(k) = \int d^3r e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} D(r). \quad (18.25)$$

Подставляя (18.23) в (18.15), находим, что энергия возбужденного состояния для данного \mathbf{k} есть

$$E_{\mathbf{k}} = E_0 + \hbar \omega_{\mathbf{k}}. \quad (18.26)$$

¹⁾ Формула (18.24) с явным выражением для функции $S(k)$ в случае слабонеидеального бозе-газа была получена Н. Н. Боголюбовым и Д. Н. Зубаревым [ЖЭТФ, 28, 129 (1955)]. — *Прим. ред.*

Физический смысл соотношений (18.23) и (18.26) состоит в следующем: для данного вектора $\mathbf{k} \neq 0$ функция (18.23) минимизирует энергию, причем энергия определяется соотношением (18.26). Имеет смысл рассматривать \mathbf{k} как квантовое число, поскольку соотношение (18.23) определяет собственную функцию оператора полного импульса системы с собственным значением $\hbar\mathbf{k}$. Действительно, воспользовавшись (18.23),



Ф и г. 129. Фурье-образ парной корреляционной функции жидкого He^4 (экспериментальная кривая).

приходим к следующей волновой функции, описывающей возбужденное состояние:

$$\Psi_{\mathbf{k}} = \text{const} \sum_{j=1}^N e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j} \Psi_0. \quad (18.27)$$

Очевидно, что

$$\mathbf{P}_{\text{опер}} \Psi_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar}{i} \sum_{j=1}^N \nabla_j \Psi_{\mathbf{k}} = \hbar\mathbf{k} \Psi_{\mathbf{k}}, \quad (18.28)$$

где $\mathbf{P}_{\text{опер}}$ есть оператор полного импульса. Волновая функция $\Psi_{\mathbf{k}}$ ортогональна к Ψ_0 , так как в силу (18.27) и эрмитовости оператора $\mathbf{P}_{\text{опер}}$

$$\hbar\mathbf{k} (\Psi_{\mathbf{k}}, \Psi_0) = (\mathbf{P}_{\text{опер}} \Psi_{\mathbf{k}}, \Psi_0) = (\Psi_{\mathbf{k}}, \mathbf{P}_{\text{опер}} \Psi_0) = 0. \quad (18.29)$$

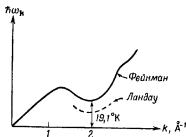
При $\mathbf{k} \neq 0$ имеем

$$(\Psi_{\mathbf{k}}, \Psi_0) = 0. \quad (18.30)$$

Чтобы найти $\omega_{\mathbf{k}}$, надо подставить в (18.24) экспериментально найденную функцию $S(k)$, график которой представлен на фиг. 129. Тогда получаем кривую зависимости энергии $\hbar\omega_{\mathbf{k}}$ от волнового числа k , изображенную на фиг. 130. Количественно она значительно отличается от кривой Ландау, полученной путем согласования параметров кривой с опытными данными по теплоемкости, однако „ротонная“ часть имеет качественно правильный характер. Количественные различия связаны,

по-видимому, с ограниченностью выбора формы пробной волновой функции (18.27), которая справедлива, вообще говоря, только при очень малых k . Важным достоинством теории Фейнмана является тот факт, что она не содержит никаких специально подбираемых параметров¹⁾.

При очень малых k волновая функция описывает возбуждение типа звуковой волны. Это следует из свойства функции Ψ_0 . Предположим,



Фиг. 130. Энергетический спектр элементарных возбуждений в жидком He^4 в теории Фейнмана.

что Ψ_0 есть волновая функция основного состояния идеального газа (т. е. постоянная). Тогда (18.27) представляет собой волновую функцию состояния, в котором возбуждена одна частица с импульсом k . Такое состояние, конечно, не соответствует звуковой волне. Какой вид имеет функция Ψ_k для идеального газа? Поскольку в этом случае Ψ_0 есть постоянная, достаточно рассмотреть множитель $\sum_j \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j)$.

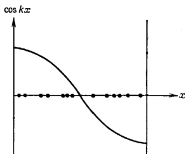
Его величина максимальна, когда координаты \mathbf{r}_j таковы, что $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j = 2\pi n$ ($n = 0, 1, 2, \dots$). При других значениях координат этот множитель практически равен нулю. Таким образом, функция Ψ_k очень велика в отдельных изолированных точках конфигурационного пространства и равна нулю во всех остальных точках этого пространства.

В случае жидкого He^4 , когда функция Ψ_0 имеет описанный ранее вид, мы сталкиваемся с совершенно иной ситуацией. Чтобы составить себе представление о том, как выглядит волновая функция Ψ_k в этом случае, рассмотрим одномерную задачу. Действительная часть функции Ψ_k равна

$$\sum_{j=1}^N \cos(kx_j) \Psi_0(x_1, \dots, x_N).$$

¹⁾ Усовершенствованная пробная функция, приводящая к более удовлетворительным количественным результатам, была предложена в работе Фейнмана и Коена [49].

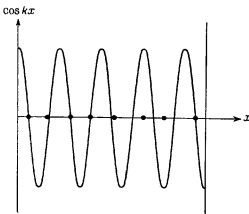
Поведение этой функции существенно различно при $kr_0 \ll 1$ и при $kr_0 \gg 1$, где r_0 — среднее расстояние между частицами. Начертим



Фиг. 131. Графическое определение величины $\sum_j \cos(kx_j)$.

Кривая соответствует случаю $kr_0 \ll 1$, где r_0 — среднее расстояние между частицами.

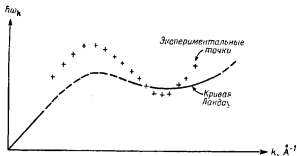
график $\cos(kx)$ как функции x и поместим на оси абсцисс N точек, представляющих положения N частиц. Тогда значения $\cos(kx_j)$ могут



Фиг. 132. Тот же график, что и на фиг. 131, но для случая $kr_0 \gg 1$.

быть получены непосредственно из графика. Для $kr_0 \ll 1$ такой график показан на фиг. 131. Множитель $\sum_j \cos(kx_j)$ равен нулю при равномерном распределении частиц, так как в этом случае величина kx_j имеет случайный характер, а множитель Ψ_0 равен нулю при любом

„соприкосновении“ частиц. Таким образом, оба множителя противостоят друг другу. Первый множитель как бы стремится сблизить частицы, второй, наоборот, стремится распределить их равномерно по оси. Волновая функция имеет наибольшую величину, когда частицы распределены в пространстве так, что число частиц в области, где $\cos kx > 0$, превосходит число частиц в области, где $\cos kx < 0$, и наоборот. Это соответствует синусоидальному пространственному



Фиг. 133. Энергетический спектр элементарных возбуждений в жидком He⁴, найденный из экспериментов по рассеянию нейтронов.

изменению плотности частиц, т. е. звуковой волне. В случае же $kr_0 \gg 1$, как это видно из фиг. 132, ситуация меняется: Ψ_k имеет вид волновой функции для идеального газа (т. е. волновой функции, описывающей одночастичные возбуждения).

До сих пор существование фононов и ротонов было доказано только косвенным образом, но поскольку они являются элементарными возбуждениями, несущими энергию и импульс, они должны быть непосредственно наблюдаемы, например в экспериментах по рассеянию нейтронов в жидком He⁴ [50]. Эксперименты [51, 52] с очевидностью подтверждают действительное существование фононов и ротонов¹⁾. В этих опытах непосредственно наблюдался энергетический спектр $\hbar\omega_k$. Результаты показаны на фиг. 133, где приведена также кривая Ландау. Экспериментальные значения постоянных теории Ландау таковы:

$$\begin{aligned} c &= (239 \pm 5) \text{ м/сек}, \\ \frac{\Delta}{k} &= (8,65 \pm 0,04)^\circ \text{ К}, \\ k_0 &= (1,92 \pm 0,01) \text{ \AA}^{-1}, \\ \frac{\sigma}{m} &= 0,16 \pm 0,01. \end{aligned} \tag{18.31}$$

¹⁾ Измерения производились при температуре около 1° К.

Заметим, что вся кривая $h\omega_k$, включая максимум между фоновой и ротонной областями, была получена путем непосредственного создания возбуждения в жидкости. По-видимому, можно считать, что вся кривая является дисперсионной кривой для возбуждений одного типа. Это указывает, что ротон, как и фотон, не имеет собственного момента количества движения, т. е. спина [53]¹⁾.

§ 4. РАВНОВЕСНЫЕ СВОЙСТВА ВБЛИЗИ АБСОЛЮТНОГО НУЛЯ

Работы Ландау и Фейнмана показали, что формула (18.1) является разумным выражением для низколежащих энергетических уровней жидкого гелия. Из этой формулы могут быть получены все термодинамические величины вблизи абсолютного нуля.

Свободная энергия Гельмгольца и энтропия выражаются формулами

$$A = E_0 - kT \sum_{k \neq 0} \ln [1 + \langle n_k \rangle], \quad (18.32)$$

$$\frac{S}{k} = \frac{1}{kT} \sum_{k \neq 0} h\omega_k \langle n_k \rangle + \sum_{k \neq 0} \ln [1 + \langle n_k \rangle], \quad (18.33)$$

где $\langle n_k \rangle$ дается выражением (18.3). Внутренняя энергия и удельная теплоемкость были вычислены ранее. Эти формулы справедливы только в том случае, когда

$$\frac{1}{N} \sum_{k \neq 0} \langle n_k \rangle \ll 1. \quad (18.34)$$

Вклад в энтропию жидкости дают только элементарные возбуждения. Таким образом, можно интерпретировать разреженный газ элементарных возбуждений как нормальную компоненту жидкости, а остальную часть жидкости, т. е. среду, в которой возникают возбуждения, рассматривать как сверхтекучую компоненту. При абсолютном нуле $\sum \langle n_k \rangle = 0$, так что жидкость содержит только сверхтекучую компоненту. При увеличении температуры величина $\sum \langle n_k \rangle$ растет, следовательно, увеличивается количество нормальной компоненты жидкости.

Чтобы дать более конкретное описание двух жидкостей, рассмотрим волновую функцию жидкости. Пусть $f(\mathbf{r})$ есть волновая функция, соответствующая волновому пакету, и пусть

$$\Psi_f \equiv \sum_{j=1}^N f(\mathbf{r}_j) \Psi_0. \quad (18.35)$$

¹⁾ В работе [53] предлагаются эксперименты по непосредственному измерению спина ротона.

Тогда Ψ_f есть волновая функция жидкости, в которой присутствует волновой пакет фононов. Предположим, что $g(\mathbf{r})$ есть другой волновой пакет, не перекрывающийся с $f(\mathbf{r})$. Тогда функция

$$\Psi_{fg} \equiv \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N f(\mathbf{r}_i) g(\mathbf{r}_j) \Psi_0 \quad (18.36)$$

описывает состояние с двумя волновыми пакетами в жидкости. Аналогичным образом можно определить $\Psi_{fg\hbar}$ и т. д. При очень низких температурах волновая функция жидкости может быть представлена как *некогерентная*¹⁾ суперпозиция таких волновых функций, описывающих состояния с 0, 1, 2, ... волновыми пакетами фононов. Коэффициенты этой суперпозиции зависят от температуры так, что средние числа заполнения фононов равны $\langle n_{\mathbf{k}} \rangle$. Волновую функцию основного состояния Ψ_0 , входящую в формулы (18.35), (18.36) и другие аналогичные выражения, можно рассматривать как волновую функцию сверхтекучей компоненты. Эта интерпретация справедлива только в области очень низких температур, где выполняется условие (18.34), и не может быть распространена на другие температуры. Тот факт, что в (18.35) и (18.36) входит одна и та же функция Ψ_0 , является аппроксимацией, которая не может быть удовлетворительной, когда возбуждено много фононов.

Если нас интересуют только свойства жидкости при абсолютном равновесии, то более четкого определения двухжидкостной модели дать нельзя. Например, неизвестно, как определить ρ_n и ρ_s , поскольку неясно, что понимать под «массой» элементарного возбуждения. В действительности основная задача двухжидкостной модели состоит в описании неравновесных процессов, в частности второго звука. Чтобы обосновать двухжидкостную модель, надо рассмотреть кинетическую теорию He II.

§ 5. ДВИЖЕНИЕ СВЕРХТЕКУЧЕЙ КОМПОНЕНТЫ

При обсуждении кинетической теории²⁾ He II важно быть уверенным в том, что в предшествующих рассуждениях мы не упустили из вида ни одной возможной формы движения жидкости. Мы подозреваем, что это не так.

Волновая функция $\Psi_{\mathbf{k}}$ состояния с одним элементарным возбуждением, описываемая выражением (18.27), соответствует энергии $E_0 + \hbar\omega_{\mathbf{k}}$ и импульсу \mathbf{k} . Состояние жидкости, характеризуемое числами заполнения $\{n_{\mathbf{k}}\}$, удовлетворяющими условию $\sum n_{\mathbf{k}} \ll N$, должно

¹⁾ Потому что мы должны представить жидкость ансамблем. См. гл. 9, § 1.

²⁾ Обсуждение кинетической теории He II проводится по той же схеме, которая была развита Ли и Янгом [54] для бозе-газа из твердых сфер.

иметь полную энергию E_n и полный импульс \mathbf{P}_n , выражаемые формулами¹⁾

$$\begin{aligned} E_n &= E_0 + \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \omega_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}}, \\ \mathbf{P}_n &= \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \mathbf{k} n_{\mathbf{k}}. \end{aligned} \quad (18.37)$$

Однако полный импульс в таком состоянии связан исключительно с элементарными возбуждениями, т. е. с нормальной компонентой жидкости. Интуитивно кажется очевидным, что должны существовать состояния, в которых вклад в полный импульс дает не только нормальная, но и сверхтекучая компонента жидкости. Покажем, что это на самом деле так.

Пусть векторы $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$ определяют положения N атомов жидкости, а $\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N$ являются операторами импульса N атомов жидкости с обычными правилами перестановки. Рассмотрим преобразование

$$\begin{aligned} \mathbf{r}'_j &= \mathbf{r}_j, \\ \mathbf{p}'_j &= \mathbf{p}_j + \mathbf{k}_s, \end{aligned} \quad (j = 1, \dots, N), \quad (18.38)$$

где \mathbf{k}_s — произвольный волновой вектор. Это преобразование является каноническим, так как $[\mathbf{r}'_j, \mathbf{p}'_j] = [\mathbf{r}_j, \mathbf{p}_j]$. Действительно,

$$\begin{aligned} \mathbf{r}'_j &= e^{-iG} \mathbf{r}_j e^{iG}, \\ \mathbf{p}'_j &= e^{-iG} \mathbf{p}_j e^{iG}, \end{aligned} \quad (j = 1, \dots, N), \quad (18.39)$$

где G — эрмитов оператор

$$G = \mathbf{k}_s \cdot \sum_{j=1}^N \mathbf{r}_j. \quad (18.40)$$

Пусть H и $\mathbf{P}_{\text{опер}}$ соответственно представляют собой гамильтониан и оператор полного импульса системы:

$$\begin{aligned} H &= -\frac{1}{2m} \sum_{j=1}^N \nabla_j^2 + \sum_{i < j} v(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|), \\ \mathbf{P}_{\text{опер}} &= \frac{1}{i} \sum_{j=1}^N \nabla_j. \end{aligned} \quad (18.41)$$

¹⁾ Здесь и далее мы используем систему единиц, в которой $\hbar = 1$.

Тогда ¹⁾

$$e^{-iG} H e^{iG} = H + \frac{1}{m} \mathbf{k}_s \cdot \mathbf{P}_{\text{опер}} + \frac{Nk_s^2}{2m}, \quad (18.42)$$

$$e^{-iG} \mathbf{P}_{\text{опер}} e^{iG} = \mathbf{P}_{\text{опер}} + N\mathbf{k}_s.$$

Следовательно, если Ψ является одновременно собственной функцией операторов H и $\mathbf{P}_{\text{опер}}$, то $e^{-iG}\Psi$ также обладает этим свойством. Кроме того, если (18.37) представляют собственные значения H и $\mathbf{P}_{\text{опер}}$, то этим же качеством обладают следующие выражения:

$$E_n(\mathbf{k}_s) = E_0 + \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \left(\omega_{\mathbf{q}} + \frac{1}{m} \mathbf{k}_s \cdot \mathbf{q} \right) n_{\mathbf{q}} + \frac{Nk_s^2}{2m}, \quad (18.43)$$

$$\mathbf{P}_n(\mathbf{k}_s) = \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \mathbf{q} n_{\mathbf{q}} + N\mathbf{k}_s. \quad (18.44)$$

Вектор \mathbf{k}_s является новым квантовым числом, характеризующим множество собственных значений, включающее (18.37) как частный случай, для которого $\mathbf{k}_s = 0$.

Чтобы дать физическую интерпретацию выражений (18.43) и (18.44), заметим, что преобразование G является преобразованием Галилея. Если Ψ_0 есть волновая функция основного состояния покоящейся жидкости, тогда $e^{-iG}\Psi_0$ есть та же самая волновая функция в системе координат, равномерно движущейся относительно первой. Имеем

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_{\text{опер}} e^{-iG} \Psi_0 &= e^{-iG} (e^{iG} \mathbf{P}_{\text{опер}} e^{-iG}) \Psi_0 = \\ &= e^{-iG} (\mathbf{P}_{\text{опер}} + N\mathbf{k}_s) \Psi_0 = N\mathbf{k}_s e^{-iG} \Psi_0. \end{aligned}$$

Следовательно, $N\mathbf{k}_s$ есть импульс сверхтекучей компоненты. Рассмотрим теперь волновую функцию $e^{-iG}\Psi_{\mathbf{q}}$, где $\Psi_{\mathbf{q}}$ определяется формулой (18.27). Получаем

$$e^{-iG}\Psi_{\mathbf{q}} = e^{-iG} \sum_{j=1}^N e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j} \Psi_0 = \sum_{j=1}^N e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j} (e^{-iG}\Psi_0).$$

Кроме того,

$$\mathbf{P}_{\text{опер}} e^{-iG}\Psi_{\mathbf{q}} = (\mathbf{q} + N\mathbf{k}_s) e^{-iG}\Psi_{\mathbf{q}}.$$

Таким образом, вектор \mathbf{q} в (18.43) и (18.44) является волновым вектором возбуждения по отношению к движущейся сверхтекучей компоненте. Импульс элементарного возбуждения в системе координат, движущейся вместе со сверхтекучей компонентой, равен \mathbf{q} ; в лабораторной системе координат он равен $\mathbf{q} + N\mathbf{k}_s$.

¹⁾ Доказательство.

$$e^{-iG} H e^{iG} = H - i [G, H] - \frac{1}{2!} [G, [G, H]] - \frac{i}{3!} [G, [G, [G, H]]] + \dots$$

На третьем члене ряд обрывается.

При вычислениях в § 4 мы не учитывали состояний с $\mathbf{k}_s \neq 0$. Совершили ли мы при этом ошибку? На этот вопрос следует ответить отрицательно, так как при абсолютном равновесии $\langle \mathbf{k}_s \rangle = 0$, если жидкость покоится. Чтобы доказать это, докажем более общий результат: в условиях абсолютного равновесия

$$\langle \mathbf{k}_s \rangle = \frac{\mathbf{P}}{N}, \quad (18.45)$$

где \mathbf{P} — полный импульс жидкости, являющийся заданным параметром.

Вычислим статистическую сумму жидкости с уровнями энергии (18.43) при условии, что

$$\mathbf{P} = \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \mathbf{q} n_{\mathbf{q}} + N \mathbf{k}_s, \quad (18.46)$$

где \mathbf{P} — заданный вектор. Статистическая сумма будет функцией \mathbf{P} , а также N , v и T , но мы не будем явно выписывать последние переменные. Таким образом,

$$Q(\mathbf{P}) = e^{-\beta E_0} \sum'_{\{n_s, \{\mathbf{q}\}\}} \exp \left\{ -\beta \left[\frac{N k_s^2}{2m} + \sum_{\mathbf{q} \neq 0} \left(\omega_{\mathbf{q}} + \frac{\mathbf{q} \cdot \mathbf{k}_s}{m} \right) n_{\mathbf{q}} \right] \right\}, \quad (18.47)$$

где сумма \sum' распространяется на все наборы $\{n_{\mathbf{q}}\}$ и все значения \mathbf{k}_s , удовлетворяющие условию (18.46). Определим следующую производящую функцию:

$$\mathcal{Z}(\mathbf{w}) \equiv \sum_{\mathbf{P}} e^{\beta \mathbf{w} \cdot \mathbf{P}} Q(\mathbf{P}), \quad (18.48)$$

причем сумма по \mathbf{P} распространяется на все векторы вида

$$\mathbf{P} = \frac{2\pi \mathbf{n}}{L}, \quad (18.49)$$

где $L = V^{1/3}$, а \mathbf{n} есть вектор с компонентами $0, \pm 1, \pm 2, \dots$. Если $t_j = e^{(2\pi i/L) \omega_j}$ ($j = 1, 2, 3$), тогда

$$Q(\mathbf{P}) = \frac{1}{(2\pi i)^3} \oint dt_1 \oint dt_2 \oint dt_3 \frac{\mathcal{Z}(\mathbf{w})}{t_1^{n_1+1} t_2^{n_2+1} t_3^{n_3+1}},$$

где $n_j \equiv (L/2\pi) P_j$, а контуры интегрирования представляют собой окружности с центром в точке $t_j = 0$. Можно также написать

$$Q(\mathbf{P}) = \frac{1}{V} \left(\frac{\beta}{i} \right)^3 \int_0^{2\pi} d\omega_1 \int_0^{2\pi} d\omega_2 \int_0^{2\pi} d\omega_3 e^{-\beta \mathbf{P} \cdot \mathbf{w}} \mathcal{Z}(\mathbf{w}), \quad (18.50)$$

Непосредственно можно убедиться, что

$$\mathcal{S}(\mathbf{w}) = \frac{V}{(2\pi)^3} e^{-\beta E_1 + \frac{1}{2} N \beta m w^2} \int d^3K e^{-N[\beta(k^2/2m) + g(\mathbf{K})]}, \quad (18.51)$$

где

$$g(\mathbf{K}) = \frac{v}{(2\pi)^3} \int d^3q \ln(1 - e^{-\beta(\epsilon_q + \mathbf{K} \cdot \mathbf{q})}). \quad (18.52)$$

При $N \rightarrow \infty$ интеграл $\mathcal{S}(\mathbf{w})$ можно вычислить методом перевала¹⁾; в результате находим

$$\frac{1}{N} \ln \mathcal{S}(\mathbf{w}) = -\frac{\beta E_0}{N} + \frac{1}{2} \beta m w^2 - \frac{v}{(2\pi)^3} \int d^3q \ln(1 - e^{-\beta \epsilon_q}). \quad (18.53)$$

Обозначим символом Q_0 статистическую сумму жидкости с уровнями энергии (18.37). Подставляя (18.53) в (18.50), получаем при $N \rightarrow \infty$

$$\frac{1}{N} \ln Q(\mathbf{P}) = \frac{1}{N} \ln Q_0 - \frac{\beta}{2m} \left(\frac{\mathbf{P}}{N}\right)^2. \quad (18.54)$$

Таким образом, $\langle n_q \rangle$ по-прежнему дается формулой (18.3). Вычисляя среднее по ансамблю от (18.46) и замечая, что $\sum \mathbf{q} \langle n_q \rangle = 0$, находим

$$\mathbf{P} = N \langle \mathbf{k}_s \rangle,$$

т. е. соотношение (18.45). Этот результат показывает, что при абсолютном равновесии в системе координат, движущейся вместе со сверхтекучей компонентой, полный импульс газа возбуджений равен нулю. Другими словами, *не существует относительного движения центра масс нормальной компоненты жидкости относительно сверхтекучей компоненты.*

Предположим, что в начальный момент времени возникла ситуация, в которой нарушено условие (18.45). Тогда система не находится в равновесии и спустя некоторый промежуток времени приходит в состояние, в котором уже выполняется соотношение (18.45). Статистическая механика не может, однако, установить, через какой промежуток времени установится состояние равновесия. Без общей кинетической теории можно только догадываться об ответе. Мы считаем, что установление состояния, для которого выполняется соотношение (18.45), должно потребовать макроскопически большого промежутка времени. Действительно, пока справедливо соотношение (18.43) для уровней энергии, абсолютное равновесие вообще не может установиться. Причина этого лежит в следующем. Чтобы установилось состояние, описываемое соотношением (18.45), должна происходить передача импульса от газа элементарных возбуджений каким-то другим объектам. Однако, согласно (18.43), возбуджения устойчивы и механизма передачи импульса не существует. При более строгом исследовании

¹⁾ См. гл. 10, § 1.

необходимо учесть взаимодействие элементарных возбуждений друг с другом и конечность времени жизни возбуждения. Только таким образом можно вообще обсуждать процесс приближения к абсолютному равновесию.

Мы принимаем, что в хорошем приближении время жизни элементарного возбуждения можно считать бесконечным. Кинетическая теория, полученная в этом предположении, аналогична нулевому приближению в классической кинетической теории газов и ведет к гидродинамике невязкой жидкости. Кроме того, делается предположение, что P и k_x являются *независимыми* переменными. Такой подход не соответствует состоянию абсолютного равновесия; по существу рассматриваются *квазиравновесные* ситуации.

Сделанное предположение эквивалентно допущению, что жидкость обладает дополнительной новой степенью свободы, связанной с возможностью относительного движения нормальной и сверхтекучей компонент жидкости. Существование этой новой степени свободы и лежит в основе всех явлений переноса в He II, известных под общим названием сверхтекучести.

§ 6. КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ВБЛИЗИ АБСОЛЮТНОГО НУЛЯ

Постановка задачи

Чтобы рассеять все иллюзии, надо подчеркнуть с самого начала, что не существует общей кинетической теории, которая могла бы сравниться по степени развития с общей статистической механикой. Данное рассмотрение является эвристическим; в его основу положена схема обычной классической кинетической теории газов. Все рассуждения основаны на предположении, что существует некоторая длина d , удовлетворяющая следующим условиям.

а. Значение d является малым в макроскопическом смысле, но большим по сравнению с тепловой длиной волны и средним расстоянием между атомами, так что свойства жидкости в объеме d^3 приближаются к свойствам бесконечно протяженной системы. Это значит, что объем d^3 должен содержать достаточное число атомов для того, чтобы к нему можно было применить статистическое рассмотрение, но в то же время этот объем должен быть настолько мал, чтобы его можно было рассматривать как „точку“ в макроскопическом смысле. Ясно, что это условие не может выполняться при произвольно малой температуре.

б. Свойства жидкости таковы, что все термодинамические функции практически не изменяются на расстояниях порядка d . Тогда можно считать, что в каждом объеме d^3 система находится в состоянии равновесия при данных температуре, давлении, плотности и полном среднем импульсе.

Пусть ϵ , s , p обозначают соответственно плотность внутренней энергии, плотность энтропии и плотность импульса жидкости. Поступим определенным выражения для следующих потоков, которые сохраняются в том приближении, когда пренебрежимо малы все диссипативные явления:

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_p & \text{ (поток массы),} \\ \mathbf{J}_\epsilon & \text{ (поток энергии),} \\ \mathbf{J}_s & \text{ (поток энтропии),} \\ T_{ij} & \text{ (поток импульса),} \end{aligned} \quad (18.55)$$

причем T_{ij} есть i -я компонента „потока j -й компоненты импульса“. Изменения локальных термодинамических функций в пространстве и времени описываются законами сохранения:

$$\frac{\partial p}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_p = 0 \quad \text{(сохранение массы),} \quad (18.56)$$

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_\epsilon = 0 \quad \text{(сохранение энергии),} \quad (18.57)$$

$$\frac{\partial s}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_s = 0 \quad \text{(сохранение энтропии),} \quad (18.58)$$

$$\frac{\partial p_i}{\partial t} + \sum_{j=1}^3 \frac{\partial T_{ij}}{\partial x_j} = 0 \quad \text{(сохранение импульса).} \quad (18.59)$$

При подстановке явных выражений для потоков эти уравнения становятся уравнениями гидродинамики в низшем приближении.

Квазиравновесная термодинамика

В соответствии с только что изложенной схемой надо вначале исследовать равновесные свойства бесконечно протяженной жидкости с однородной температурой T , удельным объемом v и полным импульсом \mathbf{P} . Под термином „равновесие“, однако, мы понимаем здесь и абсолютное равновесие и квазиравновесие в смысле, указанном в конце § 5. В связи с этим мы вводим новый независимый термодинамический параметр—вектор \mathbf{k}_s , входящий в формулу (18.44).

Квазиравновесная термодинамика может быть получена из статистической суммы:

$$Q(\mathbf{P}, \mathbf{k}_s) = \exp\left(-\beta E_0 - N\beta \frac{k_s^2}{2m}\right) \sum'_{\{n\}} \exp\left[-\beta \sum_q \left(\omega_q + \frac{\mathbf{k}_s \cdot \mathbf{q}}{m}\right) n_q\right], \quad (18.60)$$

где сумма \sum' берется при условии

$$\sum_{q \neq 0} q n_q = \mathbf{P} - N\mathbf{k}_s, \quad (18.61)$$

причем подразумевается также зависимость статистической суммы от T и ν . Можно вновь представить статистическую сумму в форме, аналогичной (18.50), а именно:

$$Q(\mathbf{P}, \mathbf{k}_s) = \frac{1}{V} \left(\frac{\beta}{l} \right)^3 e^{-\beta E_0 - N\beta(k_s^2/2m)} \times \\ \times \int_0^{2\pi} dw_1 \int_0^{2\pi} dw_2 \int_0^{2\pi} dw_3 e^{-\beta(\mathbf{P} - N\mathbf{k}_s) \cdot \mathbf{w}} \mathcal{S}(\mathbf{w}, \mathbf{k}_s), \quad (18.62)$$

где

$$\mathcal{S}(\mathbf{w}, \mathbf{k}_s) \equiv \sum_{\{n\}} \exp \left\{ -\beta \sum_{\mathbf{q}} \left[\omega_{\mathbf{q}} + \left(\frac{\mathbf{k}_s}{m} - \mathbf{w} \right) \cdot \mathbf{q} \right] n_{\mathbf{q}} \right\}, \quad (18.63)$$

или

$$\frac{1}{V} \ln \mathcal{S}(\mathbf{w}, \mathbf{k}_s) = \int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} \ln (1 - e^{-\beta(\omega_{\mathbf{q}} - \mathbf{u} \cdot \mathbf{q})}), \quad (18.64)$$

причем $\mathbf{u} = \mathbf{w} - (\mathbf{k}_s/m)$. Подставляя это в (18.62) и используя интегрирование методом перевала, находим, что при $N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$ и фиксированном $\rho = mN/V$

$$\frac{1}{V} \ln Q(\mathbf{P}, \mathbf{k}_s) = -\frac{\beta E_0}{V} - \beta \mathcal{E} - \int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} \ln [1 - e^{-\beta(\omega_{\mathbf{q}} - \mathbf{u} \cdot \mathbf{q})}], \quad (18.65)$$

где

$$\mathcal{E} \equiv \frac{\rho}{2} \left(\frac{\mathbf{k}_s}{m} \right)^2 + \left(\frac{\mathbf{P}}{V} - \frac{\rho \mathbf{k}_s}{m} \right) \cdot \frac{\mathbf{k}_s}{m} \quad (18.66)$$

и где \mathbf{u} определяется условием в седловой точке

$$\frac{\mathbf{P}}{V} - \frac{\rho \mathbf{k}_s}{m} = \int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} \frac{\mathbf{q}}{e^{\beta(\omega_{\mathbf{q}} - \mathbf{u} \cdot \mathbf{q})} - 1}. \quad (18.67)$$

Если положить $\mathbf{k}_s = \mathbf{P}/N$, тогда $\mathbf{u} = 0$ и (18.65) сводится к (18.54), т. е. к случаю абсолютного равновесия. Средние числа заполнения для элементарных возбуждений оказываются равными

$$\langle n_{\mathbf{q}} \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\omega_{\mathbf{q}} - \mathbf{u} \cdot \mathbf{q})} - 1}. \quad (18.68)$$

Выражения для термодинамических функций следуют непосредственно из (18.65). Давление равно

$$P = P_0 + kT \int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} \ln [1 + \langle n_{\mathbf{q}} \rangle], \quad (18.69)$$

где P_0 — давление в жидкости при абсолютном нуле. Свободная энергия Гельмгольца на единицу объема есть

$$a = \varepsilon_0 + \mathcal{E} - (P - P_0), \quad (18.70)$$

где $\epsilon_0 = E_0/V$ — энергия основного состояния на единицу объема. Потенциал Гиббса на единицу объема равен

$$g = \epsilon_0 + \mathcal{E} + P_0. \quad (18.71)$$

Внутренняя энергия на единицу объема выражается формулой

$$\epsilon = \epsilon_0 + \mathcal{E} + \int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} \omega_{\mathbf{q}} \langle n_{\mathbf{q}} \rangle. \quad (18.72)$$

Наконец, энтропия на единицу объема (деленная на постоянную Больцмана) равна

$$\frac{s}{k} = \frac{z - a}{kT} = \int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} \langle n_{\mathbf{q}} \rangle \left[\frac{\omega_{\mathbf{q}}}{kT} + \frac{\ln [1 + \langle n_{\mathbf{q}} \rangle]}{\langle n_{\mathbf{q}} \rangle} \right]. \quad (18.73)$$

Физический смысл вектора \mathbf{u} определяется выражением

$$\mathbf{u} = \frac{\int d^3q \langle n_{\mathbf{q}} \rangle \nabla_{\mathbf{q}} \omega_{\mathbf{q}}}{\int d^3q \langle n_{\mathbf{q}} \rangle}. \quad (18.74)$$

Получим это выражение. Согласно (18.68),

$$\nabla_{\mathbf{q}} \langle n_{\mathbf{q}} \rangle = -\beta \langle n_{\mathbf{q}} \rangle (1 + \langle n_{\mathbf{q}} \rangle) (\nabla_{\mathbf{q}} \omega_{\mathbf{q}} - \mathbf{u}).$$

Умножая обе части уравнения на $\langle n_{\mathbf{q}} \rangle^J$ ($J = 0, 1, 2, \dots$), находим

$$\nabla_{\mathbf{q}} \langle n_{\mathbf{q}} \rangle^{J+1} = -\beta (J+1) \langle n_{\mathbf{q}} \rangle^{J+1} (1 + \langle n_{\mathbf{q}} \rangle) (\nabla_{\mathbf{q}} \omega_{\mathbf{q}} - \mathbf{u}).$$

Интегрирование по \mathbf{q} дает

$$0 = \int d^3q \langle n_{\mathbf{q}} \rangle^{J+1} (1 + \langle n_{\mathbf{q}} \rangle) (\nabla_{\mathbf{q}} \omega_{\mathbf{q}} - \mathbf{u}) \quad (J = 0, 1, 2, \dots).$$

Отсюда следует, что, если $f(x)$ есть функция, которая может быть разложена по степеням x , то

$$\int d^3q \langle n_{\mathbf{q}} \rangle (\nabla_{\mathbf{q}} \omega_{\mathbf{q}} - \mathbf{u}) f(\langle n_{\mathbf{q}} \rangle) = 0.$$

Полагая $f(x) = 1$, получаем (18.74).

Величина $\omega_{\mathbf{q}}$ есть энергия возбуждения, импульс которого относительно сверхтекучей компоненты равен \mathbf{q} . Поэтому $\nabla_{\mathbf{q}} \omega_{\mathbf{q}}$ есть групповая скорость возбуждения относительно сверхтекучей компоненты. Согласно (18.74), вектор \mathbf{u} есть средняя групповая скорость возбуждения относительно сверхтекучей компоненты жидкости.

При достаточно низких температурах надо учитывать только фононную часть энергетического спектра $\omega_{\mathbf{q}}$. Тогда все термодинамические функции могут быть вычислены явно. В качестве примера вычислим \mathbf{u} из (18.67). Интеграл в правой части (18.67) должен быть

пропорционален \mathbf{u} , так как это единственный фиксированный вектор в подинтегральном выражении. Поэтому

$$\int d^3q \frac{\mathbf{q}}{e^{\beta(cq - \mathbf{u} \cdot \mathbf{q})} - 1} = \frac{\mathbf{u}}{u^2} \int d^3q \frac{\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}}{e^{\beta(cq - \mathbf{u} \cdot \mathbf{q})} - 1}.$$

Пусть θ есть угол между \mathbf{u} и \mathbf{q} , $x = -\cos \theta$ и $y = \beta c q [1 + (u/c)x]$. Тогда

$$\begin{aligned} \frac{\mathbf{u}}{u^2} \int d^3q \frac{\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}}{e^{\beta(cq - \mathbf{u} \cdot \mathbf{q})} - 1} &= -\frac{\mathbf{u}}{u(\beta c)^4} \int_{-1}^{+1} dx \frac{x}{[1 + (u/c)x]^4} \int_0^\infty dy \frac{y^3}{e^y - 1} = \\ &= \frac{16\pi^5}{45\beta^4 c^5} \frac{\mathbf{u}}{[1 - (u/c)^2]^3}. \end{aligned}$$

Следовательно, \mathbf{u} определяется соотношением

$$\frac{P}{V} - \frac{\rho k_s}{m} = \frac{2\pi^2}{45} \frac{(kT)^4}{c^5} \frac{\mathbf{u}}{[1 - (u/c)^2]^3}. \quad (18.75)$$

Аналогично находим, что

$$P = P_0 + \frac{\pi^2}{90} \frac{(kT)^4}{c^3} \frac{1}{[1 - (u/c)^2]^2}, \quad (18.76)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \mathcal{E} + \frac{\pi^2}{30} \frac{(kT)^4}{c^3} \frac{1 + 1/3 (u/c)^2}{[1 - (u/c)^2]^2}, \quad (18.77)$$

$$\frac{s}{k} = \frac{2\pi^2}{45} \left(\frac{kT}{c}\right)^3 \frac{1 + 1/3 (u/c)^2}{[1 - (u/c)^2]^3}. \quad (18.78)$$

Таким образом, при абсолютном равновесии, когда $\mathcal{E} = 0$ и $\mathbf{u} = 0$, имеем

$$P - P_0 = \frac{1}{3} (\varepsilon - \varepsilon_0) = \frac{4}{9} Ts.$$

Двухжидкостная модель

Определим, *только ради математического удобства*, массовые плотности ρ_n , ρ_s и скорости \mathbf{v}_n , \mathbf{v}_s нормальной и сверхтекучей компонент жидкости:

$$\mathbf{v}_s \equiv \frac{\mathbf{k}_s}{m}, \quad (18.79)$$

$$\mathbf{v}_n = \mathbf{v}_s + \frac{\int d^3q \langle n_q \rangle \nabla_q \omega_q}{\int d^3q \langle n_q \rangle} = \mathbf{v}_s + \mathbf{u}, \quad (18.80)$$

$$\rho_s \equiv \rho - \rho_n, \quad (18.81)$$

$$\rho_n \mathbf{u} \equiv \int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} \langle n_q \rangle \mathbf{q}. \quad (18.82)$$

В определении ρ_n замечаем, что интеграл $\int d^3q \mathbf{q} \langle n_q \rangle$ должен быть пропорционален \mathbf{u} , так как в подынтегральное выражение не входит никакой другой вектор. Таким образом,

$$\rho_n = \frac{1}{u^2} \int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} \mathbf{u} \cdot \mathbf{q} \langle n_q \rangle. \quad (18.83)$$

С этими определениями плотность массы и плотность импульса жидкости могут быть соответственно выражены следующим образом:

$$\rho = \rho_n + \rho_s, \quad (18.84)$$

$$\mathbf{p} = \frac{\mathbf{P}}{V} = \rho_n \mathbf{v}_n + \rho_s \mathbf{v}_s. \quad (18.85)$$

Величина \mathcal{E} , определяемая соотношением (18.66), имеет вид

$$\mathcal{E} = \frac{1}{2} \rho_s v_s^2 + \frac{1}{2} \rho_n v_n^2 - \frac{1}{2} \rho_n |\mathbf{v}_s - \mathbf{v}_n|^2. \quad (18.86)$$

При достаточно низких температурах, когда можно учитывать только фононную часть ω_q , получаем

$$\rho_n = \frac{2\pi^2}{45c^3} \frac{(\hbar T)^4}{[1 - (u/c)^2]^3}. \quad (18.87)$$

В качестве численной иллюстрации укажем, что $\rho_n/\rho \approx 10^{-6}$ при $0,5^\circ \text{K}$.

Определения (18.79) — (18.82) соответствуют величинам, введенным Тиссой в его феноменологической двухжидкостной модели. Здесь мы получили их на основе молекулярной теории Ландау и Фейнмана. Необходимо помнить, однако, следующие обстоятельства:

- а) определения (18.79) — (18.82) не являются единственными;
- б) определения (18.79) — (18.82) не являются необходимыми, а выбраны из соображений удобства;
- в) модель He II, состоящего из двух жидкостей, нельзя понимать в буквальном смысле, так как невозможно поставить в соответствие каждой из жидкостей определенную группу атомов He.

Уравнения гидродинамики ¹⁾

Определения (18.79) — (18.82) лежат в основе физического описания He II как двухкомпонентной жидкости. Исходя из этого описания, представляется разумным постулировать следующие соотношения:

$$\mathbf{J}_p = \rho_n \mathbf{v}_n + \rho_s \mathbf{v}_s, \quad (18.88)$$

$$\mathbf{J}_s = s \mathbf{v}_n, \quad (18.89)$$

$$T_{ij} = (v_s)_i (\rho_s v_s)_j + (v_n)_i (\rho_n v_n)_j + \delta_{ij} P. \quad (18.90)$$

¹⁾ Уравнения гидродинамики сверхтекучей жидкости впервые были получены Л. Д. Ландау (см., например, Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Механика сплошных сред*, М., 1953). — *Прим. ред.*

Эти потоки имеют черты, которыми не обладают соответствующие потоки в обычной жидкости; так, возможна ситуация, когда существуют потоки импульса и энтропии, но отсутствует поток масс. Это свойство, очевидно, связано с наличием независимой степени свободы k_s . Записывая законы сохранения для этих потоков, получаем уравнения гидродинамики:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_n \mathbf{v}_n + \rho_s \mathbf{v}_s) = 0, \quad (18.91)$$

$$\frac{\partial s}{\partial t} + \nabla \cdot (s \mathbf{v}_n) = 0, \quad (18.92)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_n \mathbf{v}_n + \rho_s \mathbf{v}_s) + \sum_{i=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_i} [(\mathbf{v}_s)_i \rho_s \mathbf{v}_s + (\mathbf{v}_n)_i \rho_n \mathbf{v}_n] = -\nabla P. \quad (18.93)$$

Уравнение, соответствующее закону сохранения энергии, требует дополнительного рассмотрения. В предлагаемой модели мы не можем получить выражения для потока энергии \mathbf{J}_e , так как неизвестно, каким образом энергия ω_q , содержащая скорость звука, зависит от ρ_n и ρ_s . Вследствие этого нельзя определить, какая часть плотности энергии (18.72) относится к сверхтекучей, а какая — к нормальной компонентам жидкости¹⁾. Поэтому мы воспользуемся другим способом, основанным на следующих соображениях (см. [18]).

Пусть плотность кинетической энергии относительного движения нормальной и сверхтекучей компонент определяется формулой

$$\mathcal{E}' = \frac{1}{2} \rho_n |\mathbf{v}_n - \mathbf{v}_s|^2.$$

Рассмотрим плоский слой жидкости, имеющий единичную площадь и толщину dx . Предположим, что за промежуток времени dt кинетическая энергия относительного движения внутри этого слоя уменьшается на величину $d\mathcal{E}' dx$. Тогда должен существовать поток нормальной компоненты жидкости из рассматриваемого слоя. Следовательно, существует и тепловой поток из слоя; примем, что он описывается формулой

$$\mathbf{h} = Ts (\mathbf{v}_n - \mathbf{v}_s).$$

Количество тепла, теряемое слоем за время dt , равно $\mathbf{h} \cdot \mathbf{n} dt$, где \mathbf{n} — вектор, нормальный к плоской поверхности слоя. Поскольку в нашей модели нет никаких диссипативных процессов, этот тепловой поток должен быть обратимым, а обратимый поток тепла экви-

¹⁾ Ли и Янг в упомянутой выше работе [54] смогли постулировать выражение для потока \mathbf{J}_e в разреженном бозе-газе, состоящем из твердых сфер, для которого точно известна энергия элементарных возбуждений ω_q . В работе Лондона [18] дан вывод \mathbf{J}_e , однако не из молекулярных соображений.

валентен потоку, производимому тепловым двигателем Карно. Следовательно, если две поверхности слоя отличаются по температуре на dT , то теряемое тепло $\mathbf{h} \cdot \mathbf{n} dt$ должно компенсироваться работой $(\mathbf{h} \cdot \mathbf{n} dt)(dT/T)$. Предположим, что эта работа производится за счет $d\mathcal{E}' dx$. Тогда

$$-d\mathcal{E}' dx = \mathbf{h} \cdot \mathbf{n} \frac{dT}{T},$$

или

$$\frac{\partial \mathcal{E}'}{\partial t} + \frac{1}{T} \mathbf{h} \cdot \nabla T = 0.$$

Используя постулированные выражения для \mathcal{E}' и \mathbf{h} , получаем искомое уравнение

$$(\mathbf{v}_n - \mathbf{v}_s) \cdot \left\{ \frac{\partial}{\partial t} [\rho_n (\mathbf{v}_n - \mathbf{v}_s)] + s \nabla T \right\} = 0. \quad (18.94)$$

Вместе с (18.91) — (18.93) это уравнение образует систему уравнений гидродинамики He II.

При абсолютном равновесии \mathbf{v}_n и \mathbf{v}_s обращаются в нуль, а ρ_n и ρ_s не только являются однородными в пространстве и постоянными во времени, но также и вполне определенными функциями T и ρ . Уравнения гидродинамики (18.91) — (18.94), очевидно, могут быть справедливыми только для состояний, слабо отличающихся от состояния абсолютного равновесия. В соответствии с этим надо рассматривать \mathbf{v}_n и \mathbf{v}_s , пространственные и временные производные ρ_n и ρ_s и всех термодинамических функций как малые величины первого порядка малости. Пренебрегая всеми величинами второго порядка малости, получаем из (18.91) — (18.94) следующие линейные уравнения гидродинамики:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho_n \nabla \cdot \mathbf{v}_n + \rho_s \nabla \cdot \mathbf{v}_s = 0, \quad (18.95)$$

$$\frac{\partial s}{\partial t} + s \nabla \cdot \mathbf{v}_n = 0, \quad (18.96)$$

$$\rho_n \frac{\partial \mathbf{v}_n}{\partial t} + \rho_s \frac{\partial \mathbf{v}_s}{\partial t} = -\nabla P, \quad (18.97)$$

$$\rho_n \left(\frac{\partial \mathbf{v}_n}{\partial t} - \frac{\partial \mathbf{v}_s}{\partial t} \right) = -s \nabla T. \quad (18.98)$$

Строго говоря, надо было бы добавить к правой части уравнения (18.98) произвольный вектор, перпендикулярный к $\mathbf{v}_n - \mathbf{v}_s$. Мы произвольно выбираем этот вектор равным нулю.

Эффект фонтанирования является прямым следствием (18.97) и (18.98). Вычитая одно уравнение из другого, имеем

$$\rho \frac{\partial \mathbf{v}_s}{\partial t} + \nabla P - s \nabla T = 0.$$

В стационарном потоке сверхтекучей компоненты $\partial \mathbf{v}_s / \partial t = 0$, поэтому $\nabla P = s \nabla T$. Это означает, что если температура в двух точках на линии тока \mathbf{v}_s отличается на ΔT , то давление в них должно различаться на величину

$$\Delta P = s \Delta T.$$

§ 7. СВЕРХТЕКУЧЕСТЬ

Первый и второй звук

Мы можем исключить \mathbf{v}_n и \mathbf{v}_s из уравнений (18.95) — (18.98), производя сложение и вычитание соответствующих уравнений, беря в случае необходимости производные по времени и пространственным координатам. Таким образом можно свести четыре уравнения к двум, которые имеют вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \rho}{\partial t^2} - \nabla^2 P &= 0, \\ \frac{\partial^2 \rho}{\partial t^2} - \frac{\rho}{s} \frac{\partial^2 s}{\partial t^2} + \frac{\rho_s}{\rho_n} s \nabla^2 T &= 0. \end{aligned} \quad (18.99)$$

Хотя в уравнения (18.99) входят четыре величины ρ , s , P , T , только две из них следует рассматривать как независимые. В качестве этих независимых величин выбираем T и ρ . Тогда в линейном приближении можно записать ¹⁾

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 s}{\partial t^2} &= \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_\rho \frac{\partial^2 T}{\partial t^2} + \left(\frac{\partial s}{\partial \rho} \right)_T \frac{\partial^2 \rho}{\partial t^2}, \\ \nabla^2 P &= \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_\rho \nabla^2 T + \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_T \nabla^2 \rho, \end{aligned}$$

где производные термодинамических величин должны вычисляться при условии абсолютного равновесия. Подставляя эти выражения в (18.99), получаем систему связанных уравнений для ρ и T :

$$\begin{aligned} \nabla^2 \rho - \frac{1}{c_1^2} \frac{\partial^2 \rho}{\partial t^2} + \gamma_1 \nabla^2 T &= 0, \\ \nabla^2 T - \frac{1}{c_2^2} \frac{\partial^2 T}{\partial t^2} + \gamma_2 \frac{\partial^2 \rho}{\partial t^2} &= 0, \end{aligned} \quad (18.100)$$

¹⁾ Отметим, что если бы давление P зависело только от ρ , то первое уравнение (18.99) свелось бы к обычному уравнению для звуковой волны. Однако P является функцией и ρ , и T , так как отсутствует обычное условие адиабатичности (ср. гл. 5, § 3).

где

$$\begin{aligned}
 c_1 &= \frac{1}{V(\partial P/\partial \rho)_T}, \\
 c_2 &= V \sqrt{\frac{s^2 \rho_s^*}{\rho \rho_n (\partial s/\partial T)_\rho}}, \\
 \gamma_1 &= \frac{(\partial P/\partial T)_\rho}{(\partial P/\partial \rho)_T} = - \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P, \\
 \gamma_2 &= \frac{\rho_n}{s \rho_s} \left[1 - \frac{\rho}{s} \left(\frac{\partial s}{\partial \rho} \right)_T \right].
 \end{aligned} \tag{18.101}$$

При абсолютном нуле $\gamma_1 = 0$, так как величина γ_1 пропорциональна коэффициенту теплового расширения, который обращается в нуль в соответствии с третьим законом термодинамики. Кроме того, $\gamma_2 = 0$, так как $\rho_n/s \approx T$, что можно видеть из (18.78) и (18.87). По определению,

$$c_1 \rightarrow c \text{ при } T \rightarrow 0; \tag{18.102}$$

в нашей модели c является экспериментальным параметром. Из (18.78) и (18.87) тривиальным образом получаем

$$c_2 \rightarrow \frac{c}{\sqrt{3}} \text{ при } T \rightarrow 0. \tag{18.103}$$

Таким образом, при абсолютном нуле уравнения (18.100) оказываются несвязанными. Первое описывает волну плотности со скоростью c , а второе описывает тепловую волну со скоростью $c/\sqrt{3}$. Они соответственно называются первым и вторым звуком.

При конечных температурах уравнения (18.100) остаются связанными. Будем искать их решения в форме

$$\begin{aligned}
 \rho &= \rho_0 + \rho_1 e^{i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})}, \\
 T &= T_0 + T_1 e^{i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})}.
 \end{aligned} \tag{18.104}$$

Подставляя эти выражения в (18.100), получаем при данном k два уравнения для двух неизвестных ω и ρ_1/T_1 . Отношение ω/k есть скорость этих волн. Нетрудно найти, что

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\omega}{k} \right)^2 &= \frac{1}{2} \left[c_1^2 + c_2^2 + (c_1 c_2)^2 \gamma_1 \gamma_2 \right] \pm \\
 &\pm \sqrt{[(c_1 + c_2)^2 + (c_1 c_2)^2 \gamma_1 \gamma_2] [(c_1 - c_2)^2 + (c_1 c_2)^2 \gamma_1 \gamma_2]}.
 \end{aligned} \tag{18.105}$$

Это выражение дает две скорости звука. При конечных температурах величины c_1 , c_2 , γ_1 , γ_2 не могут быть вычислены с помощью нашей модели; однако они могут быть получены из экспериментальных данных.

Поток сверхтекучей жидкости

Гидродинамический поток в He II не полностью определяется уравнениями (18.95) — (18.98), поскольку не заданы граничные условия для \mathbf{v}_n и \mathbf{v}_s . Поэтому мы не можем использовать эти уравнения при обсуждении таких задач, как течение He II вдоль стенки или поведение He II во вращающемся сосуде. Ниже мы только укажем на некоторые идеи, выдвинутые в связи с этими проблемами. Полная теория в настоящий момент отсутствует.

Ландау [55] предполагал, что вблизи абсолютного нуля He II может протекать вдоль стенки без какого бы то ни было трения, если только относительная скорость течения меньше скорости звука c . Чтобы понять это предположение, надо рассмотреть движение некоторого постороннего тела со скоростью \mathbf{v}_e в покоящейся жидкости. Поскольку единственными возможными возмущениями в жидкости являются фононы, то энергия и импульс могут передаваться жидкости только путем а) возбуждения новых фононов и б) рассеяния уже существующих фононов. Предположим, что энергия ΔE передается путем возбуждения группы фононов, характеризуемых числами заполнения $\{n_{\mathbf{k}}\}$:

$$\Delta E = \sum_{\mathbf{k} \neq 0} c |\mathbf{k}| n_{\mathbf{k}}.$$

Импульс, передаваемый жидкости, очевидно, равен

$$\Delta \mathbf{P} = \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \mathbf{k} n_{\mathbf{k}}.$$

Поэтому

$$|\Delta \mathbf{P}| \leq \sum_{\mathbf{k} \neq 0} |\mathbf{k}| n_{\mathbf{k}},$$

или

$$c |\Delta \mathbf{P}| \leq \Delta E.$$

С другой стороны, если посторонний предмет теряет энергию ΔE и импульс $\Delta \mathbf{P}$, то должно иметь место соотношение

$$\Delta E = \mathbf{v}_e \cdot \Delta \mathbf{P}.$$

Это возможно только при выполнении неравенства $|\mathbf{v}_e| > c$. При низких температурах передача энергии путем рассеяния существующих фононов пренебрежимо мала, так как при $T \rightarrow 0$ количество фононов в жидкости становится равным нулю. Отметим, что это рассуждение существенно зависит от свойства линейности энергетического спектра фононов и не применимо в случае идеального газа бозонов.

Вышеприведенное рассуждение справедливо только при абсолютном нуле и теряет смысл при более высоких температурах, когда в жидкости присутствует много фононов. В этом случае внешнее

гело может терять энергию и импульс путем рассеяния фононов. Эксперименты по протеканию He II вдоль стенки при температуре 1°K указывают, что критическая скорость на несколько порядков меньше c .

Лондон [18] выдвинул идею, что к уравнениям гидродинамики необходимо добавить *уравнение движения*

$$\nabla \times \mathbf{v}_s = 0.$$

С этим дополнительным уравнением можно, например, сделать определенные выводы относительно течения He II во вращающемся сосуде. Эта идея основана на предположении, что сверхтекучей компоненте соответствует волновая функция основного состояния Ψ_0 в соотношении (18.27), которая входит общим множителем во все волновые функции жидкости для состояний с малым числом фононов. Лондон предположил, что течение сверхтекучей компоненты индуцируется медленным изменением макроскопических граничных условий, так что Ψ_0 меняется адиабатически. Течение, возникающее вследствие адиабатического изменения отдельного квантового состояния, должно быть безвихревым. Отсюда $\nabla \times \mathbf{v}_s = 0$.

Предположение Лондона кажется вполне правдоподобным при температурах ниже 10^{-20}K , когда тепловая длина волны оказывается одного порядка величины с размерами сосуда, в котором заключена жидкость. Волновая функция в этом случае должна учитывать сильные корреляции на макроскопических расстояниях, так что система должна реагировать на изменение внешних граничных условий как «единое целое». Однако столь низкие температуры находятся за пределами современных экспериментальных возможностей. Эксперименты, проведенные при 1°K , не подтверждают предположения Лондона.

Онсагер и Фейнман выдвинули идею, что, помимо элементарных возбуждений, характеризуемых энергетическим спектром (18.2), существует другой тип возбуждений со следующими свойствами. Состояние жидкости, соответствующее присутствию одного такого возбуждения, имеет энергию, отделенную от энергии основного состояния энергетической щелью. Если Ψ является волновой функцией такого состояния, то распределение скоростей $(\hbar/2m\mathbf{l})(\Psi^*\nabla\Psi - \Psi\nabla\Psi^*)$ сходно с распределением скоростей в вихревой линии классической гидродинамики. Поэтому такое возбуждение может быть названо квантованной вихревой линией. В настоящее время это наиболее интересная идея, выдвинутая для объяснения свойств течения сверхтекучей компоненты He II¹⁾.

¹⁾ Подробное обсуждение идеи квантованных вихревых линий см. в статье Вайнена [56]. Другая интересная идея, состоящая в том, что уравнения гидродинамики следует феноменологическим образом дополнить граничными условиями скольжения (slip), аналогичными обсуждавшимся в гл. 5, § 5, выдвинута Лином [57].

БОЗЕ-ГАЗ ИЗ ТВЕРДЫХ СФЕР

§ 1. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Бозе-газ из твердых сфер представляет собой систему N бесспиновых бозонов с массой m , заключенную в объеме V , при наличии граничного условия обращения в нуль волновой функции системы всякий раз, когда любая пара частиц сближается на расстояние, меньшее диаметра твердой сферы a . Для определенности потребуем также, чтобы волновая функция удовлетворяла граничным условиям периодичности в объеме V , который мы считаем кубом со сторонами $L = V^{1/3}$.

Поводом к исследованию бозе-газа из твердых сфер является стремление понять свойства и поведение жидкого He^4 с молекулярной точки зрения. В гл. 18 были рассмотрены теории Ландау и Фейнмана, позволяющие на молекулярной основе объяснить низкотемпературные свойства жидкого He^4 . Однако теории Ландау и Фейнмана не являются строгими. Чтобы подтвердить полученные ими результаты, желательно исследовать более простую модель взаимодействующих бозонов, которая допускает рассмотрение с некоторой математической строгостью. Бозе-газ из твердых сфер как раз и является такой моделью.

Сформулируем проблему бозе-газа из твердых сфер с помощью метода псевдопотенциалов, обсуждавшегося в гл. 13, § 2 и § 3. Гамильтониан системы возьмем в виде

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{j=1}^N \nabla_j^2 + \frac{4\pi a \hbar^2}{m} \sum_{i < j} \delta(r_i - r_j) \frac{\partial}{\partial r_{ij}} r_{ij}, \quad (19.1)$$

где $r_{ij} \equiv |r_i - r_j|$. Пригодность этого гамильтониана в качестве приближения к истинному гамильтониану газа из твердых сфер обсуждалась в гл. 13, § 3. Напомним только, что гамильтониан (19.1) был получен после пренебрежения членами, пропорциональными a^3 при $\lambda \geq 3$. Если требуется вычислить энергетические уровни системы при конечных значениях N и V , то гамильтониан (19.1) верен только с точностью до величин порядка a^2 . Мы ищем, однако, уровни

энергии при предельных значениях

$$\begin{aligned} N &\rightarrow \infty, \\ V &\rightarrow \infty, \\ \frac{V}{N} &= v, \end{aligned} \quad (19.2)$$

где v — заданное конечное число. Путем применения обычной теории возмущений можно показать, что в данном случае разложение энергии по степеням a не существует [см. (19.31)]. Таким образом, пределы применимости гамильтониана (19.1) пока не ясны; этот вопрос обсуждается в дальнейшем после проведения некоторых вычислений.

Цель настоящего исследования состоит в нахождении собственных значений гамильтониана (19.1) в предположении, что газ является разреженным, т. е.

$$\frac{a^3}{v} \ll 1. \quad (19.3)$$

Найдя собственные значения, можно использовать их для вычисления статистической суммы системы и обсуждения макроскопических свойств равновесного состояния и процессов переноса¹⁾.

§ 2. ТЕОРИЯ ВОЗМУЩЕНИЙ

Гамильтониан

В настоящем параграфе мы рассмотрим методом теории возмущений решение уравнения Шредингера²⁾

$$(K + \Omega) \Psi = E \Psi, \quad (19.4)$$

где

$$\begin{aligned} K &= -\frac{1}{2m} \sum_{j=1}^N \nabla_j^2, \\ \Omega &= \sum_{i < j} v_{ij}, \\ v_{ij} &= \frac{4\pi a}{m} \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \frac{\partial}{\partial r_{ij}} r_{ij}, \end{aligned} \quad (19.5)$$

причем Ω следует рассматривать как возмущение. Как N , так и V являются очень большими, но конечными величинами.

¹⁾ Основные излагаемые здесь результаты получены в работах Хуанга, Янга и Ли [22, 58].

²⁾ Используем систему единиц, в которой $\hbar = 1$.

Удобно переписать уравнение (19.4) в форме, используемой в методе квантованных полей¹⁾. Пусть $\psi(r)$ и эрмитово сопряженная функция $\psi^\dagger(r)$ являются операторами поля бозонов. Разложим оператор $\psi(r)$ в ряд Фурье

$$\psi(r) = \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}} \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}}{\sqrt{V}}, \quad (19.6)$$

где, чтобы удовлетворить граничным условиям периодичности, мы должны положить

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi\mathbf{n}}{L}; \quad (19.7)$$

здесь \mathbf{n} представляет собой вектор, компоненты которого независимо принимают значения $0, \pm 1, \pm 2, \dots$. Оператор уничтожения $a_{\mathbf{k}}$ и оператор рождения $a_{\mathbf{k}}^\dagger$ удовлетворяют перестановочным соотношениям

$$[a_{\mathbf{k}}, a_{\mathbf{k}'}^\dagger] = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}. \quad (19.8)$$

Гамильтониан может быть записан в форме

$$H = K + \Omega,$$

где

$$K = -\frac{1}{2m} \int d^3r \psi^\dagger(r) \nabla^2 \psi(r) = \sum_{\mathbf{k}} k^2 a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}}, \quad (19.9)$$

$$\Omega = \frac{2\pi a}{m} \int d^3r_1 d^3r_2 \psi^\dagger(r_1) \psi^\dagger(r_2) \delta(r_1 - r_2) \frac{\partial}{\partial r_{12}} [r_{12} \psi(r_1) \psi(r_2)].$$

Полученное выражение для Ω требует некоторого обсуждения ввиду наличия оператора $(\partial/\partial r)r$. Этот оператор обладает следующими свойствами:

$$\frac{\partial}{\partial r} [rf(r)]_{r=0} = f(0) \quad (\text{если функция } f \text{ регулярна при } r=0),$$

в то время как

$$\frac{\partial}{\partial r} [rf(r)]_{r=0} = 0 \quad (\text{если функция } f \rightarrow \frac{1}{r} \text{ при } r \rightarrow 0).$$

Оператор $(\partial/\partial r)r$ устраняет всякую особенность типа $1/r$ в функции, к которой он применен²⁾.

Если вычислять матричные элементы v_{ij} оператора (19.5) относительно одночастичных состояний типа плоских волн, то в каждом матричном элементе оператор $(\partial/\partial r)r$ можно заменить единицей, так как плоская волна регулярна в начале координат. Если же матричные

¹⁾ См. приложение А, § 3.

²⁾ См. задачу 13.1.

элемент вычисляется относительно начальных состояний, представляющих собой суперпозицию плоских волн, то оператор $(\partial/\partial r)r$ уже не может быть заменен единицей, ибо в результате суперпозиции плоских волн мы можем получить функцию, имеющую особенность типа $1/r$. Это означает, что в том случае, когда начальное состояние есть суперпозиция плоских волн, результат действия оператора $(\partial/\partial r)r$ не может быть получен последовательным применением его к каждому члену суммы. Почленное применение оператора [эквивалентное условию $(\partial/\partial r)r = 1$] является корректным только в случае равномерной сходимости ряда из плоских волн. В соответствии с этим, подставляя (19.6) в выражение (19.9) для Ω , необходимо написать

$$\Omega = \frac{2\pi a}{mV} \sum_{\alpha, \beta} a_{\alpha}^{\dagger} a_{\beta}^{\dagger} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \sum_{\mu, \nu} e^{i(\mathbf{k}_{\mu} - \mathbf{k}_{\nu}) \cdot \mathbf{r}/2} \delta(\mathbf{k}_{\alpha} + \mathbf{k}_{\beta} - \mathbf{k}_{\mu} - \mathbf{k}_{\nu}) a_{\mu} a_{\nu} \right]_{r=0},$$

где $a_{\alpha} \equiv a_{\mathbf{k}_{\alpha}}$, а δ — символ Кронекера, выражающий сохранение импульса при каждом элементарном взаимодействии. Таким образом,

$$\Omega = \frac{2\pi a}{mV} \sum_{\mathbf{p}, \mathbf{q}} a_{\mathbf{p}}^{\dagger} a_{\mathbf{q}}^{\dagger} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} a_{\mathbf{p}+\mathbf{k}} a_{\mathbf{q}-\mathbf{k}} \right]_{r=0}. \quad (19.10)$$

Это выражение кажется сложным, но на самом деле применять его очень просто. Полный гамильтониан дается выражением

$$H = \frac{1}{2m} \sum_{\mathbf{k}} k^2 a_{\mathbf{k}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}} + \frac{2\pi a}{mV} \sum_{\mathbf{p}, \mathbf{q}} a_{\mathbf{p}}^{\dagger} a_{\mathbf{q}}^{\dagger} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} a_{\mathbf{p}+\mathbf{k}} a_{\mathbf{q}-\mathbf{k}} \right]_{r=0}. \quad (19.11)$$

Первый порядок теории возмущений

Будем исходить из невозмущенного гамильтониана K , рассматривая Ω как возмущение. Невозмущенное состояние характеризуется набором чисел заполнения $\{n_0, n_1, \dots\}$ одночастичных состояний типа плоских волн. Обозначим это невозмущенное состояние символом

$$|n\rangle \equiv |n_0, n_1, \dots\rangle, \quad (19.12)$$

причем соответствующие невозмущенные собственные значения выражаются формулой

$$E_n^{(0)} = \frac{1}{2m} \sum_{\mathbf{k}} k^2 n_{\mathbf{k}}. \quad (19.13)$$

Числа заполнения удовлетворяют условию

$$\sum_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}} = N. \quad (19.14)$$

С точностью до членов первого порядка уровни энергии даются выражениями

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)},$$

где

$$E_n^{(1)} = \langle n | \Omega | n \rangle. \quad (19.15)$$

Подставляя выражение (19.10) для Ω , обнаруживаем, что в этом матричном элементе оператор $(\partial/\partial r)r$ может быть заменен единицей. Тогда получаем

$$E_n^{(1)} = \frac{2\pi a}{mV} \langle n | \sum_{p, q, k} a_p^\dagger a_q^\dagger a_{p+k} a_{q-k} | n \rangle. \quad (19.16)$$

В сумме (19.16) диагональные матричные элементы имеют только следующие члены:

$$\begin{aligned} p = q, \quad k = 0: & \quad \sum_p a_p^\dagger a_p^\dagger a_p a_p = \sum_p n_p^2 - N, \\ p \neq q, \quad k = 0: & \quad \sum_{p \neq q} a_p^\dagger a_q^\dagger a_p a_q = N^2 - \sum_p n_p^2, \\ p \neq q, \quad k = q - p: & \quad \text{то же самое.} \end{aligned}$$

Сумма этих членов дает¹⁾

$$E_n^{(1)} = \frac{4\pi a}{mV} \left(N^2 - \frac{1}{2} N - \frac{1}{2} \sum_p n_p^2 \right). \quad (19.17)$$

Поправку к энергии основного состояния в этом приближении, обозначаемую через $E_0^{(1)}$, можно получить, положив равными нулю все числа n_k , кроме n_0 , которое равно N :

$$\frac{E_0^{(1)}}{N} = \frac{2\pi a}{mv}. \quad (19.18)$$

Физическая интерпретация этих результатов была дана в гл. 13, § 5.

Второй порядок теории возмущений

Вычислим энергию основного состояния с точностью до членов второго порядка малости. Основная наша цель состоит при этом в выяснении роли оператора $(\partial/\partial r)r$ в псевдопотенциале. Поправка второго порядка к энергии основного состояния дается известной формулой теории возмущений

$$E_0^{(2)} = \langle 0 | \Omega | \Psi^{(1)} \rangle, \quad (19.19)$$

¹⁾ В согласии с вычислениями в конфигурационном пространстве, проведенными в приложении А [см. (А.36)].

где $|0\rangle$ — невозмущенное основное состояние, а $|\Psi^{(1)}\rangle$ — поправка первого порядка к волновой функции основного состояния:

$$|\Psi^{(1)}\rangle = \sum_{n \neq 0} \frac{\langle n | \Omega | 0 \rangle}{-E_n^{(0)}} |n\rangle. \quad (19.20)$$

Оператор Ω в (19.19) не может применяться последовательно к каждому члену суммы (19.20), так как последняя не сходится равномерно, что мы увидим в дальнейшем.

Чтобы вычислить $|\Psi^{(1)}\rangle$, заметим, что вследствие сохранения импульса в состоянии $|n\rangle$, входящем в сумму (19.20), все частицы, за исключением двух, имеют импульсы, равные нулю, а эти две частицы — соответственно импульсы, равные \mathbf{k} и $-\mathbf{k}$. Обозначим такое состояние символом $|\mathbf{k}\rangle$; с учетом необходимой нормировки:

$$|\mathbf{k}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N(N-1)}} a_{\mathbf{k}}^+ a_{-\mathbf{k}}^+ a_0 a_0 |0\rangle. \quad (19.21)$$

Рассмотрим матричный элемент

$$\langle \mathbf{k} | \Omega | 0 \rangle = \frac{1}{\sqrt{N(N-1)}} \langle 0 | a_0^+ a_0^+ a_{-\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}} \Omega | 0 \rangle.$$

Ясно, что операция $(\partial/\partial r)r$ в Ω здесь может быть заменена единицей. Единственным членом в Ω [см. (19.10)], дающим вклад в матричный элемент, является $(4\pi a/mV) a_{\mathbf{k}}^+ a_{-\mathbf{k}}^+ a_0 a_0$, где мы ввели множитель 2 ввиду того, что возможны два случая: $\mathbf{p} = \mathbf{k}$, $\mathbf{q} = -\mathbf{k}$ или $\mathbf{p} = -\mathbf{k}$, $\mathbf{q} = \mathbf{k}$. Таким образом, получаем

$$\langle \mathbf{k} | \Omega | 0 \rangle = \frac{4\pi a}{mV} \sqrt{N(N-1)}. \quad (19.22)$$

Подставляя (19.22) и (19.21) в (19.20), находим

$$|\Psi^{(1)}\rangle = -\frac{4\pi a}{mV} \sum_{\mathbf{k} > 0} \frac{1}{2k^2} a_{\mathbf{k}}^+ a_{-\mathbf{k}}^+ a_0 a_0 |0\rangle. \quad (19.23)$$

где суммирование распространяется на половину импульсного пространства, исключая начало координат. Это условие выражено указанием того, что $\mathbf{k} > 0$. Подстановка этого результата в (19.19) дает

$$\begin{aligned} E_0^{(2)} &= \frac{2\pi a}{mV} \langle 0 | \Omega \sum_{\mathbf{k} > 0} \frac{1}{k^2} a_{\mathbf{k}}^+ a_{-\mathbf{k}}^+ a_0 a_0 | 0 \rangle = \\ &= \frac{1}{2\pi} \left(\frac{4\pi a}{V} \right)^2 \lim_{r \rightarrow 0} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}}{k^2} \langle 0 | a_0^+ a_0^+ a_{\mathbf{k}} a_{-\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^+ a_{-\mathbf{k}}^+ a_0 a_0 | 0 \rangle \right] = \\ &= \frac{1}{2m} \left(\frac{4\pi a}{V} \right)^2 N(N-1) \frac{\partial}{\partial r} [rF(r)]_{r=0}. \quad (19.24) \end{aligned}$$

где ¹⁾

$$F(r) \equiv \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}}{k^2} \rightarrow \frac{V}{4\pi} \left(\frac{1}{r} - \frac{2,37}{L} \right) \quad \text{при } r \rightarrow 0. \quad (19.25)$$

Поскольку $F(r)$ обладает особенностью типа $1/r$, мы видим, что, пренебрегая операцией $(\partial/\partial r)r$ в (19.24), мы получили бы расходящийся результат. В действительности имеем

$$E_0^{(2)} = \frac{1}{2m} \left(\frac{4\pi a}{V} \right)^2 N(N-1) \frac{V}{4\pi} \frac{2,37}{L} = 2,37 \frac{a}{L} E_0^{(1)}. \quad (19.26)$$

Переходя к пределу согласно (19.2), получаем

$$\frac{E_0^{(2)}}{E_0^{(1)}} \rightarrow 0. \quad (19.27)$$

Следовательно, поправка второго порядка малости может быть отброшена.

Сходимость ряда теории возмущений

Поправка третьего порядка к энергии выражается формулой

$$E_n^{(3)} = -(\Psi_n^{(1)}, \Psi_n^{(1)}) E_n^{(1)} + \left(\Psi_n^{(0)}, \Omega \sum_{m \neq n} \frac{(\Psi_m^{(0)}, \Omega \Psi_m^{(1)})}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \Psi_m^{(0)} \right),$$

что для основного состояния дает [22]:

$$E_0^{(3)} = \left[(2,37)^2 + \frac{x}{\pi^2} (2N-5) \right] \left(\frac{a}{L} \right)^2 E_0^{(1)}, \quad (19.28)$$

где

$$x \equiv \sum'_{l, m, n} \frac{1}{(l^2 + m^2 + n^2)^2}. \quad (19.29)$$

Суммирование \sum' производится по всем целым значениям l, m, n от $-\infty$ до $+\infty$, исключая значение $l = m = n = 0$. При $N \rightarrow \infty$ получаем выражение

$$\frac{E_0^{(3)}}{N} = \frac{1}{2m} \frac{8x}{\pi} \frac{1}{NL^2} \left(\frac{aN}{L} \right)^3 \left[1 + O\left(\frac{1}{N}\right) \right], \quad (19.30)$$

которое обращается в бесконечность при предельном переходе (19.2). Следовательно, ряд теории возмущений по степеням a , очевидно, не сходится при $a \neq 0$.

¹⁾ Детали вывода формулы (19.25) см. в работе Хуанга и Янга [22].

Можно показать, что поправка n -го порядка к энергии на одну частицу расходится для $n > 2$ при предельном переходе (19.2), причем наиболее расходящийся член пропорционален $(NL^2)^{-1}(aN/L)^n$. Следовательно,

$$\frac{E_0^{(n)}}{N} = \text{const} \frac{1}{NL^2} \left(\frac{aN}{L}\right)^n \left[1 + O\left(\frac{1}{N}\right)\right]. \quad (19.31)$$

Отсюда видно, что безразмерным параметром разложения является величина aN/L . Если в каждом порядке теории возмущений удерживать только наиболее расходящийся член, то получается ряд вида

$$\frac{E_0}{N} = \frac{2\pi a}{mv} + \frac{1}{NL^2} \left[A \left(\frac{aN}{L}\right)^3 + B \left(\frac{aN}{L}\right)^4 + \dots \right] + \text{„остаток“}, \quad (19.32)$$

где A, B, \dots представляют собой численные постоянные, не зависящие от a, N и L . Мы утверждаем, что сумма ряда, выписанного в (19.32), и „остаток“ при предельном переходе (19.2) порознь стремятся к конечным числам. Это дает нам возможность построить новую схему теории возмущений, в которой новый невозмущенный гамильтониан выбирается так, что его наименьшее собственное значение равно (19.32) без „остатка“. Это утверждение будет проверено.

Не проводя детальных вычислений, можно представить себе, каким будет результат, если наше утверждение справедливо. Поскольку ряд в (19.32) есть степенной ряд по aN/L , его сумма должна иметь вид

$$\frac{1}{NL^2} f\left(\frac{aN}{L}\right).$$

Утверждение состоит в том, что эта величина стремится к конечному числу, когда $N \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty$, причем $V/N = v$. В качестве пробной функции возьмем

$$f\left(\frac{aN}{L}\right) = \left(\frac{aN}{L}\right)^x,$$

где x — некоторое число. Для того чтобы наше утверждение было справедливым, необходимо принять $x = 5/2$, так как только в этом случае функция $f(aN/L)/NL^2$ стремится к конечному пределу. Это ведет к результату

$$\frac{E_0}{N} = \frac{2\pi a}{mv} \left[1 + C \sqrt{\frac{a^3}{v}} \right] + \text{„остаток“}, \quad (19.33)$$

где C — численная постоянная. Ниже будет показано, что этот результат на самом деле имеет место. Можно показать, далее, что „остаток“ мал при $\sqrt{a^3/v} \ll 1$.

Может возникнуть вопрос, необходимо ли при вычислении ряда в (19.32) учитывать высшие поправки к псевдопотенциалу (19.10). Поскольку ряд, входящий в (19.32), является степенным рядом, содержащим все степени a , на первый взгляд кажется, что для получения правильного результата необходимо иметь точные выражения для псевдопотенциалов. На самом деле это не так. В каждом члене ряда в (19.32) число N входит в той же степени, что и a . Нетрудно видеть, что все дополнительные вклады от псевдопотенциалов высших порядков (эффективный радиус действия S -волны, P -волны и т. д.) входят в виде рядов по степеням a . В каждом члене этих степенных рядов N входит в степени, *более низкой*, чем a . Таким образом, эти псевдопотенциалы высших порядков могут дать вклад только в „остаток“ в (19.32). Поэтому в качестве гамильтониана мы можем продолжать использовать выражение (19.11).

§ 3. НОВЫЙ МЕТОД ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ

Опишем новый метод теории возмущений, при помощи которого в первом неисчезающем приближении можно получить энергию основного состояния в виде (19.33). Как выяснялось выше, новый метод основан на предположении, что ряд в (19.32) в пределе (19.2) является конечным числом, хотя каждый член ряда расходится.

Исходим из того обстоятельства, что ряд в (19.32) содержит наиболее быстро растущие члены в каждом порядке по a . Именно, в каждом порядке по a число N входит в наибольшей возможной степени. В соответствии с этим исследуем матричные элементы гамильтониана на их зависимость от N . Сохраним только те матричные элементы, которые содержат наибольшую степень N , отбросив остальные. Таким образом мы получим эффективный гамильтониан, который играет роль невозмущенного гамильтониана в новом методе теории возмущений. Эффективный гамильтониан диагонализируется тривиальным образом, причем для энергии основного состояния получается выражение вида (19.33).

Исследуем вначале недиагональные элементы гамильтониана; это недиагональные элементы оператора Ω [см. (19.10)]. Отличны от нуля матричные элементы только между состояниями $|n\rangle$ и $|m\rangle$, имеющими вид

$$|n\rangle = |\dots, n_p, \dots, n_q, \dots, n_{p+k}, \dots, n_{q-k}, \dots\rangle,$$

$$|m\rangle = |\dots, n_p - 1, \dots, n_q - 1, \dots, n_{p+k} + 1, \dots, n_{q-k} + 1, \dots\rangle,$$

где невыписанные числа заполнения одинаковы в обоих состояниях и где p, q, k — произвольные векторы, причем наложено единственное ограничение, что $|n\rangle \neq |m\rangle$. Таким образом, отличными от нуля матричными элементами оператора Ω являются элементы,

описывающие столкновение двух частиц при условии сохранения импульса. Типичный матричный элемент имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \langle n | \Omega | m \rangle &= \frac{2\pi a}{mV} \langle n | a_{p+k}^{\dagger} a_{q-k}^{\dagger} a_p a_q | m \rangle = \\ &= \frac{2\pi a}{mV} \sqrt{(n_{p+k} + 1)(n_{q-k} + 1) n_p n_q}. \end{aligned} \quad (19.34)$$

Для краткости обозначим этот матричный элемент символом

$$\langle n | \Omega | m \rangle = \begin{array}{c} p+k \\ q-k \end{array} \begin{array}{c} p \\ q \end{array} \quad (19.35)$$

Будем различать три класса недиагональных матричных элементов:

$$\begin{aligned} \text{I.} & \begin{array}{c} k \\ -k \end{array} \begin{array}{c} 0 \\ 0 \end{array} \quad \begin{array}{c} 0 \\ 0 \end{array} \begin{array}{c} k \\ -k \end{array} \quad (k \neq 0), \\ \text{II.} & \begin{array}{c} k \\ q-k \end{array} \begin{array}{c} 0 \\ q \end{array} \quad \begin{array}{c} 0 \\ q \end{array} \begin{array}{c} k \\ q-k \end{array} \quad (k \neq 0, q \neq 0, q-k \neq 0), \\ \text{III.} & \begin{array}{c} p+k \\ q-k \end{array} \begin{array}{c} p \\ q \end{array} \quad (p \neq 0, q \neq 0, p+k \neq 0, p+k \neq q, q-k \neq 0). \end{aligned} \quad (19.36)$$

Эти три класса различаются тем, сколько импульсов, входящих в матричный элемент—два, один или ни одного—равны нулю. Ясно, что любой недиагональный матричный элемент гамильтониана принадлежит к одному из этих классов. Сейчас мы покажем полезность подобной классификации.

Если взаимодействие постепенно „выключается“, то при любых конечных значениях N и V состояние возмущенной системы непрерывно приближается к определенному состоянию невзаимодействующих свободных частиц. Существует однозначное соответствие между свободным и возмущенным состояниями. Основное состояние соответствует основному состоянию свободных частиц, обозначаемому символом $|0\rangle$, в котором все частицы занимают уровень $k=0$. Вектор возмущенного состояния $|\Psi\rangle$ может быть записан как линейная суперпозиция $|0\rangle$ и таких невозмущенных состояний $|n\rangle$, которые связаны с $|0\rangle$ прямым или непрямым образом при помощи отличных от нуля недиагональных матричных элементов гамильтониана. Эти состояния $|n\rangle$ отличаются от $|0\rangle$ тем, что некоторое число частиц взято с уровня $k=0$ и переведено на другие уровни. Очевидно, что при конечном N будут существовать состояния $|n\rangle$, в которых уровень $k=0$ является незаполненным, или такие, в которых какой-то другой уровень, отличный от $k=0$, будет заполнен конечной долей полного числа частиц N , или и то, и другое вместе. Чтобы пойти дальше в наших рассуждениях, сделаем упрощающее предположение, что в линейной суперпозиции для $|\Psi\rangle$ надо учитывать

только те состояния $|n\rangle$, в которых конечную долю N составляет только число заполнения нижнего состояния n_0 , а никакие другие числа заполнения конечной доли от N не составляют¹⁾. Эти состояния $|n\rangle$ образуют подпространство S гильбертова пространства системы. По порядку величины можно различать три класса матричных элементов (19.36), взятых между состояниями из S . Нетрудно видеть, что матричные элементы класса I пропорциональны N , матричные элементы класса II пропорциональны \sqrt{N} , а матричные элементы класса III вообще от N не зависят. Для получения результата в низшем порядке нового метода теории возмущений мы *пренебрегаем всеми недиагональными матричными элементами, за исключением матричных элементов класса I*.

Матричные элементы класса I описывают бинарные столкновения, при которых обе частицы или в начальном, или в конечном состоянии имеют импульс, равный нулю. Следовательно, разложение $|\Psi\rangle$ содержит только такие состояния $|n\rangle$, которые получаются из $|0\rangle$ в результате повторных столкновений этого типа. Наиболее общее состояние $|n\rangle$ из подпространства S характеризуется следующими числами заполнения:

| Уровень | Число заполнения |
|---------|---------------------------|
| 0 | $N - \sum_{k \neq 0} I_k$ |
| k | I_k |
| $-k$ | I_k |

(19.37)

где импульс k пробегает все возможные значения, кроме нулевого. Когда каждое число I_k независимо пробегает все значения

$$I_k = 0, 1, 2, \dots, \quad (19.38)$$

мы получаем все подпространство S . Отметим, что по предположению любое число I_k пренебрежимо мало по сравнению с N . Таким образом, область изменения значений (19.38) должна, вообще говоря, обрываться при некотором значении, гораздо меньшем N . При $N \rightarrow \infty$ эта граничная точка стремится к бесконечности так, что

$$\frac{I_k}{N} \rightarrow 0 \text{ при } N \rightarrow \infty \quad (k \neq 0). \quad (19.39)$$

Это предположение лежит в основе нового метода возмущений.

¹⁾ Это важное предположение и основанный на нем метод теории возмущений, изложенный ниже, были введены в теории неидеального бозе-газа Н. Н. Боголюбовым [Журн. Phys. (СССР), 9, 23 (1947); Вестник МГУ, № 7, 43 (1947)]. — *Прим. ред.*

Пусть $|\dots, l_k, \dots\rangle$ — некоторое состояние типа (19.37). Согласно (19.34), получаем

$$\begin{aligned} \langle \dots, l_k + 1, \dots | \Omega | \dots, l_k, \dots \rangle &= \\ &= \frac{2\pi a}{mV} \left(N - \sum_{p \neq 0} l_p \right) (l_k + 1) \approx \frac{2\pi a}{mv} (l_k + 1), \end{aligned} \quad (19.40)$$

$$\begin{aligned} \langle \dots, l_k, \dots | \Omega | \dots, l_k + 1, \dots \rangle &= \\ &= \frac{2\pi a}{mV} \left(N - \sum_{p \neq 0} l_p + 1 \right) (l_k + 1) \approx \frac{2\pi a}{mv} (l_k + 1), \end{aligned} \quad (19.41)$$

где $k \neq 0$ и где принято, что

$$\frac{1}{N} \sum_{p \neq 0} l_p \ll 1. \quad (19.42)$$

Справедливость этого показана ниже [см. (19.70)]. Выражения (19.40) и (19.41) содержат все отличные от нуля недиагональные матричные элементы гамильтониана, которые должны быть удержаны при вычислениях в самом нижнем порядке теории возмущений.

Чтобы завершить построение нового метода теории возмущений, дадим также и диагональные матричные элементы гамильтониана, которые должны быть учтены. В соответствии с (19.17) диагональный матричный элемент для состояния с числами заполнения $\{n_k\}$ есть

$$\frac{4\pi a N}{mv} \left[1 - \frac{1}{2} \sum_k \left(\frac{n_k}{N} \right)^2 \right].$$

Второй член может быть записан в виде

$$\begin{aligned} \sum_k n_k^2 &= n_0^2 + \sum_{k \neq 0} n_k^2 = \left(N - \sum_{k \neq 0} n_k \right)^2 + \sum_{k \neq 0} n_k^2 = \\ &= N^2 - 2N \sum_{k \neq 0} n_k + \left(\sum_{k \neq 0} n_k \right)^2 + \sum_{k \neq 0} n_k^2. \end{aligned} \quad (19.43)$$

Таким образом, для любого состояния из подпространства S получаем

$$\begin{aligned} \langle \dots, l_k, \dots | H | \dots, l_k, \dots \rangle &= \\ &= \frac{1}{2m} \left\{ \frac{4\pi a N}{v} + \frac{8\pi a}{v} \sum_{k \neq 0} l_k + \frac{1}{N} \left[\left(\sum_{k \neq 0} l_k \right)^2 + \sum_{k \neq 0} l_k^2 \right] \right\}. \end{aligned} \quad (19.44)$$

В согласии с (19.42) мы пренебрегаем последним членом в сравнении со вторым. Второй член, хотя он и значительно меньше первого,

отбрасывать не следует, так как он является существенным. Поэтому примем

$$\langle \dots, l_{\mathbf{k}}, \dots | H | \dots, l_{\mathbf{k}}, \dots \rangle = \frac{1}{2m} \left(\frac{4\pi a N}{v} + \frac{8\pi a}{v} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} l_{\mathbf{k}} \right). \quad (19.45)$$

Формулы (19.40), (19.41) и (19.45) полностью определяют схему теории возмущений. Отметим, что в этих формулах рассматриваемые состояния нумеруются квантовыми числами $\{l_{\mathbf{k}}\}$ при $\mathbf{k} \neq 0$. Рассмотрим теперь эффективный гамильтониан $H_{\text{эфф}}$, определяемый формулой

$$2mH_{\text{эфф}} \equiv \frac{4\pi a N}{v} + \sum'_{\mathbf{k} \neq 0} \left[\left(k^2 + \frac{8\pi a}{v} \right) a_{\mathbf{k}}^+ a_{\mathbf{k}} + \frac{4\pi a}{v} (a_{\mathbf{k}}^+ a_{-\mathbf{k}}^+ + a_{\mathbf{k}} a_{-\mathbf{k}}) \right]. \quad (19.46)$$

Очевидно, что по отношению к состояниям из подпространства S этот оператор имеет те же самые матричные элементы, что и даваемые формулами (19.40), (19.41) и (19.45). Наименьшее собственное значение $H_{\text{эфф}}$ дает энергию основного состояния в нижнем порядке нового метода теории возмущений. Гамильтониан (19.46) представляет собой невозмущенный гамильтониан нового метода теории возмущений¹⁾.

До сих пор мы не учитывали вклада от оператора $(\partial/\partial r)r$, входящего в псевдопотенциал. Это можно сделать, добавляя правило, согласно которому в самом нижнем собственном значении (19.46) надо либо вычесть член, пропорциональный a^2 [ввиду (19.27)], либо ввести следующее правило вычисления суммы \sum' в (19.46):

$$\sum'_{\mathbf{k} \neq 0} f_{\mathbf{k}} \equiv \lim_{r \rightarrow 0} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \sum_{\mathbf{k} \neq 0} f_{\mathbf{k}} \right). \quad (19.47)$$

§ 4. ОСНОВНОЕ И СЛАБОВОЗБУЖДЕННЫЕ СОСТОЯНИЯ

Энергетический спектр

Эффективный гамильтониан (19.46) допускает непосредственную диагонализацию. Однако таким образом можно получить только основное состояние и состояния, лежащие вблизи основного, так как приближение, ведущее к (19.46), быстро теряет свою справедливость для более высоких возбужденных состояний. В дальнейшем мы обсудим, насколько далеко от основного состояния можно еще использовать выражение (19.46).

¹⁾ Гамильтониан типа (19.46) впервые получен в цитированной выше работе Н. Н. Боголюбова. Оператор $H_{\text{эфф}}$ получается из гамильтониана Боголюбова заменой фурье-компоненты потенциала взаимодействия $v(k)$ на $4\pi a/m$ и N_0 на N . — Прим. ред.

Для диагонализации гамильтониана (19.46) используем линейное преобразование, впервые примененное Боголюбовым [59]:

$$\begin{aligned} a_{\mathbf{k}} &= \frac{1}{\sqrt{1-\alpha_{\mathbf{k}}^2}} (b_{\mathbf{k}} - \alpha_{\mathbf{k}} b_{-\mathbf{k}}^{\dagger}), \\ a_{\mathbf{k}}^{\dagger} &= \frac{1}{\sqrt{1-\alpha_{\mathbf{k}}^2}} (b_{\mathbf{k}}^{\dagger} - \alpha_{\mathbf{k}} b_{-\mathbf{k}}), \end{aligned} \quad (19.48)$$

или

$$\begin{aligned} b_{\mathbf{k}} &= \frac{1}{\sqrt{1-\alpha_{\mathbf{k}}^2}} (a_{\mathbf{k}} + \alpha_{\mathbf{k}} a_{-\mathbf{k}}^{\dagger}), \\ b_{\mathbf{k}}^{\dagger} &= \frac{1}{\sqrt{1-\alpha_{\mathbf{k}}^2}} (a_{\mathbf{k}}^{\dagger} + \alpha_{\mathbf{k}} a_{-\mathbf{k}}), \end{aligned} \quad (19.49)$$

где $\alpha_{\mathbf{k}}$, по предположению, есть действительное число, меньшее единицы. Очевидно $b_{\mathbf{k}}$ и $b_{\mathbf{k}}^{\dagger}$ удовлетворяют тем же перестановочным соотношениям, что $a_{\mathbf{k}}$ и $a_{\mathbf{k}}^{\dagger}$, а именно

$$\begin{aligned} [b_{\mathbf{k}}, b_{\mathbf{k}'}] &= [b_{\mathbf{k}}^{\dagger}, b_{\mathbf{k}'}^{\dagger}] = 0, \\ [b_{\mathbf{k}}, b_{\mathbf{k}'}^{\dagger}] &= \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}. \end{aligned} \quad (19.50)$$

Поэтому $b_{\mathbf{k}}$ и $b_{\mathbf{k}}^{\dagger}$ могут быть интерпретированы соответственно как операторы уничтожения и рождения, подобно $a_{\mathbf{k}}$ и $a_{\mathbf{k}}^{\dagger}$. Подставляя (19.48) в эффективный гамильтониан (19.46), нетрудно видеть, что $H_{\text{эфф}}$ диагонализуется, если мы выберем

$$\alpha_{\mathbf{k}} = 1 + x^2 - x \sqrt{x^2 + 2}, \quad x^2 \equiv \frac{k^2}{8\pi a/v}. \quad (19.51)$$

Очевидно, что число $\alpha_{\mathbf{k}}$ действительно и меньше единицы, как мы предположили ранее.

После выполнения процедуры вычитания [в соответствии с (19.47)] гамильтониан в диагональной форме записывается в виде

$$\begin{aligned} 2mH_{\text{эфф}} &= \frac{4\pi aN}{v} - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \left[\frac{8\pi a}{v} + k^2 - k \sqrt{k^2 + \frac{16\pi a}{v}} - \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{2} \left(\frac{8\pi a}{v} \right)^2 \frac{1}{k^2} \right] + \sum_{\mathbf{k} \neq 0} k \sqrt{k^2 + \frac{16\pi a}{v}} b_{\mathbf{k}}^{\dagger} b_{\mathbf{k}}, \end{aligned} \quad (19.52)$$

где вычитается член $(-1/2)(8\pi a/v)^2 k^{-2}$. Он компенсирует член порядка a^2 в разложении величины $k \sqrt{k^2 + 16\pi a/v}$. Если не производить вычитания, то сумма по \mathbf{k} будет расходящейся. Теперь она

конечна и при $V \rightarrow \infty$ может быть преобразована в интеграл

$$\begin{aligned} -\frac{V}{(2\pi)^2} \left(\frac{8\pi a}{v}\right)^{3/2} \int_0^\infty dx x^2 \left(1 + x^2 - x \sqrt{x^2 + 2} - \frac{1}{2x^2}\right) = \\ = \frac{4\pi a N}{v} \frac{128}{15} \sqrt{\frac{a^3}{\pi v}}. \end{aligned} \quad (19.53)$$

Гамильтониан тогда принимает вид

$$H_{\text{эфф}} = \frac{2\pi a N}{mv} \left(1 + \frac{128}{15} \sqrt{\frac{a^3}{\pi v}}\right) + \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{k}{2m} \sqrt{k^2 + \frac{16\pi a}{v}} b_{\mathbf{k}}^\dagger b_{\mathbf{k}}. \quad (19.54)$$

Из перестановочных соотношений (19.50) следует, что собственные значения $b_{\mathbf{k}}^\dagger b_{\mathbf{k}}$ равны 0, 1, 2, ... Следовательно, нижнее собственное значение $H_{\text{эфф}}$ есть

$$E_0 = \frac{2\pi a N}{mv} \left(1 + \frac{128}{15} \sqrt{\frac{a^3}{\pi v}}\right). \quad (19.55)$$

Это подтверждает формулу (19.33) и дает значение C .

Как указывалось в начале параграфа, эффективный гамильтониан правильно описывает в том же приближении и возбужденные состояния, лежащие непосредственно над основным состоянием. Из (19.54) можно видеть, что возбужденные состояния характеризуются числами заполнения $b_{\mathbf{k}}^\dagger b_{\mathbf{k}} = 0, 1, 2, \dots$ невзаимодействующих элементарных возбуждений с энергиями $(k/2m) \sqrt{k^2 + 16\pi a/v}$. При очень малых k энергии возбуждений равны $(k/2m) \sqrt{16\pi a/v}$. Следовательно, эти возбуждения являются фононами. Скорость звука для очень длинных волн ($k \rightarrow 0$) есть

$$c = \sqrt{\frac{4\pi a}{m^2 v}}. \quad (19.56)$$

Можно проверить согласованность нашего подхода, вычисляя скорость звука независимо из коэффициента сжимаемости системы при абсолютном нуле

$$c = \frac{1}{\rho \kappa_s} = \sqrt{\frac{v}{m} \frac{\partial P_0}{\partial v}}, \quad (19.57)$$

где P_0 — давление при абсолютном нуле

$$P_0 = -\frac{\partial}{\partial v} \frac{E_0}{N}. \quad (19.58)$$

Используя (19.55), находим, что

$$c = \sqrt{\frac{4\pi a}{m^2 v} \left(1 + 16 \sqrt{\frac{a^3}{\pi v}}\right)}. \quad (19.59)$$

Мы видим, что первый член согласуется с (19.56). Следующий член имеет величину порядка $16 \sqrt{a^3/v}$ и находится за пределами точности вычислений, которые привели нас к (19.56).

Волновые функции

Вычислим теперь волновые функции системы как для основного состояния, так и для состояний, в которых имеются фононы.

Собственные состояния гамильтониана (19.54) можно характеризовать фононными числами заполнения $\sigma_{\mathbf{k}}$, которые могут независимо принимать значения 0, 1, 2, ... Обозначим собственное состояние символом $|\dots, \sigma_{\mathbf{k}}, \dots\rangle$. Оно имеет следующие свойства:

$$\begin{aligned} b_{\mathbf{k}}^+ b_{\mathbf{k}} |\dots, \sigma_{\mathbf{k}}, \dots\rangle &= \sigma_{\mathbf{k}} |\dots, \sigma_{\mathbf{k}}, \dots\rangle, \\ b_{\mathbf{k}} |\dots, \sigma_{\mathbf{k}}, \dots\rangle &= \sqrt{\sigma_{\mathbf{k}}} |\dots, \sigma_{\mathbf{k}} - 1, \dots\rangle, \\ b_{\mathbf{k}}^+ |\dots, \sigma_{\mathbf{k}}, \dots\rangle &= \sqrt{\sigma_{\mathbf{k}} + 1} |\dots, \sigma_{\mathbf{k}} + 1, \dots\rangle. \end{aligned} \quad (19.60)$$

Основное состояние обозначим так:

$$|\Psi_0\rangle \equiv |0, 0, 0, \dots\rangle.$$

Оно определяется условием

$$b_{\mathbf{k}} |\Psi_0\rangle = 0. \quad (19.61)$$

Пусть, далее, $|n_1 m_1; n_2 m_2; \dots\rangle$ есть невозмущенное состояние, в котором имеется

$$\begin{aligned} n_{\mathbf{k}} &\text{ частиц с импульсом } \mathbf{k}, \\ m_{\mathbf{k}} &\text{ частиц с импульсом } -\mathbf{k}, \quad (\mathbf{k} > 0). \end{aligned}$$

Тогда можно разложить $|\Psi_0\rangle$ следующим образом:

$$|\Psi_0\rangle = \sum_{\substack{n_1=0 \\ m_1=0}}^{\infty} \sum_{\substack{n_2=0 \\ m_2=0}}^{\infty} \dots (C_{n_1 m_1} C_{n_2 m_2} \dots) |n_1 m_1; n_2 m_2; \dots\rangle. \quad (19.62)$$

Связанными являются только амплитуды для \mathbf{k} , $-\mathbf{k}$, поскольку именно этим свойством обладает преобразование (19.49). Подставляя (19.62) в (19.61) и используя (19.49), получаем следующее уравнение для C_{nm} :

$$\sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} [C_{nm} \sqrt{n} |n-1, m\rangle + \alpha C_{nm} \sqrt{m+1} |n, m+1\rangle] = 0.$$

где

$$|n, m\rangle \equiv |n_1 m_1; n_2 m_2; \dots\rangle, \\ \alpha \equiv \alpha_k.$$

Заменяя индексы суммирования, можно написать

$$\sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} [C_{n+1, m} \sqrt{n+1} + \alpha C_{n, m-1} \sqrt{m}] |n, m\rangle = 0,$$

откуда получаем

$$C_{n+1, m} \sqrt{n+1} + \alpha C_{n, m-1} \sqrt{m} = 0.$$

Отсюда можно сделать вывод, что

$$C_{nm} = 0 \quad (n \neq m),$$

ибо это, очевидно, справедливо для $m=0$, а общий случай может быть доказан по индукции. Поэтому достаточно рассмотреть числа C_{mm} , которые удовлетворяют уравнению

$$C_{mm} + \alpha C_{m-1, m-1} = 0. \quad (19.63)$$

Решение имеет вид

$$C_{mm} = (-\alpha)^m C_{00}, \quad (19.64)$$

причем число C_{00} должно определяться из условия нормировки полной волновой функции. Следовательно, невозмущенными состояниями, входящими в разложение $|\Psi_0\rangle$, являются состояния, в которых возбуждены пары частиц $\mathbf{k}, -\mathbf{k}$. Обозначим эти состояния как $|l_1, l_2, \dots\rangle$, где подразумевается, что имеется l_k частиц с импульсом \mathbf{k} и то же самое число частиц с импульсом $-\mathbf{k}$. Таким образом,

$$|\Psi_0\rangle = Z \sum_{l_1=0}^{\infty} \sum_{l_2=0}^{\infty} \dots [(-\alpha_1)^{l_1} (-\alpha_2)^{l_2} \dots] |l_1, l_2, \dots\rangle, \quad (19.65)$$

где α_k определяется соотношением (19.51) и каждому $\mathbf{k} > 0$ соответствует один множитель α_k . Можно показать, что нормировочная постоянная Z равна

$$Z = \prod_{\mathbf{k} > 0} \sqrt{1 - \alpha_k^2} = \exp \left[-\frac{4}{9} N (3\pi - 8) \sqrt{\frac{a^3}{\pi v}} \right]. \quad (19.66)$$

В соотношении (19.65) член, у которого $l_k = 0$ при любом \mathbf{k} , соответствует невозмущенному основному состоянию $|0\rangle$. Следовательно, Z есть не что иное, как $\langle 0 | \Psi_0 \rangle$, т. е. амплитуда вероятности найти невозмущенное основное состояние в возмущенном основном состоянии. Согласно (19.66), эти два состояния становятся ортогональными друг другу при $N \rightarrow \infty$.

Нетрудно вычислить волновые функции возбужденных состояний. Например, для состояния с одним фононом, имеющим импульс \mathbf{k} , нормированная волновая функция определяется так:

$$|\Psi_{\mathbf{k}}\rangle = a_{\mathbf{k}}^{\dagger} |\Psi_0\rangle. \quad (19.67)$$

Непосредственным вычислением получаем

$$|\Psi_{\mathbf{k}}\rangle = \sqrt{1 - \alpha_{\mathbf{k}}^2} a_{\mathbf{k}}^{\dagger} |\Psi_0\rangle. \quad (19.68)$$

Таким образом, однофононное состояние есть суперпозиция невозмущенных состояний, в которых имеется любое число частиц с импульсами \mathbf{p} . — \mathbf{p} при любых \mathbf{p} плюс одна дополнительная частица с импульсом \mathbf{k} .

Среднее число частиц с импульсом \mathbf{k} в возмущенном основном состоянии равно

$$\langle n_{\mathbf{k}} \rangle = \langle \Psi_0 | a_{\mathbf{k}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}} | \Psi_0 \rangle = \frac{\alpha_{\mathbf{k}}^2}{1 - \alpha_{\mathbf{k}}^2} \quad (\mathbf{k} \neq 0). \quad (19.69)$$

Следовательно, полное число возбужденных частиц в возмущенном основном состоянии есть

$$\sum_{\mathbf{k} \neq 0} \langle n_{\mathbf{k}} \rangle = \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{\alpha_{\mathbf{k}}^2}{1 - \alpha_{\mathbf{k}}^2} = \frac{8}{3} \sqrt{\frac{a^3}{\pi v}} N. \quad (19.70)$$

Число частиц с равным нулю импульсом в возмущенном основном состоянии равно

$$\langle n_0 \rangle = N \left[1 - \frac{8}{3} \sqrt{\frac{a^3}{\pi v}} \right]. \quad (19.71)$$

Таким образом, возбуждается только небольшая часть $\sqrt{a^3/v}$ всех частиц. Это оправдывает пренебрежение в (19.44) членом $\left(\sum_{\mathbf{k} \neq 0} n_{\mathbf{k}} \right)^2 + \sum_{\mathbf{k} \neq 0} n_{\mathbf{k}}^2$ по сравнению с n_0^2 .

Поучительно вычислить волновые функции в конфигурационном пространстве. В каждом члене суммы (19.65) число $n \equiv \sum_{\mathbf{k} > 0} l_{\mathbf{k}}$ равно половине полного числа частиц с отличным от нуля импульсом. Следовательно, должно быть $N \geq 2n$. Перепишем (19.65) следующим образом:

$$|\Psi_0\rangle = Z \sum_{n=0}^{N/2} \sum_{\substack{l_1, l_2, \dots \\ \sum l_{\mathbf{k}} = n}} [(-\alpha_1)^{l_1} (-\alpha_2)^{l_2} \dots] |l_1, l_2, \dots\rangle, \quad (19.72)$$

В конце вычислений совершим переход $N \rightarrow \infty$. Для невозмущенного состояния, характеризуемого числами заполнения $\{n_0, n_1, \dots\}$, нормированная волновая функция в конфигурационном пространстве имеет вид

$$\langle \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N | n_0, n_1, \dots \rangle \equiv \frac{1}{V^{N/2}} \frac{1}{\sqrt{N! \prod (n_k!)}} \sum_P P e^{i(\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{r}_1 + \dots + \mathbf{p}_N \cdot \mathbf{r}_N)}, \quad (19.73)$$

где n_0 из N импульсов $\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N$ равны нулю, n_1 импульсов равно \mathbf{k}_1 и т. д. Символ P означает перестановку $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$. Поэтому

$$\langle \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N | l_1, l_2, \dots \rangle = \frac{1}{V^{N/2}} \frac{1}{\sqrt{N!(N-2n)!}} \frac{1}{\prod (l_k!)} \sum_P P e^{i[\mathbf{p}_1 \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) + \dots + \mathbf{p}_n \cdot (\mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_4)]}, \quad (19.74)$$

где l_1 импульсов из $\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_n$ равны \mathbf{k}_1 , l_2 равны \mathbf{k}_2 и т. д. Рассмотрим теперь сумму, входящую в (19.72):

$$|\chi_n\rangle \equiv \sum_{\substack{l_1, l_2, \dots \\ \sum l_k = n}} [(-\alpha_1)^{l_1} (-\alpha_2)^{l_2} \dots] |l_1, l_2, \dots\rangle.$$

Она может быть переписана в форме

$$\begin{aligned} |\chi_n\rangle &= \sum_{\mathbf{k}_1 < \mathbf{k}_2 < \dots} [(-\alpha_1)(-\alpha_2)(-\alpha_3) \dots] |l_1, l_2, \dots\rangle = \\ &= \frac{1}{n!} \prod (l_k!) \sum_{\mathbf{k}_1 > 0} \sum_{\mathbf{k}_2 > 0} \dots [(-\alpha_1)(-\alpha_2)(-\alpha_3) \dots] |l_1, l_2, \dots\rangle, \end{aligned} \quad (19.75)$$

где $\mathbf{k}_1 \leq \mathbf{k}_2 \leq \dots$ означает некоторую упорядоченность импульсов. В выражении, стоящем во второй строке, каждый импульс независимо пробегает значения, лежащие в половине импульсного пространства, исключая точку $\mathbf{k} = 0$ (что отмечается условием $\mathbf{k} > 0$). Представленные суммы (19.75) в конфигурационном пространстве можно получить, подставляя (19.74) вместо $|l_1, l_2, \dots\rangle$:

$$\begin{aligned} \chi_n(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) &= \frac{1}{V^{N/2}} \frac{1}{n! \sqrt{N!(N-2n)!}} \sum_P P \times \\ &\times \left[\sum_{\mathbf{k}_1 > 0} (-\alpha_1) e^{i\mathbf{k}_1 \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)} \dots \sum_{\mathbf{k}_n > 0} (-\alpha_n) e^{i\mathbf{k}_n \cdot (\mathbf{r}_3 - \mathbf{r}_4)} \right]. \end{aligned}$$

Введем функцию

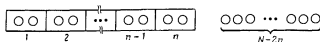
$$\begin{aligned} f(ij) &\equiv f(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j), \\ f(\mathbf{r}) &= -\frac{2}{N} \sum_{\mathbf{k} > 0} \alpha_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = -\frac{v}{8\pi^3} \int d^3k \alpha_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}. \end{aligned} \quad (19.76)$$

Поскольку α_k зависит только от $|\mathbf{k}|$, отсюда следует, что $f(\mathbf{r})$ зависит только от $|\mathbf{r}|$. Поэтому можно написать

$$\chi_n(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{V^{N/2}} \frac{1}{n! \sqrt{N! (N-2n)!}} \left(\frac{N}{2}\right)^n \sum_p P[f(12) \dots f(34)],$$

где всего имеется n множителей $f(ij)$.

Число различных способов выбора аргументов в $f(ij)$ из N координат $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$ можно найти, заполняя n ящиков шарами при наличии N шаров. Ящики тождественны, в каждый можно поместить два шара, причем порядок этих двух шаров не имеет значения



Существует, очевидно, всего

$$\frac{N!}{(N-2n)! n! 2^n}$$

различных способов заполнения ящиков, в то время как число перестановок $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$ равно $N!$. Следовательно,

$$\chi_n(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{V^{N/2}} \frac{V^{(N-2n)!}}{V^{N!}} N^n \sum [f(12) \dots f(34)], \quad (19.77)$$

где сумма распространяется на все различные способы заполнения ящиков. Поэтому

$$\begin{aligned} \Psi'_0(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) &= Z \sum_{n=0}^{N/2} \chi_n(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \\ &= \frac{Z}{V^{N/2}} [1 + f(12) + f(34) + \dots] + \\ &+ [f(12)f(34) + f(12)f(56) + \dots] + [f(12)f(34)f(56) + \dots] + \dots \end{aligned} \quad (19.78)$$

Эта функция отличается от функции

$$\Psi'_0(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \equiv \frac{Z}{V^{N/2}} \prod_{i < j} [1 + f(ij)] \quad (19.79)$$

только тем, что (19.79) содержит лишние члены типа

$$f(12)f(13), f(12)f(13)f(34), \dots$$

в которых одна и та же частица попадает более чем в один «ящик». Можно показать, что такие члены принадлежат более высоким приближениям, чем рассматриваемое нами. Поэтому с точностью до

членов порядка $\sqrt{a^3/v}$ в качестве волновой функции можно взять выражение (19.79). Функция $f(r)$, определенная соотношениями (19.76), обладает следующим асимптотическим поведением:

$$f(r) \approx -\frac{a}{r} \quad (r \ll r_0), \quad (19.80)$$

$$f(r) \approx -32 \sqrt{\frac{a^3}{\pi v}} \left(\frac{r_0}{r}\right)^4 \quad (r \gg r_0).$$

где

$$r_0 = \sqrt{\frac{v}{8\pi a}}. \quad (19.81)$$

Таким образом, хотя функция (19.79) обращается в нуль при $r_{ij} = a$, а функция (19.78) при $r_{ij} = a$ обращается в нуль только приближенно, ее значение при этом есть величина высшего порядка малости по сравнению с $\sqrt{a^3/v}$.

Как легко показать, однофононная волновая функция (19.67) в конфигурационном пространстве записывается следующим образом:

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \text{const} \sum_{j=1}^N e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j} \Psi_0(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (19.82)$$

Таким образом, эта функция имеет тот же вид, что и фононная волновая функция Фейнмана для жидкого He^4 , полученная им на основе разумных предположений.

Вычислим, наконец, парную корреляционную функцию $D(r)$, определяемую следующим образом:

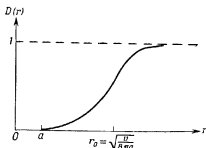
$$D(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) = v^2 \int d^3N r' \sum_{i \neq j} \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'_i) \delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}'_j) |\Psi_0(\mathbf{r}'_1, \dots, \mathbf{r}'_N)|^2. \quad (19.83)$$

Эта функция нормирована так, что стремится к единице при $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| \rightarrow \infty$ и представляет относительную вероятность обнаружить две частицы на расстоянии $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ друг от друга в системе, находящейся в основном состоянии (т. е. при абсолютном нуле температуры). Для вычисления удобно представить $D(r)$ в эквивалентной форме

$$D(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) = v^2 \langle \Psi_0 | \psi^\dagger(\mathbf{r}_1) \psi^\dagger(\mathbf{r}_2) \psi(\mathbf{r}_1) \psi(\mathbf{r}_2) | \Psi_0 \rangle. \quad (19.84)$$

где $\psi(r)$ есть квантованный полевой оператор (19.6). Вычисления проводятся с помощью (19.65). Здесь мы приводим только графическое представление результата, которое дано на фиг. 134. Интересно

отметить, что функция $D(r)$ ведет себя как $(1 - ar^{-1})^2$ на малых расстояниях и как $[1 + O(r^{-4})]$ на больших расстояниях. Приближенно определенное расстояние r_0 , соответствующее изменению хода функции $D(r)$,



Фиг. 134. Парная корреляционная функция для бозе-газа из твердых сфер. можно назвать «корреляционной длиной», так как при расстояниях, больших r_0 , положения двух частиц быстро становятся некоррелированными.

§ 5. ВЫСШИЕ ВОЗБУЖДЕННЫЕ СОСТОЯНИЯ

Результаты предшествующего параграфа, касающиеся возбужденных состояний, были получены с помощью эффективного гамильтониана (19.46). Напомним, что при выводе гамильтониана (19.46) мы имели в виду только вычисление энергии основного состояния системы. Пригодность этого гамильтониана для исследования возбужденных состояний должна быть рассмотрена специально. Именно этим вопросом мы займемся в настоящем параграфе. Было найдено, что эффективный гамильтониан оказывается справедливым только для слабовозбужденных состояний, близких к основному состоянию, т. е. для состояний с малым числом фононов. Когда возбуждено много фононов, ни энергия возбужденного состояния, ни скорость звука не даются более гамильтонианом (19.46).

Напомним, что однофононное состояние \mathbf{k} получается из невозмущенного состояния, в котором лишь одна частица обладает импульсом \mathbf{k} , а полный импульс всех остальных частиц равен нулю. Поскольку вывод гамильтониана (19.46) был основан на предположении, что уровень с импульсом 0 занят почти всеми частицами, эффективный гамильтониан не может описывать возмущенное состояние, в котором полное число фононов составляет конечную часть полного числа частиц N .

При выводе (19.46) предполагалось, что достаточно ограничиться только подпространством гильбертова пространства системы. Это

«допустимое» подпространство заполнено невозмущенными состояниями, в которых

а) основной уровень занят почти всеми N частицами;

б) заполнение всех других уровней, вместе взятых, исчезающе мало по сравнению с N .

Мы оставляли только матричные элементы первоначального гамильтониана (19.11), соответствующие «допустимому» подпространству; это привело к эффективному гамильтониану (19.46).

Очевидно, что для обобщения метода достаточно только обобщить «допустимое» подпространство. Пусть теперь «допустимое» подпространство образуется невозмущенными состояниями, в которых

а) основной уровень заполнен конечной частью всех частиц;

б) ни один другой уровень не имеет такого заполнения;

в) общее заполнение всех уровней, отличных от основного, является конечной частью общего числа частиц.

Вновь делаем предположение, что любое состояние в «допустимом» подпространстве остается в «допустимом» подпространстве после любого числа повторных взаимодействий. В новом «допустимом» пространстве, хотя оно и больше старого, все еще сохраняется привилегированная роль основного уровня — именно этот факт существенно упрощает вычисления. Привилегированность основного уровня состоит в том, что он рассматривается как неисчерпаемый «резервуар» частиц (подобно вакууму в теории позитронов Дирака).

Выберем в качестве невозмущенного состояния некоторое состояние из нового «допустимого» подпространства. Характеризуем это состояние, обозначаемое символом $|f\rangle$, следующими числами заполнения:

| Уровень | Число заполнения | |
|---------|------------------------------|---------|
| 0 | ξN ($0 < \xi \leq 1$) | (19.85) |
| k | f_k ($k \neq 0$) | |

При этом мы требуем выполнения условий:

$$\sum_{k \neq 0} f_k = (1 - \xi) N, \quad (19.86)$$

$$\frac{f_k}{N} \rightarrow 0 \quad \text{при } N \rightarrow \infty \quad (k \neq 0).$$

В случае $\xi = 1$ мы возвращаемся к ситуации, рассмотренной в предшествующем параграфе¹⁾. Наибольшими недиагональными матричными элементами гамильтониана, как и ранее, являются матричные элементы,

¹⁾ Заметим, что параметр ξ совпадает с тем, который был введен в гл. 12, § 4.

описывающие переход двух частиц с основного уровня на уровни k — k соответственно. Состояние, прямо или косвенно связанное такими переходами с состоянием (19.85), имеет следующие числа заполнения:

| Уровень | Число заполнения |
|---------|-------------------------------|
| 0 | $\xi N - \sum_{k \neq 0} l_k$ |
| k | $f_k + l_k$ |
| $-k$ | $f_{-k} + l_k$ |

Это состояние мы обозначим символом $|f; l_1, l_2, \dots\rangle$ или просто $|l_1, l_2, \dots\rangle$. Оно характеризуется набором целых чисел $\{l_k\}$, где l_k есть число частиц на уровне k сверх f_k , причем $l_{-k} = l_k$. Все состояния (19.87) получаются, когда каждое число l_k независимо пробегает значения

$$l_k = -f_k, -f_k + 1, \dots, 0, 1, 2, \dots \quad (19.88)^1$$

Выпишем теперь все существенные матричные элементы гамильтониана. Как и ранее, можно игнорировать оператор $(\partial/\partial r)r$, проводя в соответствующем месте процедуру вычитания, как разъяснено в предшествующем параграфе.

Существенные для нашей задачи диагональные матричные элементы имеют вид

$$\begin{aligned} \langle l_1, l_2, \dots | H | l_1, l_2, \dots \rangle &= \frac{1}{2m} \sum_k k^2 (f_k + l_k) + \\ &+ \frac{4\pi a}{mV} \left\{ N^2 - \frac{N}{2} - \frac{1}{2} \left[\left(\xi N - \sum_{k \neq 0} l_k \right)^2 + \sum_{k \neq 0} (f_k + l_k)^2 \right] \right\} = \\ &= \frac{1}{2m} \left\{ \sum_k k^2 f_k + \frac{4\pi a N}{v} \left[(2 - \xi^2) - \frac{2}{N^2} \sum_{k \neq 0} f_k^2 \right] + \right. \\ &+ \left. \sum_{k \neq 0} \left[k^2 + \frac{8\pi a \xi}{v} - \frac{8\pi a}{Nv} f_k \right] l_k - \frac{4\pi a}{v} \left[1 + \frac{1}{N} \left(\sum_{k \neq 0} l_k \right)^2 + \frac{1}{N} \sum_{k \neq 0} l_k^2 \right] \right\}, \end{aligned}$$

причем членами, подчеркнутыми волнистыми линиями, надо пренебречь. Поэтому принимаем

$$\begin{aligned} \langle l_1, l_2, \dots | H | l_1, l_2, \dots \rangle &= \\ &= \frac{1}{2m} \left[\sum_k k^2 f_k + \frac{4\pi a N}{v} (2 - \xi^2) + \sum_{k \neq 0} \left(k^2 + \frac{8\pi a \xi}{v} \right) l_k \right]. \quad (19.89) \end{aligned}$$

¹⁾ Без потери общности принимаем, что $f_k \leq f_{-k}$.

В матрице (19.92) невозмущенному состоянию $|f\rangle$ соответствуют строка или столбец, в которых все $l_{\mathbf{k}} = 0$, т. е. $f_{\mathbf{k}}$ -я строка или $f_{\mathbf{k}}$ -й столбец. Поэтому нас интересует только $f_{\mathbf{k}}$ -е собственное значение этой матрицы. Чтобы найти это собственное значение, заметим, что оно совпадает с $f_{\mathbf{k}}$ -м собственным значением оператора

$$H_{\text{эфф}} = \frac{1}{2m} \left\{ \frac{4\pi a N}{v} [1 + (1 - \xi)^2] + \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \left[\left(k^2 + \frac{8\pi a \xi}{v} \right) a_{\mathbf{k}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}} + \frac{4\pi a \xi}{v} (a_{\mathbf{k}}^{\dagger} a_{-\mathbf{k}}^{\dagger} + a_{\mathbf{k}} a_{-\mathbf{k}}) \right] \right\}. \quad (19.93)$$

Это и есть новый эффективный гамильтониан. Гамильтониан (19.93) непосредственно диагонализуется, так как он имеет тот же вид, что и (19.46). Собственные значения его равны

$$\frac{1}{2m} \left\{ \frac{4\pi a N}{v} \left[1 + (1 - \xi)^2 + \frac{128}{15} \sqrt{\frac{a^2 \xi^2}{\pi v}} \right] + \sum_{\mathbf{k} \neq 0} k \sqrt{k^2 + \frac{16\pi a \xi}{v} \sigma_{\mathbf{k}}} \right\}, \quad (19.94)$$

причем $\{\sigma_{\mathbf{k}}\}$ есть набор независимых целых чисел $0, 1, 2, \dots$. Нас интересует то собственное значение, для которого

$$\sigma_{\mathbf{k}} = f_{\mathbf{k}}. \quad (19.95)$$

Все остальные собственные значения должны быть отброшены.

Таким образом мы показали, что невозмущенное состояние $|f\rangle$ переходит в возмущенное состояние, содержащее $(1 - \xi)N$ фононов, причем $f_{\mathbf{k}}$ фононов имеют импульс \mathbf{k} . Возмущенная энергия равна

$$2mE\{f_{\mathbf{k}}\} = \frac{4\pi a N}{v} \left[1 + (1 - \xi)^2 + \frac{128}{15} \sqrt{\frac{a^2 \xi^2}{\pi v}} \right] + \sum_{\mathbf{k} \neq 0} k \sqrt{k^2 + \frac{16\pi a \xi}{v} f_{\mathbf{k}}}. \quad (19.96)$$

где

$$\xi \equiv 1 - \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} f_{\mathbf{k}}. \quad (19.97)$$

Энергия зависит от чисел заполнения фононных состояний $\{f_{\mathbf{k}}\}$ нелинейным образом. При $\xi = 1$ выражение (19.96) сводится к полученному ранее результату (19.54), однако из условия $\xi = 1$ следует, что

$$\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} f_{\mathbf{k}} = 0.$$

Таким образом, результат (19.54) справедлив только в том случае, когда полное число возбужденных фононов исчезающе мало по сравнению с N .

Скорость звука теперь дается формулой

$$c = \sqrt{\frac{4\pi a^2 \xi}{m^2 v}}. \quad (19.98)$$

т. е. зависит от числа присутствующих фононов. Если число возбужденных фононов столь велико, что $\xi = 0$, то $c = 0$. В этом случае энергия (19.96) сводится к энергии свободных частиц плюс постоянный поправочный член:

$$E(\xi = 0) = \sum_{\mathbf{k}} \frac{k^2}{2m} f_{\mathbf{k}} + \left(\frac{4\pi a}{mv}\right) N. \quad (19.99)$$

Возбуждения в этом случае уже не являются фононами и представляют собой одночастичные возбуждения. При $\xi = 0$ основной уровень полностью источен. В связи с этим возникает вопрос о применимости метода при $\xi = 0$. Однако результат (19.99) совпадает с результатом вычисления первого приближения (19.18). Следовательно, апостериори можно сделать заключение, что метод не отказывается и при $\xi = 0$.

Итак, мы вычислили энергии некоторых состояний возмущенной системы в нижнем порядке по параметру $\sqrt{a^3/v}$. Все рассмотренные состояния имеют то общее свойство, что при выключении взаимодействия они переходят в состояния свободных частиц, для которых числа заполнения $\{n_{\mathbf{k}}\}$ удовлетворяют следующим требованиям:

- а) $n_0 = \xi N$, где ξ есть фиксированное число между 0 и 1;
- б) $\frac{n_{\mathbf{k}}}{N} \rightarrow 0$ при $N \rightarrow \infty$ ($\mathbf{k} \neq 0$);
- в) $\sum_{\mathbf{k} \neq 0} n_{\mathbf{k}} = (1 - \xi) N$.

Ясно, что эти состояния не включают все возможные состояния системы. В частности, в них не входит ни одно состояние, в котором конечной долей всех частиц занят какой-либо уровень, отличный от $\mathbf{k} = 0$. Такие состояния могут быть разбиты на два класса: а) состояния, для которых $n_{\mathbf{k}} = \xi N$ при некотором данном \mathbf{k} , причем ни одно другое число заполнения не составляет конечной доли N ; б) состояния, для которых по крайней мере два различных числа заполнения составляют конечную долю N .

Первый класс фактически охватывается нашим рассмотрением, поскольку состояния этого класса могут быть получены из рассмотренных состояний при помощи преобразования Галилея, как это

обсуждалось в гл. 18, § 5. Второй класс должен быть исследован специально. Можно показать, что состояния этого класса имеют очень высокие энергии. Поэтому в статистической механике эти состояния, вероятно, не играют роли.

§ 6. КРИТИЧЕСКОЕ ОБСУЖДЕНИЕ

Вычисления двух последних параграфов имеют вполне определенные границы применимости. Чтобы вычисления уровней энергии и волновых функций были справедливы, должны выполняться условия

$$\begin{aligned} \sqrt{\frac{a^3}{v}} &\ll 1, \\ ka &\ll 1, \end{aligned} \quad (19.100)$$

где k — волновое число фонона. Первое условие связано с тем обстоятельством, что $\sqrt{a^3/v}$ является параметром разложения для энергии основного состояния, а второе условие возникает ввиду того, что использовался только псевдопотенциал с S -волной.

Чтобы убедиться в том, что параметр $\sqrt{a^3/v}$ действительно пригоден для наших вычислений, надо исследовать поправки высшего порядка к энергии основного состояния [т. е. «остаток» в (19.32)]. Это можно сделать, проводя преобразование (19.48) в первоначальном гамильтониане (19.11) и рассматривая остающиеся недиагональные члены при помощи обычной теории возмущений. Если выписать поправку к энергии (19.55) в виде обычной суммы по промежуточным состояниям, то путем анализа размерностей можно показать, что она пропорциональна величине

$$N \frac{4\pi a}{v} \frac{a^3}{v}.$$

Это, казалось бы, показывает, что разложение по степеням $\sqrt{a^3/v}$ имеет место, если только коэффициент пропорциональности не оказывается бесконечным. Поэтому правильное вычисление членов следующего порядка малости требует осторожности. Это вычисление было проделано Ву [60], который получил следующий результат:

$$\begin{aligned} E_0 = \frac{2\pi a N}{m v} \left[1 + \frac{128}{15} \sqrt{\frac{a^3}{\pi v}} + \right. \\ \left. + 8 \left(\frac{4\pi}{3} - \sqrt{3} \right) \frac{a^3}{v} \ln \frac{a^3}{v} + \text{const} \left(\frac{a^3}{v} \right) \right]. \end{aligned} \quad (19.101)$$

Этот результат показывает, что поправка действительно мала при $\sqrt{a^3/v} \ll 1$, однако разложения по степеням $\sqrt{a^3/v}$ мы не получили.

Отметим два вопроса, постановка которых вполне законна и которые до сих пор не получили строгого освещения.

Первый вопрос касается граничных условий. На волновую функцию были наложены граничные условия периодичности, причем эти условия играли существенную роль при проведении всех вычислений. Хотя сами потенциалы не зависят от асимптотических граничных условий, но вся схема теории возмущений зависит от граничных условий периодичности. Именно вследствие наличия этих граничных условий имеет место сохранение импульса в каждом элементарном взаимодействии. Это приводит к уменьшению числа рассматриваемых матричных элементов и позволяет провести их классификацию по порядкам величины. Если наложить граничные условия, например, обращения волновой функции в нуль на поверхности большого ящика, то схема теории возмущений, возможно, и не будет работать. Возникает поэтому вопрос, зависят ли наши результаты от поставленных граничных условий. Пока отсутствует метод вычисления при произвольных граничных условиях, мы не можем дать строгого ответа на этот вопрос. Однако можно попытаться дать ответ, основываясь на физических соображениях.

Можно надеяться, что полученные выше результаты не зависят от граничных условий. Предположим, что вводится условие обращения в нуль волновой функции основного состояния на поверхности нормировочного объема. Поскольку «корреляционная длина» в системе, определяемая соотношением (19.81), конечна, надо ожидать что плотность частиц практически постоянна внутри этого объема и быстро уменьшается до нуля вблизи границы на расстояниях порядка корреляционной длины. При малых a корреляционная длина очень велика. Но эта величина конечна, а размеры ящика стремятся к бесконечности. Поэтому результаты при таких граничных условиях не должны отличаться от полученных нами выше. Те же соображения показывают, почему применение теории возмущений при граничных условиях обращения волновой функции в нуль на границе может вызывать трудности. В этом случае невозмущенная волновая функция дает плотность частиц $[\sin(\pi x/L)]^N$, т. е. в высшей степени неоднородную плотность.

Второй вопрос касается фундаментального предположения, состоящего в том, что можно ограничиться рассмотрением подпространства S всего гильбертова пространства. Вычисления показали, что это предположение приводит к разумным результатам, но его законность не была доказана. Чтобы попытаться доказать справедливость такого предположения, надо вначале прилить ему строгую математическую форму. Даже это не было сделано ввиду трудности определения гильбертова пространства при $N \rightarrow \infty$ (если предел существует). Таким образом, второй вопрос остается без ответа.

§ 7. МАКРОСКОПИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ¹⁾

Термодинамические свойства бозе-газа из твердых сфер можно получить, вычисляя статистическую сумму с помощью энергетических уровней (19.96). Поскольку низколежащие возбужденные состояния системы могут быть описаны с помощью фононов, ясно, что термодинамические свойства вблизи абсолютного нуля качественно должны совпадать со свойствами жидкого He^4 . Далее, может быть проведено эвристическое обсуждение кинетической теории бозе-газа из твердых сфер по схеме, изложенной в гл. 18. Единственное отличие состоит в том, что в данном случае все величины можно вычислить до конца, включая две скорости звука при конечных температурах. Мы не будем входить в детали этих вычислений.

Энергетические уровни (19.96) позволяют найти статистическую сумму при всех температурах, однако результаты имеют смысл только в той области, в которой

$$\sqrt{\frac{a^3}{v}} \ll 1,$$

$$\frac{a}{\lambda} \ll 1,$$

где λ — тепловая длина волны. Эта область содержит часть кривой перехода, соответствующей конденсации Бозе — Эйнштейна в идеальном бозе-газе. Поэтому можно полагать, что данное приближение дает возможность провести обсуждение конденсации Бозе — Эйнштейна газа твердых сфер. Результаты качественно не отличаются от полученных в гл. 13, § 5.

Заметим, наконец, что в бозе-газе, состоящем из твердых сфер, могут существовать только две термодинамические фазы, а именно фазы, аналогичные газовой фазе и конденсированной фазе идеального бозе-газа. Ситуация, таким образом, качественно отличается от той, которую мы имеем в жидком He^4 , где (помимо твердой фазы) возможны три фазы: газ, He I и He II . Различие обусловлено тем, что в газе твердых сфер не существует притягивающего взаимодействия. Поэтому система не образует связанного состояния, которое можно было бы рассматривать как жидкость. Мы получим три фазы с тем же качественным отношением друг к другу, как и в реальном гелии, если к потенциалу взаимодействия твердых сфер добавим потенциал притяжения.

¹⁾ Детальное обсуждение затрагиваемых в этом параграфе вопросов можно найти в статье Хуанга [61].

Г. ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение А

СИСТЕМА N ТОЖДЕСТВЕННЫХ ЧАСТИЦ

§ 1. ДВА РОДА СТАТИСТИК

Система N тождественных частиц характеризуется гамильтонианом H , который инвариантен относительно перестановки координат любых двух частиц. Любая волновая функция системы может быть представлена в виде линейной суперпозиции собственных функций Ψ_n гамильтониана

$$H\Psi_n(q_1, \dots, q_N) = E_n\Psi_n(q_1, \dots, q_N), \quad (\text{А. 1})$$

где q_i обозначает совокупность всех координат i -й частицы, включая, помимо пространственных, также и спиновые и все другие внутренние координаты, если они есть. Для исследования общих свойств симметрии любой волновой функции достаточно исследовать общие свойства симметрии Ψ_n .

Пусть действие оператора \mathcal{P} на волновую функцию Ψ_n состоит в перестановке q_i и q_j :

$$\mathcal{P}\Psi_n(\dots, q_i, \dots, q_j, \dots) = \Psi_n(\dots, q_j, \dots, q_i, \dots). \quad (\text{А. 2})$$

По определению, имеем

$$\mathcal{P}^{-1}H\mathcal{P} = H. \quad (\text{А. 3})$$

Поэтому

$$H(\mathcal{P}\Psi_n) = E_n(\mathcal{P}\Psi_n). \quad (\text{А. 4})$$

Следовательно, если Ψ_n есть собственная функция H , принадлежащая собственному значению E_n , тогда $\mathcal{P}\Psi_n$ также является собственной функцией H , принадлежащей тому же собственному значению.

Возможно также, что функция $\mathcal{P}\Psi_n$ пропорциональна Ψ_n . Если это так, то $\mathcal{P}^2\Psi_n = \Psi_n$. Следовательно, коэффициент пропорциональности равен либо $+1$, либо -1 , т. е. функция Ψ_n либо симметрична, либо антисимметрична относительно перестановки координат двух частиц

$$\mathcal{P}\Psi_n = \pm \Psi_n. \quad (\text{А. 5})$$

Предположим, что для данной системы выполняется соотношение (А. 5). Естественно возникает вопрос, могут ли одни функции Ψ_n быть

симметричными, а другие антисимметричными? Ответ состоит в следующем. Ничто не препятствует этому, но в этом случае симметричные волновые функции $\{\Psi_n^{(+)}\}$ и антисимметричные волновые функции $\{\Psi_n^{(-)}\}$ образуют два класса волновых функций, которые не смешиваются в смысле „правила суперотбора“¹⁾

$$(\Psi_m^{(+)}, \hat{G}\Psi_n^{(-)}) = 0, \quad (\text{А. 6})$$

где \hat{G} — любой оператор, инвариантный относительно перестановки частиц. Поскольку в дальнейшем всегда будут рассматриваться только такие операторы (в противном случае частицы не были бы тождественны), множества $\{\Psi_n^{(+)}\}$ и $\{\Psi_n^{(-)}\}$ образуют две раздельные системы волновых функций, не влияющие друг на друга. Поэтому достаточно рассматривать систему, для которой все Ψ_n являются либо симметричными функциями $\Psi_n^{(+)}$, либо антисимметричными функциями $\Psi_n^{(-)}$.

Согласно (А. 5), две волновые функции, отличающиеся только перестановкой координат двух частиц, соответствуют одному и тому же состоянию системы. Это имеет прямое отношение к правильному подсчету состояний при заданной энергии. Поэтому говорят, что (А. 5) определяет статистику системы. Знак плюс относится к статистике Бозе, а знак минус — к статистике Ферми.

Свойство (А. 5) не является единственным, согласующимся с (А. 4). В общем случае $\mathcal{P}\Psi_n$ может быть линейной комбинацией собственных функций Ψ_1, \dots, Ψ_g , которые все соответствуют одному собственному значению E_n . В этом случае собственное значение E_n обладает внутренним вырождением, которое не может быть снято введением взаимодействия между частицами, так как всякое добавляемое к гамльтониану возмущение \hat{G} должно обладать свойством $\mathcal{P}\hat{G}\mathcal{P}^{-1} = \hat{G}$. Из сказанного выше вовсе не следует невозможность существования таких внутренних вырождений. Однако природа, по-видимому, не терпит вырождений, так как все опытные данные до сих пор подтверждали соотношение (А. 5) как единственно возможное. Если в будущих экспериментах будут найдены частицы, не подчиняющиеся соотношению (А. 5), то потребуются построение новых типов симметрии, кроме симметрий бозонов и фермионов.

Накладывая на физические системы требование лоренцевой ковариантности, можно показать [62], что, согласно формализму релятивистской квантовой теории поля, частицы с целым спином должны подчиняться статистике Бозе, а частицы с полуцелым спином — ста-

¹⁾ Доказательство.

$$(\Psi_m^{(-)}, \hat{G}\Psi_n^{(-)}) = (\Psi_m^{(+)}, \mathcal{P}^{-1}\hat{G}\mathcal{P}\Psi_n^{(-)}) = (\mathcal{P}\Psi_m^{(+)}, \hat{G}\mathcal{P}\Psi_n^{(-)}) = -(\Psi_m^{(+)}, \hat{G}\Psi_n^{(-)}),$$

что и требовалось доказать (см. работу Паули [62]).

тистике Ферми¹⁾. Эти результаты находятся в согласии с экспериментальными данными.

Надо заметить, что, хотя связь между спином и статистикой одновременно является экспериментальным фактом и представляет собой теоретическое следствие квантовой теории поля, эта связь не имеет большого значения для вопросов, рассматриваемых в данной книге. В целях математической простоты мы часто рассматриваем бесспиновые фермионы, что вовсе не является математической бессмыслицей, пока мы не касаемся теории элементарных частиц.

§ 2. ВОЛНОВЫЕ ФУНКЦИИ N ЧАСТИЦ

Система N частиц

Рассмотрим систему N тождественных частиц с массой m , заключенную в куб объема V . Ради простоты будем считать эти частицы бесспиновыми. Положения N частиц определяются набором координат $\{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N\}$, что иногда коротко будем записывать в виде $\{1, 2, \dots, N\}$. Гамильтониан системы есть сумма оператора кинетической энергии K и оператора потенциальной энергии Ω :

$$\begin{aligned} H &= K + \Omega, \\ K &= -\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \dots + \nabla_N^2), \\ \Omega &= \sum_{i < j} v_{ij}, \quad v_{ij} \equiv v(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j). \end{aligned} \quad (\text{A. 7})$$

Стационарная волновая функция $\Psi(1, \dots, N)$ системы удовлетворяет уравнению Шредингера

$$H\Psi(1, \dots, N) = E\Psi(1, \dots, N) \quad (\text{A. 8})$$

и нормирована на единицу в объеме V

$$(\Psi, \Psi) = \int d^{3N}r \Psi^*(1, \dots, N)\Psi(1, \dots, N) = 1, \quad (\text{A. 9})$$

где интегрирование по каждому \mathbf{r}_i идет в объеме V . Волновая функция симметрична или антисимметрична относительно перестановки любой пары координат $\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j$ в зависимости от того, являются ли частицы бозонами или фермионами. Чтобы определить функцию Ψ из (A. 8), необходимо задать граничные условия для нее. Можно,

¹⁾ Требование, что частицы со спином $1/2$ должны подчиняться статистике Ферми, является прямым следствием теории относительности. Согласно этой теории, частицы со спином $1/2$ должны описываться уравнением Дирака. Тогда статистика Ферми является необходимой для построения лямбда-крики теории этих частиц.

например, наложить граничные условия периодичности так, что

$$\Psi(\dots, \mathbf{r}_i, \dots) = \Psi(\dots, \mathbf{r}_i + \mathbf{n}L, \dots) \quad (i = 1, \dots, N), \quad (\text{A. 10})$$

где

$$L = V^{1/3},$$

$$\mathbf{n} — \text{вектор с компонентами } 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (\text{A. 11})$$

При $V \rightarrow \infty$ энергия на частицу E/N , определяемая из (А. 8), оказывается не зависящей от граничных условий.

Полная система волновых функций

Удобно ввести полную систему волновых функций N частиц, с помощью которой любая волновая функция N частиц может быть получена как линейная суперпозиция этих волновых функций. Опишем такую полную систему функций.

Определим вначале произвольную полную систему одночастичных волновых функций $u_\alpha(\mathbf{r})$ таких, что

$$\int d^3r u_\alpha^*(\mathbf{r}) u_\beta(\mathbf{r}) = \delta_{\alpha\beta}, \quad (\text{A. 12})$$

где $\delta_{\alpha\beta}$ — символ Кронекера:

$$\delta_{\alpha\beta} = \begin{cases} 1 & (\alpha = \beta), \\ 0 & (\alpha \neq \beta). \end{cases} \quad (\text{A. 13})$$

Потребуем далее, чтобы функции $u_\alpha(\mathbf{r})$ удовлетворяли граничным условиям периодичности. Волновую функцию N частиц можно построить, производя симметризацию или антисимметризацию произведения

$$u_{\alpha_1}(1) u_{\alpha_2}(2) \dots u_{\alpha_N}(N),$$

где $u_\alpha(1) \equiv u_\alpha(\mathbf{r}_1)$ и где $\{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N\}$ есть набор индексов, которые играют роль квантовых чисел, характеризующих волновую функцию N частиц. Пусть

$$\begin{aligned} \Phi_\alpha(1, \dots, N) &\equiv \Phi_{\alpha_1, \dots, \alpha_N}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P \delta_P [u_{\alpha_1}(P1) \dots u_{\alpha_N}(PN)] = \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P \delta_P [u_{P\alpha_1}(1) \dots u_{P\alpha_N}(N)], \quad (\text{A. 14}) \end{aligned}$$

где P — некоторая перестановка N элементов, переводящая упорядоченное множество $\{1, 2, \dots, N\}$ в другое упорядоченное множество

$\{P_1, P_2, \dots, P_N\}$ и где $\delta_p = \pm 1$ в согласии со следующим правилом:

$$\begin{aligned} \delta_p &= 1 && \text{(бозоны),} \\ \delta_p &= \begin{cases} +1 & (P \text{ четное}) \\ -1 & (P \text{ нечетное}) \end{cases} && \text{(фермионы).} \end{aligned} \quad (\text{A. 15})$$

Перестановка P является четной или нечетной в зависимости от того, эквивалентна ли она четному или нечетному числу последовательных перестановок пар частиц. Очевидно, что перестановка индексов α_i изменяет самое большее знак (A. 14) и не ведет к новой независимой волновой функции. Для фермионов (A. 14) эквивалентно определению

$$\Phi_\alpha(1, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} u_{\alpha_1}(1) & u_{\alpha_2}(1) & \dots & u_{\alpha_N}(1) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ u_{\alpha_1}(N) & u_{\alpha_2}(N) & \dots & u_{\alpha_N}(N) \end{vmatrix}. \quad (\text{A. 16})$$

Отсюда видно, что для фермионов функция Φ_α обращается в нуль, если в наборе $\alpha_1, \dots, \alpha_N$ встречаются одинаковые квантовые числа.

Из ортогональности функций $u_\alpha(\mathbf{r})$ непосредственно следует, что

$$(\Phi_\alpha, \Phi_\beta) = \int d^{3N}r \Phi_\alpha^*(1, \dots, N) \Phi_\beta(1, \dots, N) = 0,$$

если $\{\alpha_1, \dots, \alpha_N\}$ и $\{\beta_1, \dots, \beta_N\}$ — неодинаковые наборы.

Следовательно, (A. 14) определяет ортогональную систему волновых функций. Вычислим теперь норму Φ_α :

$$\begin{aligned} (\Phi_\alpha, \Phi_\alpha) &= \\ &= \int d^{3N}r \frac{1}{N!} \sum_P \sum_Q \delta_P \delta_Q [u_{\rho\alpha_1}^*(1) u_{Q\alpha_1}(1)] \dots [u_{\rho\alpha_N}^*(N) u_{Q\alpha_N}(N)]. \end{aligned}$$

Для фермионов $P=Q$, так как все α_i различны. Поэтому

$$(\Phi_\alpha, \Phi_\alpha) = 1 \quad \text{(фермионы)}. \quad (\text{A. 17})$$

Для бозонов α_i не обязательно все различны. Предположим, что n_α из чисел $\alpha_1, \dots, \alpha_N$ имеют значение α . Тогда

$$(\Phi_\alpha, \Phi_\alpha) = \prod_\alpha (n_\alpha!) \quad \text{(бозоны)}; \quad (\text{A. 18})$$

эта величина не обязательно равна единице.

Целые числа n_α называются числами заполнения одночастичных уровней α . Очевидно, имеем условия

$$\begin{aligned} \sum_\alpha n_\alpha &= N, \\ n_\alpha &= 0, 1, \dots, N \quad \text{(бозоны),} \\ n_\alpha &= 0, 1 \quad \text{(фермионы).} \end{aligned} \quad (\text{A. 19})$$

Вместо $\{\alpha_1, \dots, \alpha_N\}$ мы с равным успехом можем характеризовать волновую функцию набором чисел заполнения $\{n_0, n_1, \dots\}$. Поэтому введем также обозначение Φ_n , определяемое равенством

$$\Phi_n \equiv \Phi_{\alpha} \quad (\text{A. 20})$$

где n обозначает набор $\{n_0, n_1, \dots\}$.

При желании можно использовать вместо Φ_{α} волновую функцию

$$\Phi'_{\alpha} \equiv \frac{\Phi_{\alpha}}{\sqrt{\prod_{\alpha} (n_{\alpha}!)}} \quad (\text{A. 21})$$

которая нормирована к единице как для бозонов, так и для фермионов. Это не является, однако, ни необходимым, ни удобным. Причина этого состоит в следующем. Предположим, что нам необходимо вычислить шпур некоторого оператора. Можно записать

$$\text{Sp } \theta = \sum_{\{\alpha\}} (\Phi'_{\alpha}, \theta \Phi'_{\alpha}) \quad (\text{A. 22})$$

где сумма распространяется на все различные наборы $\{\alpha_1, \dots, \alpha_N\}$. Эту сумму удобно вычислять, производя суммирование по каждому α_i независимо, а затем учитывая тот факт, что члены, получающиеся при перестановке чисел α_i , не должны рассматриваться как новые члены суммы. Иными словами, можно записать

$$\text{Sp } \theta = \sum_{\alpha_1, \dots, \alpha_N} \frac{\prod_{\alpha} (n_{\alpha}!)}{N!} (\Phi'_{\alpha}, \theta \Phi'_{\alpha}).$$

Но в соответствии с (A. 21) имеем

$$\text{Sp } \theta = \frac{1}{N!} \sum_{\alpha_1, \dots, \alpha_N} (\Phi_{\alpha}, \theta \Phi_{\alpha}). \quad (\text{A. 23})$$

Таким образом, гораздо удобнее использовать волновые функции Φ_{α} , определяемые соотношением (A. 14).

Волновые функции свободных частиц

В качестве $u_{\alpha}(\mathbf{r})$ полезно выбрать одночастичную волновую функцию свободной частицы с импульсом \mathbf{p} . Квантовым числом в этом случае является именно \mathbf{p} , так что имеем

$$u_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \equiv \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}/\hbar} \quad (\text{A. 24})$$

Допустимые значения \mathbf{p} определяются граничными условиями периодичности

$$u_{\mathbf{p}}(\mathbf{r} + \mathbf{n}L) = u_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}), \quad (\text{A. 25})$$

где смысл \mathbf{n} и L ясен из (A. 11). Отсюда следует, что допустимые значения \mathbf{p} имеют вид

$$\mathbf{p} = \frac{2\pi\hbar\mathbf{n}}{L}. \quad (\text{A. 26})$$

Эти значения образуют кубическую решетку в импульсном пространстве с постоянной решетки $2\pi\hbar/L$; при $V \rightarrow \infty$ постоянная решетки стремится к нулю. В пределе $V \rightarrow \infty$ элемент объема d^3p в импульсном пространстве содержит $(V/\hbar^3)d^3p$ узлов решетки. Поэтому при $V \rightarrow \infty$ суммирование по \mathbf{p} может быть заменено интегрированием по \mathbf{p} следующим образом:

$$\sum_{\mathbf{p}} \rightarrow \frac{V}{\hbar^3} \int d^3p. \quad (\text{A. 27})$$

Функции, определяемые соотношением (A. 24), очевидно, образуют ортогональную систему. Полнота этой системы следует хотя бы из возможности разложения функций в ряд Фурье.

Волновые функции, построенные из $u_{\mathbf{p}}(\mathbf{r})$ в соответствии с выражением (A. 14), являются волновыми функциями N свободных частиц. Они обозначаются символом $\Phi_{\mathbf{p}}(1, \dots, N)$ и являются собственными функциями оператора кинетической энергии K

$$K\Phi_{\mathbf{p}}(1, \dots, N) = \frac{1}{2m}(p_1^2 + \dots + p_N^2)\Phi_{\mathbf{p}}(1, \dots, N), \quad (\text{A. 28})$$

где $\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N$ — импульсы, соответствующие N одночастичным волновым функциям, входящим в $\Phi_{\mathbf{p}}$.

Пример вычисления в случае системы бозонов

Вычислим $(\Phi_{\alpha}, \Omega \Phi_{\alpha})$ для системы бозонов:

$$(\Phi_{\alpha}, \Omega \Phi_{\alpha}) = \int d^{3N}r \Phi_{\alpha}^* \sum_{i < j} v_{ij} \Phi_{\alpha} = \frac{1}{2} N(N-1) \int d^{3N}r \Phi_{\alpha}^* v_{12} \Phi_{\alpha}.$$

Причем второе равенство получается путем соответствующего переобозначения переменных интегрирования $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$ в каждом члене суммы $\sum v_{ij}$. Используя (A. 14), находим

$$\begin{aligned} (\Phi_{\alpha}, \Omega \Phi_{\alpha}) &= \\ &= \frac{N(N-1)}{N!2} \sum_P \sum_Q \int d^{3N}r [u_{P\alpha_1}^*(1) \dots u_{P\alpha_N}^*(N)] v_{12} [u_{Q\alpha_1}(1) \dots u_{Q\alpha_N}(N)] = \\ &= \frac{N(N-1)}{N!2} \sum_P \sum_Q \langle P\alpha_1, P\alpha_2 | v | Q\alpha_1, Q\alpha_2 \rangle (\delta_{P\alpha_3, Q\alpha_3} \dots \delta_{P\alpha_N, Q\alpha_N}). \end{aligned} \quad (\text{A. 29})$$

где

$$\langle \alpha, \beta | v | \gamma, \lambda \rangle = \int d^3r_1 d^3r_2 u_\alpha^*(1) u_\beta^*(2) v_{12} u_\gamma(1) u_\lambda(2). \quad (\text{A. 30})$$

В (A. 29) только два члена суммы \sum_Q отличны от нуля, а именно члены, удовлетворяющие условиям „а*“ или „б*“:

$$\begin{aligned} \text{а) } Q\alpha_1 = P\alpha_1, \quad Q\alpha_2 = P\alpha_2, \quad Q\alpha_j = P\alpha_j, \\ \text{б) } Q\alpha_1 = P\alpha_2, \quad Q\alpha_2 = P\alpha_1, \quad Q\alpha_j = P\alpha_j, \end{aligned} \quad (j = 3, \dots, N). \quad (\text{A. 31})$$

Поэтому

$$\begin{aligned} (\Phi_a, \Omega \Phi_a) = \frac{N(N-1)}{N!2} \sum_P (\langle P\alpha_1, P\alpha_2 | v | P\alpha_1, P\alpha_2 \rangle + \\ + \langle P\alpha_1, P\alpha_2 | v | P\alpha_2, P\alpha_1 \rangle). \end{aligned} \quad (\text{A. 32})$$

Когда производится все $N!$ перестановок в наборе $\{\alpha_1, \dots, \alpha_N\}$, пара $\{P\alpha_1, P\alpha_2\}$ принимает все возможные пары значений $\{\alpha, \beta\}$, выбираемые из набора $\{\alpha_1, \dots, \alpha_N\}$. Предположим, что числа заполнения одночастичных состояний α, β соответственно равны n_α, n_β . Тогда число способов выбора пары $\{\alpha, \beta\}$ из набора $\{\alpha_1, \dots, \alpha_N\}$ равно

$$f_{\alpha\beta} = \begin{cases} n_\alpha n_\beta & (\alpha \neq \beta), \\ \frac{1}{2} n_\alpha (n_\alpha - 1) & (\alpha = \beta), \end{cases}$$

или

$$f_{\alpha\beta} = (1 - \delta_{\alpha\beta}) n_\alpha n_\beta + \frac{1}{2} \delta_{\alpha\beta} n_\alpha (n_\alpha - 1).$$

Кроме того, имеется $(N-2)!$ перестановок, относящихся только к квантовым числам $\{\alpha_3, \dots, \alpha_N\}$ и поэтому оставляющих пару $\{\alpha_1, \alpha_2\}$ неизменной. Выбирая в качестве индекса волновой функции Φ_a набор чисел заполнения, получаем

$$(\Phi_a, \Omega \Phi_a) = \frac{1}{2} N(N-1) \frac{(N-2)!}{N!} \sum_{\alpha, \beta} f_{\alpha\beta} (\langle \alpha, \beta | v | \alpha, \beta \rangle + \langle \alpha, \beta | v | \beta, \alpha \rangle),$$

или

$$\begin{aligned} (\Phi_a, \Omega \Phi_a) = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \left[(1 - \delta_{\alpha\beta}) n_\alpha n_\beta + \frac{1}{2} \delta_{\alpha\beta} n_\alpha (n_\alpha - 1) \right] \times \\ \times (\langle \alpha, \beta | v | \alpha, \beta \rangle + \langle \alpha, \beta | v | \beta, \alpha \rangle). \end{aligned} \quad (\text{A. 33})$$

Этот результат может быть получен без таких сложных подсчетов, если использовать метод квантованных волновых полей.

Для волновых функций свободных частиц (А. 24) и для $v_{12} = \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$ матричный элемент (А. 30) сводится к

$$\langle \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2 | \delta | \mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2 \rangle = \frac{1}{V}. \quad (\text{А. 34})$$

Поэтому для волновых функций свободных частиц находим

$$\left(\Phi_n, \sum_{i < j} \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \Phi_n \right) = \frac{1}{2V} \left[\sum_{\mathbf{p} \neq \mathbf{k}} n_{\mathbf{p}} n_{\mathbf{k}} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{p}} n_{\mathbf{p}} (n_{\mathbf{p}} - 1) \right].$$

Поскольку

$$\sum_{\mathbf{p} \neq \mathbf{k}} n_{\mathbf{p}} n_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{p}} n_{\mathbf{p}} \sum_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}} - \sum_{\mathbf{p}} n_{\mathbf{p}}^2 = N^2 - \sum_{\mathbf{p}} n_{\mathbf{p}}^2, \quad (\text{А. 35})$$

имеем

$$\left(\Phi_n, \sum_{i < j} \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \Phi_n \right) = \frac{1}{2V} \left(N^2 - \frac{1}{2} N - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{p}} n_{\mathbf{p}}^2 \right). \quad (\text{А. 36})$$

Пример вычисления в случае системы фермионов

Вычислим $(\Phi_n, \Omega \Phi_n)$ для системы фермионов. Справедливость формул (А. 29) не нарушается, если под знак суммы в (А. 29) ввести множитель $\delta_{\mathbf{p}\mathbf{q}}$. Условия (А. 31) остаются в силе. Замечая, что $\delta_{\mathbf{p}\mathbf{q}} = 1$ при условии „а“ и что $\delta_{\mathbf{p}\mathbf{q}} = -1$ при условии „б“, получаем вместо (А. 32) формулу

$$\begin{aligned} & (\Phi_n, \Omega \Phi_n) = \\ & = \frac{N(N-1)}{N!2} \sum_{\mathbf{p}} (\langle P\alpha_1, P\alpha_2 | v | P\alpha_1, P\alpha_2 \rangle - \langle P\alpha_1, P\alpha_2 | v | P\alpha_2, P\alpha_1 \rangle). \quad (\text{А. 37}) \end{aligned}$$

Замечая далее, что $n_{\alpha} = 0, 1$, находим вместо (А. 33)

$$(\Phi_n, \Omega \Phi_n) = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} n_{\alpha} n_{\beta} (\langle \alpha, \beta | v | \alpha, \beta \rangle - \langle \alpha, \beta | v | \beta, \alpha \rangle). \quad (\text{А. 38})$$

Чтобы показать, как следует обобщить волновые функции N частиц, чтобы они включали спиновые координаты частиц, рассмотрим случай фермионов со спином $\hbar/2$. В дополнение к пространственной координате \mathbf{r} каждая частица обладает теперь еще и спиновой координатой σ , которая может принимать только значения ± 1 . Волновая функция свободной частицы $u_{\mathbf{p}, \sigma}(\mathbf{r}, \sigma)$, помимо импульса \mathbf{p} , характеризуется теперь еще спиновым квантовым числом s , которое может принимать только значения ± 1 . Когда $s = +1$, говорят, что частица находится в состоянии со спином, направленным вверх, а когда $s = -1$, — со спином, направленным вниз. В явном виде имеем

$$u_{\mathbf{p}, \sigma}(\mathbf{r}, \sigma) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}/\hbar} \delta(s, \sigma), \quad (\text{А. 39})$$

где

$$\delta(s, \sigma) = \begin{cases} 1 & (s = \sigma), \\ 0 & (s \neq \sigma). \end{cases} \quad (\text{A. 40})$$

Иногда записывают два значения $u_{p,s}(\mathbf{r}, \sigma)$ для $\sigma = \pm 1$ следующим образом:

$$\begin{pmatrix} u_{p,+1}(\mathbf{r}, +1) \\ u_{p,+1}(\mathbf{r}, -1) \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}/\hbar} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix},$$

$$\begin{pmatrix} u_{p,-1}(\mathbf{r}, +1) \\ u_{p,-1}(\mathbf{r}, -1) \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}/\hbar} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

Здесь мы не будем использовать это представление.

Если для краткости обозначить через α набор квантовых чисел $[\mathbf{p}_\alpha, s_\alpha]$, а через $u_\alpha(1)$ — функцию $u_\alpha(\mathbf{r}_1, \sigma_1)$, то (A.14) определяет полную ортонормированную систему волновых функций совокупности N фермионов, а (A.38) продолжает оставаться справедливым. Пусть $v_{12} = \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$ и не зависит от спиновых координат. Тогда

$$\langle \alpha, \beta | \delta | \alpha, \beta \rangle = \frac{1}{V},$$

$$\langle \alpha, \beta | \delta | \beta, \alpha \rangle = \frac{1}{V} \delta(s_\alpha, s_\beta).$$

Пусть, далее, $n_{p,s}$ обозначает число заполнения одночастичного состояния с импульсом \mathbf{p} и спиновым квантовым числом s . Тогда (A.38) принимает вид

$$\begin{aligned} \left(\Phi_n, \sum_{i < j} \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \Phi_n \right) &= \frac{1}{2V} \sum_{s, s'} \sum_{\mathbf{p}, \mathbf{k}} n_{p,s} n_{k,s'} [1 - \delta(s, s')] = \\ &= \frac{1}{2V} \left(N^2 - \sum_s \sum_{\mathbf{p}, \mathbf{k}} n_{p,s} n_{k,s} \right). \end{aligned}$$

Положим

$$\begin{aligned} N_+ &\equiv \sum_{\mathbf{p}} n_{\mathbf{p}, +1}, \\ N_- &\equiv \sum_{\mathbf{p}} n_{\mathbf{p}, -1} = N - N_+. \end{aligned} \quad (\text{A. 41})$$

Тогда

$$\left(\Phi_n, \sum_{i < j} \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \Phi_n \right) = \frac{N_+ N_-}{V}. \quad (\text{A. 42})$$

§ 3. МЕТОД КВАНТОВАННЫХ ВОЛНОВЫХ ПОЛЕЙ ¹⁾

Система N частиц эквивалентна квантованному полю. Эта эквивалентность часто плодотворно используется при вычислении энергетических уровней и статистической суммы системы N частиц.

Квантованное поле есть система, характеризующаяся полевыми операторами $\psi(\mathbf{r})$, которые определены для всех значений координаты \mathbf{r} и действуют в гильбертовом пространстве. Вектор в гильбертовом пространстве соответствует состоянию квантованного поля. Покажем, что квантованное поле может быть определено так, что его гильбертово пространство содержит гильбертово пространство данной системы N частиц. Ради простоты будем считать, что все наши частицы являются либо тождественными бесспиновыми бозонами, либо тождественными бесспиновыми фермионами.

Вначале определим квантованные поля, соответствующие бозонам и фермионам. Полевые операторы для этих двух случаев определяются следующими перестановочными соотношениями:

| Бозоны | Фермионы | |
|--|--|---------|
| $[\psi(\mathbf{r}), \psi^\dagger(\mathbf{r}')] = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ | $\{\psi(\mathbf{r}), \psi^\dagger(\mathbf{r}')\} = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ | |
| $[\psi(\mathbf{r}), \psi(\mathbf{r}')] = 0$ | $\{\psi(\mathbf{r}), \psi(\mathbf{r}')\} = 0$ | (A. 43) |
| $[\psi^\dagger(\mathbf{r}), \psi^\dagger(\mathbf{r}')] = 0$ | $\{\psi^\dagger(\mathbf{r}), \psi^\dagger(\mathbf{r}')\} = 0$ | |

где ψ^\dagger — оператор, эрмитово сопряженный с ψ , и $[A, B] \equiv AB - BA$; $\{A, B\} \equiv AB + BA$.

Определение квантованного поля завершается определением двух эрмитовых операторов — гамильтониана H и оператора числа частиц $N_{\text{опер}}$. Гамильтониан есть

$$\begin{aligned}
 H &\equiv K + Q, \\
 K &= -\frac{\hbar^2}{2m} \int d^3r \psi^\dagger(\mathbf{r}) \nabla^2 \psi(\mathbf{r}), \\
 Q &= \frac{1}{2} \int d^3r_1 d^3r_2 \psi^\dagger(\mathbf{r}_1) \psi^\dagger(\mathbf{r}_2) v_{12} \psi(\mathbf{r}_1) \psi(\mathbf{r}_2),
 \end{aligned}
 \tag{A. 44}$$

где $v_{12} \equiv v(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$. Оператор числа частиц имеет вид

$$N_{\text{опер}} \equiv \int d^3r \psi^\dagger(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}). \tag{A. 45}$$

Эти определения справедливы и для бозонов и для фермионов. Невозможно проверить, что

$$[H, N_{\text{опер}}] = 0. \tag{A. 46}$$

¹⁾ Этот метод называется также методом вторичного квантования. — *Прим. ред.*

Следовательно, H и $N_{\text{опер}}$ могут быть одновременно диагонализированы. Покажем, что общее собственное состояние операторов H и $N_{\text{опер}}$ есть собственное состояние системы с определенным числом частиц.

Выберем полный ортонормированный базис гильбертова пространства так, что всякий вектор $|\Phi_n\rangle$ из этого базиса является одновременно собственным состоянием H и $N_{\text{опер}}$. Обозначим один из векторов этого базиса символом $|\Psi_{EN}\rangle$; для него имеем

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{EN} | \Psi_{EN} \rangle &= 1, \\ H | \Psi_{EN} \rangle &= E | \Psi_{EN} \rangle, \\ N_{\text{опер}} | \Psi_{EN} \rangle &= N | \Psi_{EN} \rangle. \end{aligned} \quad (\text{A. 47})$$

Состояние $|0\rangle \equiv |\Psi_{00}\rangle$, называемое состоянием вакуума, предполагается единственным. Его свойства таковы:

$$\begin{aligned} \langle 0 | 0 \rangle &= 1, \\ H | 0 \rangle &= 0, \\ N_{\text{опер}} | 0 \rangle &= 0. \end{aligned} \quad (\text{A. 48})$$

Из (A. 45) и (A. 43) нетрудно получить, что

$$\begin{aligned} [\psi(\mathbf{r}), N_{\text{опер}}] &= \psi(\mathbf{r}), \\ [\psi^\dagger(\mathbf{r}), N_{\text{опер}}] &= -\psi^\dagger(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (\text{A. 49})$$

Поэтому

$$\begin{aligned} N_{\text{опер}} \psi(\mathbf{r}) | \Psi_{EN} \rangle &= (N - 1) \psi(\mathbf{r}) | \Psi_{EN} \rangle, \\ N_{\text{опер}} \psi^\dagger(\mathbf{r}) | \Psi_{EN} \rangle &= (N + 1) \psi^\dagger(\mathbf{r}) | \Psi_{EN} \rangle. \end{aligned} \quad (\text{A. 50})$$

Таким образом, оператор $\psi(\mathbf{r})$ уменьшает N на 1, а оператор $\psi^\dagger(\mathbf{r})$ увеличивает N на 1. Повторным применением оператора $\psi^\dagger(\mathbf{r})$ к состоянию $|0\rangle$ можно показать, что собственные значения $N_{\text{опер}}$ равны

$$N = 0, 1, 2, \dots \quad (\text{A. 51})$$

Поскольку $\psi(\mathbf{r})$ уменьшает N на 1, а состояние с $N = 0$ является единственным, имеем тождество

$$\langle \Phi_n | \psi(1) \psi(2) \dots \psi(N) | \Psi_{EN} \rangle = 0, \quad \text{если } |\Phi_n\rangle \neq |0\rangle. \quad (\text{A. 52})$$

где $\psi(j) \equiv \psi(\mathbf{r}_j)$.

Определим функцию N пространственных координат $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$ соотношением

$$\Psi_{EN}(1, \dots, N) \equiv \frac{1}{\sqrt{N!}} \langle 0 | \psi(1) \dots \psi(N) | \Psi_{EN} \rangle. \quad (\text{A. 53})$$

В силу (A. 43) эта функция симметрична (антисимметрична) относительно перестановки координат любых двух бозонов (фермионов).

Норма функции $\Psi_{EN}(1, \dots, N)$ равна единице, т. е.

$$\int d^{3N}r \Psi_{EN}^* \Psi_{EN}(1, \dots, N) = 1. \quad (\text{A. 54})$$

Доказательство. Пусть

$$\begin{aligned} I &= \int d^{3N}r \Psi_{EN}^* \Psi_{EN}(1, \dots, N) = \\ &= \frac{1}{N!} \int d^{3N}r \langle \Psi_{EN} | \psi^\dagger(N) \dots \psi^\dagger(1) | 0 \rangle \langle 0 | \psi(1) \dots \psi(N) | \Psi_{EN} \rangle. \end{aligned}$$

В соответствии с (A. 52) можно написать

$$\begin{aligned} I &= \frac{1}{N!} \int d^{3N}r \sum_n \langle \Psi_{EN} | \psi^\dagger(N) \dots \psi^\dagger(1) | \Phi_n \rangle \langle \Phi_n | \psi(1) \dots \psi(N) | \Psi_{EN} \rangle = \\ &= \frac{1}{N!} \int d^{3N}r \langle \Psi_{EN} | [\psi^\dagger(N) \dots \psi^\dagger(1)] [\psi(1) \dots \psi(N)] | \Psi_{EN} \rangle. \end{aligned}$$

Проведем теперь интегрирование по r_1 . При этом появляется множитель

$$\int d^3r_1 \psi^\dagger(1) \psi(1) = N_{\text{опер}}.$$

Далее проведем интегрирование по r_2 . Это приводит к множителю

$$\int d^3r_2 \psi^\dagger(2) N_{\text{опер}} \psi(2) = N_{\text{опер}}(N_{\text{опер}} - 1).$$

Методом индукции можно показать, что

$$I = \frac{1}{N!} \langle \Psi_{EN} | N_{\text{опер}}(N_{\text{опер}} - 1)(N_{\text{опер}} - 2) \dots 1 | \Psi_{EN} \rangle = 1,$$

что и требовалось доказать.

Соотношение между квантованным полем и системой N частиц устанавливается следующей теоремой.

ТЕОРЕМА.

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{j=1}^N \nabla_j^2 + \sum_{i < j} v_{ij} \right) \Psi_{EN}(1, \dots, N) = E \Psi_{EN}(1, \dots, N). \quad (\text{A. 55})$$

Доказательство. Согласно (A. 47) и (A. 53),

$$\frac{1}{\sqrt{N!}} \langle 0 | [\psi(1) \dots \psi(N)] H | \Psi_{EN} \rangle = E \Psi_{EN}(1, \dots, N). \quad (\text{A. 56})$$

Поскольку $H|0\rangle = 0$, а H представляет собой эрмитов оператор, имеем также $\langle 0 | H = 0$. Поэтому левая часть (A. 56) имеет форму

коммутатора:

$$\begin{aligned}
 J &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \langle 0 | [\psi(1) \dots \psi(N)] H | \Psi_{EN} \rangle = \\
 &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \langle 0 | [\psi(1) \dots \psi(N), H] | \Psi_{EN} \rangle = \\
 &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{j=1}^N \langle 0 | \psi(1) \dots [\psi(j), H] \dots \psi(N) | \Psi_{EN} \rangle, \quad (\text{A. 57})
 \end{aligned}$$

причем последнее равенство получается путем применения тождества

$$[AB, C] = [A, C]B + A[B, C].$$

Вычислим в явном виде $[\psi(j), H]$. Из (А. 44) получаем

$$[\psi(j), H] = [\psi(j), K] + [\psi(j), \Omega].$$

Для бозонов

$$\begin{aligned}
 [\psi(j), K] &= -\frac{\hbar^2}{2m} \int d^3r [\psi(j), \psi^\dagger(r) \nabla^2 \psi(r)] = \\
 &= -\frac{\hbar^2}{2m} \int d^3r [\psi(j), \psi^\dagger(r)] \nabla^2 \psi(r) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_j^2 \psi(j), \\
 [\psi(j), \Omega] &= \frac{1}{2} \int d^3r_1 d^3r_2 [\psi(j), \psi^\dagger(1) \psi^\dagger(2)] \sigma_{12} \psi(2) \psi(1) = \\
 &= \frac{1}{2} \int d^3r_1 d^3r_2 \{ [\psi(j), \psi^\dagger(1)] \psi^\dagger(2) + \psi^\dagger(1) [\psi(j), \psi^\dagger(2)] \} \sigma_{12} \psi(2) \psi(1) = \\
 &= \left[\int d^3r \psi^\dagger(r) v(r, r_j) \psi(r) \right] \psi(j).
 \end{aligned}$$

Для фермионов

$$\begin{aligned}
 [\psi(j), K] &= -\frac{\hbar^2}{2m} \int d^3r [\psi(j), \psi^\dagger(r) \nabla^2 \psi(r)] = \\
 &= -\frac{\hbar^2}{2m} \int d^3r [\psi(j), \psi^\dagger(r)] \nabla^2 \psi(r) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_j^2 \psi(j), \\
 [\psi(j), \Omega] &= \frac{1}{2} \int d^3r_1 d^3r_2 [\psi(j), \psi^\dagger(1) \psi^\dagger(2)] \sigma_{12} \psi(2) \psi(1) = \\
 &= \frac{1}{2} \int d^3r_1 d^3r_2 \{ [\psi(j), \psi^\dagger(1)] \psi^\dagger(2) - \psi^\dagger(1) [\psi(j), \psi^\dagger(2)] \} \sigma_{12} \psi(2) \psi(1) = \\
 &= \left[\int d^3r \psi^\dagger(r) v(r, r_j) \psi(r) \right] \psi(j).
 \end{aligned}$$

Следовательно, и для бозонов, и для фермионов имеем

$$[\psi(j), H] = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_j^2 + X(j) \right] \psi(j), \quad (\text{A. 58})$$

где

$$X(j) = \int d^3r \psi^\dagger(r) v(r, r_j) \psi(r). \quad (\text{A. 59})$$

Оператор $X(j)$ обладает следующими тривиальными свойствами:

$$[\Psi(j), X(j)] = v_{ij} \Psi(j) \Psi(j), \quad (\text{A. 60})$$

$$X(j)|0\rangle = 0 \quad \langle 0|X(j) = 0. \quad (\text{A. 61})$$

Подстановка (A. 58) в (A. 57) дает

$$J = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{j=1}^N \nabla_j^2 \Psi_{EN}(1, \dots, N) + \\ + \frac{1}{V^{N!}} \sum_{j=1}^N \langle 0 | \Psi(1) \dots \Psi(j-1) X(j) \Psi(j) \dots \Psi(N) | \Psi_{EN} \rangle. \quad (\text{A. 62})$$

Передвигаем оператор $X(j)$ влево, используя при этом (A. 60):

$$[\Psi(1) \dots \Psi(j-1) X(j) \Psi(j) \dots \Psi(N)] = \\ = [\Psi(1) \dots \Psi(j-2) X(j) \Psi(j-1) \dots \Psi(N)] + v_{j-1, j} [\Psi(1) \dots \Psi(N)] = \\ = [\Psi(1) \dots \Psi(j-3) X(j) \Psi(j-2) \dots \Psi(N)] + \\ + (v_{j-2, j} + v_{j-1, j}) [\Psi(1) \dots \Psi(N)] = \dots = \\ = \left[X(j) + \sum_{i=1}^j v_{ij} \right] [\Psi(1) \dots \Psi(N)]. \quad (\text{A. 63})$$

Подставляя (A. 63) в (A. 62) и используя (A. 61), получаем

$$J = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{j=1}^N \nabla_j^2 + \sum_{i < j} v_{ij} \right] \Psi_{EN}(1, \dots, N).$$

что и требовалось доказать.

Для удобства практических вычислений введем полную ортонормированную систему одночастичных волновых функций $\{u_\alpha(\mathbf{r})\}$:

$$\int d^3r u_\alpha^*(\mathbf{r}) u_\beta(\mathbf{r}) = \delta_{\alpha\beta}. \quad (\text{A. 64})$$

Тогда можно разложить полевые операторы $\psi(\mathbf{r})$ и $\psi^\dagger(\mathbf{r})$ следующим образом:

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} a_{\alpha} u_{\alpha}(\mathbf{r}), \\ \psi^{\dagger}(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} a_{\alpha}^{\dagger} u_{\alpha}^*(\mathbf{r}), \quad (\text{A. 65})$$

где в согласии с (А. 43) a_α и a_α^\dagger являются операторами, удовлетворяющими следующим перестановочным соотношениям:

| Бозоны | Фермионы | |
|--|--|---------|
| $[a_\alpha, a_\beta^\dagger] = \delta_{\alpha\beta}$ | $\{a_\alpha, a_\beta^\dagger\} = \delta_{\alpha\beta}$ | |
| $[a_\alpha, a_\beta] = 0$ | $\{a_\alpha, a_\beta\} = 0$ | (А. 66) |
| $[a_\alpha^\dagger, a_\beta^\dagger] = 0$ | $\{a_\alpha^\dagger, a_\beta^\dagger\} = 0$ | |

Отсюда непосредственно следует, что оператор $a_\alpha^\dagger a_\alpha$ имеет следующие собственные значения:

$$n_\alpha \equiv a_\alpha^\dagger a_\alpha = \begin{cases} 0, 1, 2, \dots & \text{(бозоны),} \\ 0, 1 & \text{(фермионы).} \end{cases} \quad (\text{А. 67})$$

С помощью a_α и a_α^\dagger записываем

$$N_{\text{опер}} = \sum_\alpha a_\alpha^\dagger a_\alpha. \quad (\text{А. 68})$$

$$H = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\alpha, \beta} \langle \alpha | -\nabla^2 | \beta \rangle a_\alpha^\dagger a_\beta + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta, \gamma, \lambda} \langle \alpha\beta | v | \gamma\lambda \rangle (a_\alpha a_\beta)^\dagger (a_\gamma a_\lambda), \quad (\text{А. 69})$$

где

$$\begin{aligned} \langle \alpha | -\nabla^2 | \beta \rangle &= - \int d^3r u_\alpha^* \nabla^2 u_\beta, \\ \langle \alpha\beta | v | \gamma\lambda \rangle &= \int d^3r_1 d^3r_2 u_\alpha^*(1) u_\beta^*(2) v_{12} u_\gamma(1) u_\lambda(2). \end{aligned} \quad (\text{А. 70})$$

Пусть дан набор целых чисел $\{n_0, n_1, \dots\}$ такой, что каждое число n_α является возможным значением $a_\alpha^\dagger a_\alpha$ в соответствии с (А. 67).

Определим состояние $|n\rangle$ следующим образом:

$$|n\rangle \equiv |n_0, n_1, \dots\rangle \equiv C_n [(a_0^\dagger)^{n_0} (a_1^\dagger)^{n_1} \dots] |0\rangle, \quad (\text{А. 71})$$

где C_n — нормировочная постоянная, выбираемая так, что $\langle n | n \rangle = 1$

$$C_n = \frac{1}{\sqrt{\prod_\alpha (n_\alpha!)}}. \quad (\text{А. 72})$$

Можно показать, что
для бозонов

$$\begin{aligned} a_\alpha | \dots, n_\alpha, \dots \rangle &= \sqrt{n_\alpha} | \dots, n_\alpha - 1, \dots \rangle, \\ a_\alpha^\dagger | \dots, n_\alpha, \dots \rangle &= \sqrt{n_\alpha + 1} | \dots, n_\alpha + 1, \dots \rangle, \end{aligned} \quad (\text{А. 73})$$

для фермионов¹⁾

$$\begin{aligned} a_\alpha | \dots, n_\alpha, \dots \rangle &= \xi_\alpha \sqrt{n_\alpha} | \dots, n_\alpha - 1, \dots \rangle, \\ a_\alpha^+ | \dots, n_\alpha, \dots \rangle &= \xi_\alpha \sqrt{n_\alpha + 1} | \dots, n_\alpha + 1, \dots \rangle, \end{aligned} \quad (\text{A. 74})$$

причем ξ_α принимает значение $+1$ или -1 в зависимости от того, является ли $\sum_{\beta < \alpha} n_\beta$ четным или нечетным целым числом. Оператор a_α называется оператором уничтожения для одночастичного состояния α , а оператор a_α^+ называется оператором рождения для одночастичного состояния α .

Как для бозонов, так и для фермионов имеем

$$a_\alpha^+ a_\alpha |n\rangle = n_\alpha |n\rangle. \quad (\text{A. 75})$$

Поэтому

$$N_{\text{опер}} |n\rangle = \left(\sum_\alpha n_\alpha \right) |n\rangle. \quad (\text{A. 76})$$

С помощью (A.73) и (A.74) любой матричный элемент $\langle n | H | n' \rangle$ может быть тривиальным образом получен из (A.69).

Согласно (A.55) и (A.56), полная система волновых функций Φ_n , определенная соотношением (A.14), может быть представлена также в виде

$$\frac{1}{\sqrt{\prod_\alpha (n_\alpha!)}} \Phi_n(1, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \langle 0 | \psi(1) \dots \psi(N) | n \rangle. \quad (\text{A. 77})$$

Следовательно,

$$\left(\Phi_n, \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{j=1}^N \nabla_j^2 + \sum_{i < j} v_{ij} \right] \Phi_{n'} \right) = \langle n | H | n' \rangle. \quad (\text{A. 78})$$

При использовании этого соотношения могут быть, в частности, тривиально получены результаты (A.33) и (A.38).

¹⁾ Следует иметь в виду, что для фермионов $|n\rangle = 0$, если какое-либо $n_\alpha > 1$.

Приложение Б

ПСЕВДОПОТЕНЦИАЛ

Рассмотрим задачу двух тел, для которой уравнение Шредингера в системе центра масс имеет вид

$$\frac{\hbar^2}{2\mu} (\nabla^2 + k^2) \psi(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}); \quad (\text{Б. 1})$$

здесь $v(\mathbf{r})$ — центральный потенциал с конечным радиусом действия, не приводящий к образованию связанных состояний. Мы хотим найти уравнение Шредингера с потенциалом, отличным от нуля только при $\mathbf{r} = 0$, и имеющее те же самые собственные значения k , что и уравнение (Б. 1).

По предположению, $v(\mathbf{r})$ стремится к нулю достаточно быстро при $r \rightarrow \infty$, так что

$$\psi(\mathbf{r}) \rightarrow \psi_\infty(\mathbf{r}) \quad \text{при} \quad r \rightarrow \infty,$$

где $\psi_\infty(\mathbf{r})$ — асимптотическая волновая функция, являющаяся решением уравнения

$$(\nabla^2 + k^2) \psi_\infty(\mathbf{r}) = 0 \quad (r > 0).$$

Таким образом, для $r > 0$ можно записать

$$\psi_\infty(\mathbf{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l Y_{lm}(\theta, \varphi) \psi_{lm}(kr), \quad (\text{Б. 2})$$

где $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ — нормированная сферическая функция и

$$\psi_{lm}(kr) = A_{lm} [j_l(kr) - n_l(kr) \operatorname{tg} \eta_l]. \quad (\text{Б. 3})$$

Постоянные A_{lm} зависят от граничных условий при большом r , а функции $j_l(x)$ и $n_l(x)$ являются сферическими функциями Бесселя¹⁾. Число $\operatorname{tg} \eta_l$, представляющее собой сдвиг фазы l -й парциальной волны при рассеянии, является функцией k . Оно зависит от формы потенциала $v(\mathbf{r})$ и предполагается известным. Если $v(\mathbf{r})$ есть потенциал для частиц типа твердых сфер диаметром a , то

$$\operatorname{tg} \eta_l = - \frac{j_l(ka)}{n_l(ka)}. \quad (\text{Б. 4})$$

¹⁾ См., например, книгу Шиффа [2], стр. 97.

Очевидно, что число k в (Б. 2) совпадает с числом k , входящим в (Б. 1). Чтобы найти возможные значения k при заданном граничном условии для (Б. 1), будем действовать следующим образом. Определим $\psi_\infty(r)$ для *всех* r с помощью (Б. 2), найдем уравнение, которому $\psi_\infty(r)$ удовлетворяет *всюду*, и решим его при том же граничном условии, что и (Б. 1).

Чтобы найти уравнение, которому $\psi_\infty(r)$ удовлетворяет повсюду, вычислим величину $(\nabla^2 + k^2)(Y_{lm}\psi_{lm})$. Ясно, что *всюду*, кроме точки $r = 0$, мы имеем $(\nabla^2 + k^2)(Y_{lm}\psi_{lm}) = 0$. Поэтому достаточно рассмотреть поведение ψ_{lm} вблизи $r = 0$. Используя известные асимптотические формулы

$$\begin{aligned} J_l(x) &\rightarrow \frac{x^l}{(2l+1)!!} \quad \text{при } x \rightarrow 0, \\ n_l(x) &\rightarrow -\frac{(2l-1)!!}{x^{l+1}} \quad \text{при } x \rightarrow 0, \end{aligned} \quad (\text{Б. 5})$$

где $(2l+1)!! = 1 \cdot 3 \cdot 5 \dots (2l+1)$, находим

$$\psi_{lm}(kr) \rightarrow r^l B_{lm} \left\{ 1 + (2l+1)[(2l+1)!!]^2 \frac{\text{tg } \eta_l}{(kr)^{2l+1}} \right\} \quad \text{при } r \rightarrow 0, \quad (\text{Б. 6})$$

где

$$B_{lm} = \frac{A_{lm} k^l}{(2l+1)!!}. \quad (\text{Б. 7})$$

Можно выразить B_{lm} через ψ_{lm} следующим образом:

$$B_{lm} = \frac{1}{(2l+1)!} \left[\left(\frac{d}{dr} \right)^{2l+1} (r^{l+1} \psi_{lm}) \right]_{r=0}. \quad (\text{Б. 8})$$

Таким образом, нам не нужно явно выписывать числа A_{lm} , зависящие от граничных условий при большом r . Мы сразу же замечаем, что повсюду

$$(\nabla^2 + k^2)[Y_{lm} j_l(kr)] = 0. \quad (\text{Б. 9})$$

Поэтому достаточно вычислить величину

$$Y_{lm} F_l(r) \equiv (\nabla^2 + k^2)[Y_{lm} n_l(kr)], \quad (\text{Б. 10})$$

так как

$$(\nabla^2 + k^2)\psi_\infty(r) = - \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l A_{lm} \text{tg } \eta_l Y_{lm}(\theta, \varphi) F_l(r). \quad (\text{Б. 11})$$

Нетрудно показать, что

$$F_l(r) = \left[\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} r^2 \frac{d}{dr} + k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] n_l(kr); \quad (\text{Б. 12})$$

эта функция равна нулю *всюду*, за исключением точки $r = 0$. Умножая $F_l(r)$ на r^l и интегрируя результат по малой сфере бесконечно

малого радиуса ϵ около начала координат, находим, что при $\epsilon \rightarrow 0$

$$\begin{aligned} \int d^3 r r^l F_l(r) &= \int d^3 r r^l \left[\frac{1}{r^l} \frac{d}{dr} r^2 \frac{d}{dr} n_l - \frac{l(l+1)}{r^2} n_l \right] = \\ &= \int d^3 r r^l \left[\nabla^2 n_l - \frac{l(l+1)}{r^2} n_l \right] = \int dS \cdot (r^l \nabla n_l) = \\ &= (4\pi \epsilon^2) \epsilon^l \frac{(2l-1)!!(l+1)}{k^{l+1} \epsilon^{l+2}} = \frac{4\pi (2l-1)!!(l+1)}{k^{l+1}}. \end{aligned} \quad (\text{Б. 13})$$

Отсюда заключаем, что

$$F_l(r) = \frac{(2l-1)!!(l+1)}{k^{l+1}} \frac{\delta(r)}{r^{l+2}}. \quad (\text{Б. 14})$$

Поэтому

$$\begin{aligned} (\nabla^2 + k^2) \psi_\infty(r) &= -\frac{4\pi}{k \operatorname{ctg} \eta_0} \delta(r) \frac{\partial}{\partial r} (r \psi_\infty) + \\ &+ \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=-l}^l f_l(k) Y_{lm} \frac{\delta(r)}{r^{l+2}}, \end{aligned} \quad (\text{Б. 15})$$

где

$$\begin{aligned} f_l(k) &\equiv -\frac{1}{k^{2l+1} \operatorname{ctg} \eta_l} \frac{(2l-1)!!(l+1)}{l! 2^l} \times \\ &\times \left\{ \left(\frac{d}{dr} \right)^{2l+1} \left[r^{l+1} \int d\Omega Y_{lm} \psi_\infty(r) \right] \right\}_{r=0}; \end{aligned} \quad (\text{Б. 16})$$

здесь $\int d\Omega$ обозначает интегрирование в сферических координатах по всем углам, образуемым вектором \mathbf{r} . Правая часть уравнения (Б. 15) содержит точный псевдопотенциал.

В общем случае решение уравнения (Б. 15) не единственно. Однако оно становится единственным, если потребовать, чтобы функция $\psi_\infty(r)$ повсюду сводилась к волновой функции свободной частицы, когда все фазовые сдвиги положены равными 0. Это условие эквивалентно тому, что $v(r)$ не образует связанных состояний.

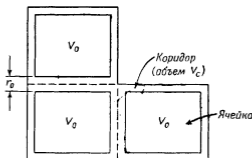
Приложение В

ТЕОРЕМЫ ЯНГА И ЛИ

§ 1. ДВЕ ЛЕММЫ

В этом приложении рассматривается та же система, что и в гл. 15 и в тех же обозначениях, если не оговорено иное.

Пусть $Q_N(V)$ — классическая статистическая сумма системы. Объем V будем считать составленным из кубов. В соответствии с этим объем V может быть покрыт числом γ элементарных кубов одной и той же величины. Внутри каждого элементарного куба построим меньший куб, называемый *ячейкой*, каждая грань которого находится



Фиг. 135. Ячейки в объеме V .

на расстоянии $r_0/2$ от ближайшей грани элементарного куба, содержащего данную ячейку. Таким образом, объем V содержит γ ячеек, расположенных на расстоянии r_0 друг от друга. Две частицы, находящиеся в различных ячейках, между собой не взаимодействуют. Все это построение схематически представлено на фиг. 135. Пространство между ячейками назовем коридором. Объем каждой ячейки обозначим через V_0 , а объем всего коридора — через V_c . Тогда

$$V_c = V - \gamma V_0. \quad (B. 1)$$

Очевидно¹⁾,

$$V_c < c\gamma r_0 V_0^{2/3}. \quad (B. 2)$$

¹⁾ См. рассуждения, предшествующие формуле (15.25).

где c — численная постоянная, так что $V_c/V \rightarrow 0$ и $V \rightarrow \gamma V_0$ при $V_0 \rightarrow \infty$. Пусть N , V и V_0 все время таковы, что все N частиц могут быть размещены по ячейкам и никакие две частицы из разных ячеек не „касаются“ друг друга.

Определим сравнительную статистическую сумму $\tilde{Q}_N(V, V_0)$ как статистическую сумму системы при условии, что *ни одна частица не попадает в коридор*.

Если большая статистическая сумма системы объемом V есть $\bar{Q}(z, V)$, тогда соответствующая сравнительная большая статистическая сумма имеет вид

$$\sum_{N=0}^{\infty} z^N \tilde{Q}_N(V, V_0) = [\bar{Q}(z, V_0)]^{\gamma}. \quad (\text{B. 3})$$

Докажем следующие леммы.

Лемма 1.

$$[\bar{Q}(z, V_0)]^{\gamma} \leq \bar{Q}(z, V) \leq [\bar{Q}(z, V_0)]^{\gamma} e^{\sigma' M},$$

где σ' есть конечная постоянная, не зависящая от z , V и V_0 , а M — максимальное число частиц в коридоре

$$M = \frac{V_c}{\frac{1}{2} \pi a^3} < \text{const} \frac{r_0}{a^3} \gamma V_0^{2/3}. \quad (\text{B. 4})$$

Лемма 2.

$$\tilde{Q}_N(V, V_0) \leq Q_N(V) \leq \tilde{Q}_N(V, V_0) e^{\sigma M},$$

где σ — постоянная.

Доказательство. По определению,

$$Q_N(V) = \frac{1}{N! \lambda^{3N}} \int_{\tilde{V}} d^{3N} r e^{-\beta \Omega(1, \dots, N)}, \quad (\text{B. 5})$$

$$\tilde{Q}_N(V, V_0) = \frac{1}{N! \lambda^{3N}} \int_{\tilde{V}} d^{3N} r e^{-\beta \Omega(1, \dots, N)}, \quad (\text{B. 6})$$

где символ \tilde{V} у знака интеграла означает, что интегрирование по каждой координате r_i производится по внутреннему объему γ ячеек. Интеграл в (B. 6) получается из (B. 5), если опустить некоторую область интегрирования. Поскольку подынтегральное выражение в (B. 5) неотрицательно, имеем

$$Q_N(V) \geq \tilde{Q}_N(V, V_0), \quad (\text{B. 7})$$

откуда непосредственно следует

$$\bar{Q}(z, V) \geq [\bar{Q}(z, V_0)]^{\gamma}. \quad (\text{B. 8})$$

Обозначим через $q_{N,l}$ вклад, вносимый в $Q_N(V)$ конфигурациями, в которых в коридоре находится ровно l частиц, а остальные $N-l$ частиц находятся в ячейках. Тогда

$$Q_N(V) = \sum_{l=0}^{M'} q_{N,l}, \quad (\text{B. 9})$$

где M' есть наименьшее из чисел M и N . Очевидно, что $\sum_{N=1}^{\infty} z^N q_{N,l}$ есть вклад, вносимый в $\hat{G}(z, V)$ конфигурациями, в которых точно l частиц находятся в коридоре. Поэтому

$$\hat{G}(z, V) = \sum_{l=0}^M \sum_{N=l}^{\infty} z^N q_{N,l}. \quad (\text{B. 10})$$

Пусть y обозначает координаты всех l частиц, которые находятся в коридоре, а x — координаты оставшихся $N-l$ частиц, лежащих в ячейках. Потенциальная энергия может быть очевидным образом разложена на три составные части:

$$\Omega = \Omega_{xx} + \Omega_{yy} + \Omega_{xy}.$$

Поэтому

$$q_{N,l} = \frac{1}{l!(N-l)! \lambda^{3N}} \int dx dy e^{-\beta \Omega_{xx}} e^{-\beta (\Omega_{yy} + \Omega_{xy})}. \quad (\text{B. 11})$$

Поскольку каждая частица может взаимодействовать не более чем с $(r_0/a)^3$ другими частицами, а каждое взаимодействие дает в подынтегральном выражении в (B. 11) самое большее множитель $e^{\beta \epsilon}$, мы можем получить верхнюю границу для $q_{N,l}$, заменяя $\exp[-\beta(\Omega_{xx} + \Omega_{xy})]$ на $\exp[l\beta \epsilon (r_0/a)^3]$. Таким образом,

$$q_{N,l} \leq \left[\frac{1}{(N-l)! \lambda^{3N-3l}} \int dx e^{-\beta \Omega_{xx}} \right] \frac{V^l e^{l\beta \epsilon (r_0/a)^3}}{l! \lambda^{3l}}.$$

Но первый множитель есть $\tilde{Q}_{N-l}(V, V_0)$. Поэтому

$$q_{N,l} \leq \frac{(\sigma' M)^l}{l!} \tilde{Q}_{N-l}(V, V_0), \quad (\text{B. 12})$$

где σ' — конечное число

$$\sigma' = 4 \left(\frac{a}{\lambda} \right)^3 e^{\beta \epsilon (r_0/a)^3}. \quad (\text{B. 13})$$

Из (B. 12) получаем

$$\sum_{N=l}^{\infty} z^N q_{N,l} \leq \frac{(z\sigma' M)^l}{l!} \sum_{N=0}^{\infty} z^N \tilde{Q}_N(V, V_0) = \frac{(z\sigma' M)^l}{l!} [\hat{G}(z, V_0)]^l.$$

Подставляя это выражение в (В. 10), находим (замечая, что $z \geq 0$)

$$\hat{Q}(z, V) \leq [\hat{Q}(z, V_0)]^y \sum_{l=0}^M \frac{(z\sigma^l M)^l}{l!} \leq [\hat{Q}(z, V_0)]^y e^{z\sigma^l M}. \quad (\text{В. 14})$$

Вместе с (В. 18) это доказывает лемму 1.

Если увеличить N в \tilde{Q}_{N-1} на единицу, то притягивающее взаимодействие добавленной частицы может только увеличить \tilde{Q}_{N-1} . Полный объем, доступный частице, больше величины Na^3 , умноженной на некоторое число. Поэтому нетрудно видеть, что

$$\tilde{Q}_N \geq \text{const} \left(\frac{a}{\lambda}\right)^3 \tilde{Q}_{N-1}.$$

Следовательно,

$$\tilde{Q}_{N-l} \leq \left[\text{const} \left(\frac{a}{\lambda}\right)^3\right]^l \tilde{Q}_N.$$

Подставляя это в (В. 12), получаем

$$q_{N,l} \leq \frac{(\sigma M)^l}{l!} \tilde{Q}_N(V, V_0). \quad (\text{В. 15})$$

Путем подстановки соотношения (В. 15) в (В. 9) находим

$$Q_N(V) \leq \tilde{Q}_N(V, V_0) \sum_{l=0}^M \frac{(\sigma M)^l}{l!} \leq \tilde{Q}_N(V, V_0) e^{\sigma M}, \quad (\text{В. 16})$$

что в сочетании с (В. 7) доказывает лемму 2.

§ 2. ПЕРВАЯ ТЕОРЕМА ЯНГА И ЛИ

ТЕОРЕМА 1. $\lim_{V \rightarrow \infty} [V^{-1} \ln \hat{Q}(z, V)]$ существует при всех $z > 0$. Этот предел не зависит от формы объема V и является непрерывной уменьшающейся функцией z .

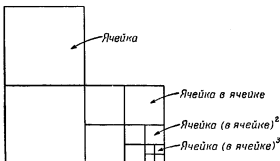
Принимается, что при $V \rightarrow \infty$ площадь поверхности V увеличивается не быстрее чем $V^{2/3}$.

Доказательство. Предположим, что V есть совокупность кубов. Внутри V построим y ячеек объемом V_0 , как это описано в § 1. Можно получить равно пригодные построения, образуя ячейки внутри ячеек, а затем ячейки внутри ячеек, которые находятся внутри ячеек, и т. д., как показано схематически на фиг. 136. Производя такие разбиения n раз, получаем последовательность ячеек все меньших и меньших размеров. Обозначим последовательность объемов ячеек в порядке возрастания через W_0, W_1, W_2, \dots . Пусть объем W_0 столь велик, что объем коридора всегда мал в сравнении с ним.

Тогда можно написать

$$\begin{aligned} W_1 &= 8W_0, \\ W_2 &= 8^2W_0, \\ &\dots \dots \dots \\ W_n &= 8^nW_0 \equiv V_0, \\ V &= \gamma V_0. \end{aligned} \quad (\text{B. 17})$$

При фиксированном W_0 переход к пределу при $V \rightarrow \infty$ можно осуществить, переходя к пределу при $n \rightarrow \infty$.



Ф и г. 136. Последовательное построение ячеек.

Пусть

$$\begin{aligned} F_V &\equiv \frac{1}{V} \ln \hat{G}(z, V), \\ F_k &\equiv \frac{1}{W_k} \ln \hat{G}(z, W_k) \quad (k=0, 1, \dots, n). \end{aligned} \quad (\text{B. 18})$$

Тогда, согласно лемме 1, имеем

$$F_k \leq F_{k+1} \leq F_k + \frac{z_0 M_k}{W_{k+1}} \quad (k=0, 1, \dots, n), \quad (\text{B. 19})$$

$$F_n \leq F_V \leq F_n + \frac{z_0 M}{V}, \quad (\text{B. 20})$$

где M дается соотношением (B. 4) и

$$M_k < \frac{3r_0}{4\pi a^3} 8W_k^{3/4}. \quad (\text{B. 21})$$

Таким образом, (В. 19) и (В. 20) могут быть соответственно записаны в виде

$$|F_{k+1} - F_k| < \frac{c}{2^k W_0^{1/3}} \quad (k = 0, 1, \dots, n), \quad (\text{В. 22})$$

$$|F_V - F_n| < \frac{c'}{2^n W_0^{1/3}}, \quad (\text{В. 23})$$

где c и c' являются конечными постоянными. С помощью соотношения (В. 22) нетрудно показать, что

$$|F_{k+p} - F_k| < \frac{c''}{2^k W_0^{1/3}}, \quad (\text{В. 24})$$

где c'' — конечная постоянная. Следовательно, согласно критерию сходимости Коши¹⁾, последовательность F_0, F_1, \dots сходится к пределу при любом фиксированном значении W_0 . Иными словами, существует $\lim_{n \rightarrow \infty} F_n$. В соответствии с (В. 23)

$$\lim_{V \rightarrow \infty} F_V = \lim_{n \rightarrow \infty} F_n. \quad (\text{В. 25})$$

Поэтому существует $\lim_{V \rightarrow \infty} F_V$. Если объем V не является совокупностью кубов, можно поместить V между двумя вложенными друг в друга объемами V_1, V_2 , каждый из которых является совокупностью кубов. По лемме 1 имеем $\lim |F_{V_1} - F_{V_2}| = 0$ при $V \rightarrow \infty$. Следовательно, $\lim F_V = \lim F_{V_1}$; последний предел существует и не зависит от формы V .

Предел (В. 25) есть возрастающая функция z , потому что он справедлив для любого значения V [см. (15.8)]. Он является непрерывной функцией от z ; это следует из того факта, что производная ограничена при любом значении V .

$$z \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{1}{V} \ln \hat{Q}(z, V) \right] \leq \frac{N_m}{V}; \quad (\text{В. 26})$$

последнее следует из (15.9) и (15.11). Это завершает доказательство теоремы.

§ 3. ВТОРАЯ ТЕОРЕМА ЯНГА И ЛИ

ТЕОРЕМА 2. Пусть R есть область в комплексной плоскости z , содержащая отрезок положительной действительной оси и не содержащая корней уравнения $\hat{Q}(z, V) = 0$ при любом V . Тогда для всех z , лежащих в области R , величина $V^{-1} \ln \hat{Q}(z, V)$ равномерно сходится к пределу при $V \rightarrow \infty$. Этот предел является аналитической функцией z для всех z , лежащих в области R .

¹⁾ См. книгу Уиттекера и Ватсона [63].

Доказательство. Внутри области R опишем окружность D конечного радиуса с центром, лежащим на положительной действительной оси. Докажем сначала теорему для области D .

Пусть $F_V(z) = V^{-1} \ln G(z, V)$. Согласно (15.8),

$$F_V(z) = \frac{1}{V} \ln [1 + zQ_1(V) + \dots + z^{N_m} Q_{N_m}(V)].$$

Отметим следующие свойства:

а. Для каждого конечного V функция $F_V(z)$ является аналитической в области D , так как $G(z, V)$ не имеет корней в D .

б. По теореме 1 для z , расположенных вдоль непрерывного контура в D , $\lim_{V \rightarrow \infty} F_V(z)$ существует.

в. Для любого V и для любого z , лежащего в области D , функция $|F_V(z)|$ ограничена величиной, не зависящей от V и z . В этом можно убедиться следующим образом. Поскольку $Q_N(V) \geq 0$,

$$|F_V(z)| \leq \frac{1}{V} \ln [1 + |z|Q_1(V) + \dots + |z|^{N_m} Q_{N_m}(V)].$$

В области D имеем $|z| < \sigma$, где σ — действительное число. Поэтому

$$|F_V(z)| \leq \frac{1}{V} \ln [1 + \sigma Q_1(V) + \dots + \sigma^{N_m} Q_{N_m}(V)].$$

Правая часть ограничена, потому что она ограничена для любого конечного V и потому что в силу теоремы 1 она стремится к пределу при $V \rightarrow \infty$.

Доказываемая теорема согласно теореме сходимости Витали¹⁾ справедлива в области D .

Внутри области R построим круг D' , центр которого лежит в D . Поскольку мы доказали теорему для D , свойства „а“, „б“ и „в“ справедливы теперь и в D' . Таким образом, теорема справедлива в D' . Повторяя этот процесс, распространим теорему на всю область R .

¹⁾ Теорема Витали. Пусть $f_n(z)$ есть последовательность функций, каждая из которых регулярна в области D . Пусть $|f_n(z)| \leq M$ для каждого n и z из D . Пусть $f_n(z)$ стремится к пределу при $n \rightarrow \infty$ на множестве точек, имеющем предельную точку внутри D . Тогда $f_n(z)$ равномерно стремится к пределу в любой области, ограниченной контуром внутри D , откуда следует, что этот предел является аналитической функцией z .

Доказательство теоремы см. в книге Титчмарша [64].

ЛИТЕРАТУРА

1. Studies in Statistical Mechanics, ed. J. de Boer, G. E. Uhlenbeck, Vol. 1, Amsterdam, 1962.
2. Schiff L. I., Quantum Mechanics, 2nd ed., New York, 1955. (Имеется перевод: Л. Шифф, Квантовая механика, ИЛ, 1957.)
3. Courant R., Hilbert D., Methoden der mathematischen Physik, Bd. 1, Berlin, 1931. (Имеется перевод: Р. Курант, Д. Гильберт, Методы математической физики, т. 1, М., 1949.)
4. Charman S., Cowling T. G., The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases, 2nd ed., Cambridge, 1952. (Имеется перевод: С. Чепмен, Т. Каулинг, Математическая теория неоднородных газов, ИЛ, 1960.)
5. Ramsey N. F., Phys. Rev., **103**, 20 (1956).
6. Fundamental Problems in Statistical Mechanics, ed. E. G. D. Cohen, Amsterdam, 1962.
7. Uhlenbeck G. E., Gropper L., Phys. Rev., **41**, 79 (1932).
8. Peierls R. E., Phys. Rev., **54**, 918 (1938).
9. Jahneke E., Emde F., Funktionentafeln mit Formeln und Kurven, Leipzig, 1939. (Имеется перевод: Е. Янке, Ф. Эмде, Таблицы функций с формулами и кривыми, М.—Л., 1949.)
10. Chiu H. Y., Morrison P., Phys. Rev. Lett., **5**, 573 (1960).
11. Chandrasekhar S., Stellar Structure, New York, 1957, Ch. XI. (Имеется перевод 1-го издания: С. Чандрасекар, Введение в учение о строениях звезд, ИЛ, 1950.)
12. Landau L. D., Zs. Phys., **64**, 629 (1930).
13. Peierls R. E., Zs. Phys., **81**, 186 (1933).
14. De Haas W. J., Van Alphen P. M., Leiden Comm., **212** (1931).
15. Luttinger J. M., Phys. Rev., **121**, 1251 (1961).
16. Pauli W., Zs. Phys., **41**, 81 (1927).
17. Robinson J. E., Phys. Rev., **83**, 678 (1951).
18. London F., Superfluids, Vol 2, New York, 1954.
19. Lamb W., Nordseick A., Phys. Rev., **59**, 677 (1941).
20. Kramers H. C., Dissertation, Leiden, 1955.
21. Fermi E., Ricerca Sci., **7**, 13 (1936).
22. Huang K., Yang C. N., Phys. Rev., **105**, 767 (1957).
23. Blatt J. M., Weisskopf V. F., Theoretical Nuclear Physics, New York, 1952. (Имеется перевод: Дж. Блатт, В. Вайскопф, Теоретическая ядерная физика, ИЛ, 1954.)
24. Huang K., Tsing Hua Journal of Chinese Studies, Special Number 1, 185 (1959).
25. Huang K., Yang C. N., Luttinger J. M., Phys. Rev., **105**, 776 (1957).
26. Mayer J. E., Mayer M. G., Statistical Mechanics, New York, 1940. (Имеется перевод: Дж. Майер, М. Генперт-Майер, Статистическая механика, ИЛ, 1952.)
27. Kahn B., Uhlenbeck G. E., Physica, **5**, 399 (1938).
28. Proceedings of the International Congress on Many-Particle Problems, Physica, Suppl. (Dec., 1960).

29. Beth E., Uhlenbeck G. E., *Physica*, **4**, 915 (1937).
30. Pais A., Uhlenbeck G. E., *Phys. Rev.*, **116**, 250 (1959).
31. Yang C. N., Lee T. D., *Phys. Rev.*, **87**, 404 (1952).
32. Lee T. D., Yang C. N., *Phys. Rev.*, **87**, 410 (1952).
33. Fuchs W. H. J., *Journ. Rat. Mech. Anal.*, **4**, 647 (1955).
34. Van Hove L., *Physica*, **15**, 951 (1949).
35. Ising E., *Zs. Phys.*, **31**, 253 (1925).
36. Bragg W. L., Williams E. J., *Proc. Roy. Soc.*, **145A**, 699 (1934).
37. Kramers H. A., Wannier G. H., *Phys. Rev.*, **60**, 252 (1941).
38. Brauer R., Weyl H., *Am. Journ. Math.*, **57**, 425 (1935).
39. Onsager L., *Phys. Rev.*, **65**, 117 (1944).
40. Kaufmann B., *Phys. Rev.*, **76**, 1232 (1949).
41. Hancock H., *Elliptic Integrals*, New York, 1958.
42. Yang C. N., *Phys. Rev.*, **85**, 809 (1952).
43. Atkins K. R., *Liquid Helium*, Cambridge, 1959.
44. Fairbank W. M., Buckingham M. J., Kellers C. F., в книге *Low Temperature Physics and Chemistry*, ed. J. R. Dillinger, Madison, 1958.
45. Slater J. C., Kirkwood J. G., *Phys. Rev.*, **37**, 682 (1931).
46. Penrose O., Onsager L., *Phys. Rev.*, **104**, 576 (1956).
47. Фейнман Р. П., в книге *Progress in Low Temperature Physics*, ed. C. J. Gorter, Vol. 1, Amsterdam, 1955.
48. Фейнман Р. П., *Phys. Rev.*, **94**, 262 (1954).
49. Фейнман Р. П., Коэн М., *Phys. Rev.*, **102**, 1189 (1956).
50. Коэн М., Фейнман Р. П., *Phys. Rev.*, **107**, 13 (1957).
51. Palevsky H., Otnes K., Larsson K. E., *Phys. Rev.*, **112**, 11 (1958).
52. Yarnell J. L., Arnold G. P., Bendt P. J., Kerr E. C., *Phys. Rev.*, **113**, 1379 (1959).
53. Lee T. D., Mohling F., *Phys. Rev. Lett.*, **2**, 284 (1959).
54. Lee T. D., Yang C. N., *Phys. Rev.*, **113**, 1406 (1959).
55. Ландау Л. Д., *Journ. of Phys. (СССР)*, **5**, 71 (1940).
56. Vinen W. F., в книге *Progress in Low Temperature Physics*, ed. C. J. Gorter, Vol. 3, Amsterdam, 1961.
57. Lin C. C., *Phys. Rev. Lett.*, **2**, 245 (1959).
58. Lee T. D., Huang K., Yang C. N., *Phys. Rev.*, **106**, 1135 (1957).
59. Боголюбов Н. Н., *Journ. of Phys. (СССР)*, **11**, 23 (1947).
60. Wu T. T., *Phys. Rev.*, **115**, 1390 (1959).
61. Huang K., в книге *Studies in Statistical Mechanics*, ed. J. de Boer, G. E. Uhlenbeck, Vol. 2, Amsterdam, 1963.
62. Pauli W., *Phys. Rev.*, **58**, 716 (1940).
63. Whittaker E. T., Watson G. N., *A Course of Modern Analysis*, Cambridge, 1948. (Имеется перевод 1-го издания: Е. Уиттекер, Г. Ватсон, Курс современного анализа, М.—Л., 1937.)
64. Titchmarsh E. C., *The Theory of Functions*, 2nd ed., Oxford, 1939. (Имеется перевод: Е. Титчмарш, Теория функций, М., 1951.)

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абсолютно черная полость** 278
Абсолютный нуль температуры, недостижимость 39
 — — — определение 22
Авогадро число 14
Аккомодации коэффициент 127
Активность 183
Андроникашвили эксперимент 419
Ансамбль квантовый 206
 — классический 90
 — — плотность 159
- «Белые карлики» звезды** 255
Бернулли уравнение 120
Бете — Пайерлса приближение 375—379
Бинарные столкновения 72
Бинарный сплав, определение 367
 — — связь с моделью Изинга 369
Ближний порядок 369
Бозе-газ идеальный, вириальное разложение 299
 — — двумерный 299
 — — термодинамические функции 294
 — — уравнение состояния 223, 288
 — — из твердых сфер 450
 — — — — второй вириальный коэффициент 341
Бозе система 213
 — статистика 217, 448
Бозе — Эйнштейна конденсация в идеальном газе 289, 296
 — — — и λ -переход 413
 — — — неидеального газа 320
Бозоны 213
 — притяжение в пространстве импульсов 317
Больцмана постоянная 13, 162
 — система, определение 214
 — статистика 217
 — H -теорема, анализ 99
 — — доказательство 83
 — уравнение переноса 78
 — — — и закон сохранения 112
- Больцмана уравнение переноса, справедливость** 106
 — фактор 211
 — H -функция, график 107
 — — и энтропия 89
 — — минимальное значение 109
 — — определение 82
Большая статистическая сумма квантовая 212
 — — — классическая 184, 504
Большой канонический ансамбль и термодинамика 183
 — — — — флуктуации плотности 185
 — — — квантовый 211
 — — — классический 181
 — — — эквивалентность каноническому ансамблю 187
Броуновское движение 65
Брэгга — Вильямса приближение 369
- Ван дер Ваальса уравнение состояния** 51
 — — в статистической механике 202
Ван Левена теорема 200
Ван Хофа теорема 199, 352
Вириала теорема 169
Вириальное разложение 202
 — — второй коэффициент 337
 — — — — для азота 203
 — — — — газа твердых сфер 341
Витали теорема 509
Вихревая линия квантованная 449
Внутренняя энергия 15
Волновые функции одночастичные 486
 — — свободных частиц 488
Второй закон термодинамики 18
 — — — в кинетической теории газов 89
 — — — — статистической механике 162—166
Второй звук 419
Вырождения температура 253
Вязкости коэффициент 125

- Газовая постоянная** 14
 Газообразная фаза 351
 Галилея преобразование 435
 Гамильтона оператор 493
 Гейзенберга модель ферромагнетика 247
 Гельмгольца свободная энергия, см. Свободная энергия
 Герцпрунга — Рассела диаграмма 255
 Гиббса парадокс 172
 — потенциал 33
 — минимизация 35
Гидродинамические уравнения в двухжидкостной модели жидкого He⁴ 443
 — — — в нулевом приближении 116
 — — — в первом приближении 120
 Граф *N*-частичный 327
 Групповое разложение квантовое 332
 — — классическое 331
 Групповой интеграл квантовый 335
 — — классический 328
- Давления тензор** 114
 — — в нулевом приближении 117
 — — — в первом приближении 123
 — — феноменологический 132
 Дальний порядок 369
 Дарвина — Фаулера метод 229
 Двухжидкостная модель 418
 Дебая модель твердого тела 284
 Де Гааза — Ван Альфена эффект 268
 Дифференциальное сечение рассеяния 74
 Диффузии коэффициент 65
 Длина рассеяния 300, 305
 Дюлонга — Пти закон 286
- Жидкий гелий** 412
 — — волновая функция 423
 — — λ -переход 412
 — — удельная теплоемкость экспериментальная 287
- Закон соответственных состояний** 54
- Идеальный газ, групповой интеграл** 84
 — — классический в микроканоническом ансамбле 170
 — — кинетическая теория 84
 — — релятивистский 108
- Идеальный газ, теплоемкость 18
 — — статистический потенциал 241
 — — уравнение состояния 13
 — — шкала температур 13
 Изинга модель двумерная, точное решение 383
 — — матричная формулировка 381
 — — одномерная 379
 — — определение 247, 321
 — — термодинамические функции 372, 407
 Интенсивная величина 13
- Канонический ансамбль, вывод методом Дарвина — Фаулера** 229
 — — в термодинамика 177
 — — квантовый 211
 — — классический 176
 — — флуктуации энергии 178
 — — эквивалентность микроканоническому ансамблю 178
 Карно теорема 21
 Квазихимический метод 376
 Квантованных полей метод 493
 Клапейрона уравнение 47
 Клаузюса теорема 24
 Конфигурационный интеграл 325
 Кюри закон 268
- Ландау диамагнетизм** 262
 Ланджевена теория парамагнетизма 200
 Луивилля теорема квантовая 209
 — — классическая 91, 159
- Магнитная восприимчивость** 262
Магнитный момент индуцированный 262
Максвелла — Больцмана распределение 84
 — — — во внешнем поле 87, 88
 — — — вывод 84, 89
 — — — локальное 116
 — — — физический смысл 98
 Максвелла построение в статистической механике 194
 — — для газа ван дер Ваальса 55
 — — соотношения 36
Матрица плотности для канонического ансамбля 211
 — — — микроканонического ансамбля 210

- Матрица плотности, определение 208
 Машина тепловая Карно 20
 — — к. п. д. 21
 Механокалорический эффект 418
 Микроканонический ансамбль и термодинамика 166
 — — квантовый 210, 213
 — — классический 161
 «Молекулярный хаос» 78, 100
 — — и H -теорема 100—104
 — — — уравнение Больцмана 106, 107

 Навье — Стокса уравнение в кинетической теории 129
 — — — примеры применения 134
 — — — феноменологический вывод 130
 Намагниченность спонтанная в модели Изинга 410
 — — — неидеальном ферми-газе 312
 Неидеальный газ квантовый при низких температурах 300
 — — классический 201
 Непрерывности уравнение 117
 Нормальная компонента 418, 442

 Обратное столкновение 63
 Оператор плотности 208
 — — для канонического ансамбля 211
 — — — микроканонического ансамбля 210
 — — числа частиц 493
 Оптическое приближение 317
 Осмотическое давление 57
 Основное кинетическое уравнение 225

 Пайерлса теорема 224
 Парадокс возврата 105
 — Гиббса 172
 — классической теплоемкости 169
 — обратимости 104
 Парная корреляционная функция 246, 427, 470
 Паули парамагнетизм 271
 Первый закон термодинамики в кинетической теории газов 88
 — — — — статистической механике 167

 Перегрев жидкости 51
 Пересыщение пара 48
 Периодичности граничные условия 486
 Планка закон излучения 280, 281
 Поверхностного натяжения коэффициент 49
 Полевые операторы 493
 Полупроницаемая мембрана 59
 Постулат равной априорной вероятности в квантовой статистической механике 206
 — — — — классической статистической механике 159
 — случайных фаз 206
 Поток тепла в нулевом приближении 117
 — — — первом приближении 123
 «Правильный больцмановский подсчет» состояний 173, 176, 217
 Представляющая точка 90, 158
 μ -пространство 90, 158
 μ -пространство 68
 Процесс квазистатистический 11, 166
 — обратимый 12
 — термодинамический 11
 Псевдопотенциалы в проблеме двух тел 301
 — — — N тел 306
 Пуанкаре теорема 105
 — цикла 105

 Работа 12
 Разложение по эффективным радиусам действия 305
 Распределение энергии равномерное 168
 Распределения функция 67
 Рейнольдса число 140
 Решеточный газ в приближении Брэгга — Вильямса 373
 — — определение 364
 — — связь с моделью Изинга 366
 Ротон 422

 Сакура — Тетраде уравнение 173
 Сверхтекучая компонента 418, 442
 — — поток 448
 Сверхтекучесть 446
 Свободная энергия 33
 — — минимизация 34
 Свободного пробега время 111
 — — длина 110

- Свободное расширение 12
 — — идеального газа 29
 — — реального газа 42
- Седловая точка 234
- Сжимаемость адиабатическая 31
 — изотермическая 31
- Система N частиц 485
- Скольжения коэффициент 128
- Скорость звука в идеальном газе 119
 — — — жидком He^4 423
 — — и сжимаемость 140
 — наиболее вероятная 87
 — среднеквадратичная 87
- Сохранения теорема 112
- Спиновые матрицы 388, 392—394
- Среднее по ансамблю квантовое 211, 212
 — — — классическое 160
- Статистическая сумма квантовая 211, 229
 — — классическая 176, 504
 — — классический предел 236
- Стефана — Больцмана закон 281
- Стокса закон 137
- Температура, абсолютная шкала 22
 — в кинетической теории газов 86
 — — статистической механике 165
 — кипения раствора 61
 — отрицательная 174
 — шкала Кельвина 14
- Тепловая длина волны 219
- «Тепловая смерть» 30
- Теплового расширения коэффициент 31
- Теплоемкость, определение 12
 — удельная 13
- Теплопроводности коэффициент 123
- Теплота в кинетической теории 88
 — — термодинамике 12
- Термостат 13
- Тиссы двухжидкостная модель 418
- Третий закон термодинамики 36
 — — — в квантовой статистической механике 212
- Уравнение состояния, виральное разложение 331
 — — графическое представление 12
 — — групповое разложение 331
 — — определение 11
- Фазовый переход второго рода 48
 — — газа ван дер Ваальса 53
 — — первого рода 45
 — — n -го рода 47
 — — теория Янга и Ли 346
 — — теплота 47
 — сдвиг при рассеянии 339
- Ферми-газ идеальный, давление при абсолютном нуле 254
 — — релятивистский 257
 — — уравнение состояния 223
- Ферми система 213
 — статистика 217, 485
 — температура 252
- Фермионы 213
- Флуктуации плотности 185
 — энергии 178
- Флуктуация среднеквадратичная 97, 160, 231
- Фонтанирования эффект 419
- Фотоны, равенство нулю массы 283
 — свойства 278
- Фононы 283
- Химический потенциал 45, 183
- Чандрасекара предел 261
- Чепмена — Энскога метод 142
- Число заполнения 94, 215, 487
 — — среднее для идеального газа 96, 217, 222
- Эйлера уравнение 117
- Эйнштейна модель твердого тела 284
- Экстенсивная величина 13
- Энергетическая щель 317, 421
- Энергия Ферми 251
- Энтальпия 17, 18
- Энтропия в каноническом ансамбле 177
 — — микроканоническом ансамбле 166
 — — термодинамике 24
 — свойство экстенсивности 162
 — смешения 172
- Эргодическая гипотеза 225
- Эренфеста классификация фазовых переходов 48
- Эффективная масса сферы в жидкости 134
- Янга и Ли теоремы 347, 503
 — — — теория фазовых переходов 346

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|------------|
| Предисловие редактора перевода | 5 |
| Предисловие | 7 |
| А. ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ | |
| Глава 1. Законы термодинамики | 11 |
| § 1. Вводные замечания | 11 |
| § 2. Первый закон термодинамики | 15 |
| § 3. Второй закон термодинамики | 18 |
| Формулировка второго закона | 18 |
| Машина Карно | 20 |
| Абсолютная шкала температур | 22 |
| § 4. Энтропия | 24 |
| § 5. Некоторые непосредственные следствия второго закона термодинамики | 30 |
| § 6. Термодинамические потенциалы | 33 |
| § 7. Третий закон термодинамики | 36 |
| Задачи | 41 |
| Глава 2. Некоторые приложения термодинамики | 43 |
| § 1. Термодинамическое описание фазового перехода | 43 |
| § 2. Роль поверхностных эффектов в явлении конденсации | 48 |
| § 3. Уравнение состояния ван дер Ваальса | 51 |
| § 4. Осмотическое давление | 57 |
| Задачи | 65 |
| Глава 3. Проблемы кинетической теории | 67 |
| § 1. Формулировка проблемы | 67 |
| § 2. Бинарные столкновения | 72 |
| § 3. Уравнение переноса Больцмана | 78 |
| Задачи | 81 |
| Глава 4. Равновесное состояние разреженного газа | 82 |
| § 1. <i>H</i> -теорема Больцмана | 82 |
| § 2. Распределение Максвелла — Больцмана | 84 |
| § 3. Метод наиболее вероятного распределения | 89 |
| § 4. Анализ <i>H</i> -теоремы Больцмана | 99 |
| § 5. Два „парадокса“ | 104 |
| § 6. О справедливости уравнения переноса Больцмана | 106 |
| Задачи | 108 |
| Глава 5. Явления переноса | 110 |
| § 1. Средняя длина свободного пробега | 110 |
| § 2. Законы сохранения | 112 |
| § 3. Приближение нулевого порядка | 116 |
| § 4. Приближение первого порядка | 120 |

| | |
|---|------------|
| § 5. Вязкость | 124 |
| § 6. Гидродинамика вязкой жидкости | 128 |
| § 7. Уравнение Навье — Стокса | 130 |
| § 8. Примеры из гидродинамики | 134 |
| Эффективная масса движущейся сферы | 134 |
| Закон Стокса | 137 |
| Задачи | 140 |
| Глава 6. Метод Чепмена — Энскога | 142 |
| § 1. Цель метода | 142 |
| § 2. Разложение Чепмена — Энскога | 143 |
| § 3. Доказательство существования решений | 147 |
| § 4. Приближение первого порядка | 150 |
| Б. СТАТИСТИЧЕСКАЯ МЕХАНИКА | |
| Глава 7. Классическая статистическая механика | 157 |
| § 1. Постулаты классической статистической механики | 157 |
| § 2. Микроканонический ансамбль | 161 |
| § 3. Вывод термодинамических соотношений | 166 |
| § 4. Теорема о равномерном распределении | 168 |
| § 5. Классический идеальный газ | 170 |
| § 6. Парадокс Гиббса | 172 |
| Задачи | 173 |
| Глава 8. Канонический ансамбль и большой канонический ансамбль | 175 |
| § 1. Канонический ансамбль | 175 |
| § 2. Флуктуации энергии в каноническом ансамбле | 178 |
| § 3. Большой канонический ансамбль | 181 |
| § 4. Флуктуации плотности в большом каноническом ансамбле | 185 |
| § 5. Эквивалентность канонического ансамбля и большого канонического ансамбля | 187 |
| § 6. Свойства функции $W(N)$ | 191 |
| § 7. Физический смысл построения Максвелла | 194 |
| Задачи | 199 |
| Глава 9. Квантовая статистическая механика | 204 |
| § 1. Постулаты квантовой статистической механики | 204 |
| § 2. Матрица плотности | 208 |
| § 3. Ансамбли в квантовой статистической механике | 210 |
| Микроканонический ансамбль | 210 |
| Канонический ансамбль | 210 |
| Большой канонический ансамбль | 211 |
| § 4. Третий закон термодинамики | 212 |
| § 5. Идеальные газы. Микроканонический ансамбль | 213 |
| § 6. Идеальные газы. Большой канонический ансамбль | 220 |
| § 7. Обоснование статистической механики | 224 |
| Задачи | 227 |

| | |
|--|-----|
| Глава 10. Статистическая сумма | 229 |
| § 1. Метод Дарвина — Фаулера | 229 |
| § 2. Классический предел статистической суммы | 236 |
| § 3. Вариационный принцип | 244 |
| Задачи | 246 |
| Глава 11. Идеальный ферми-газ | 248 |
| § 1. Уравнение состояния идеального ферми-газа | 248 |
| Высокие температуры и малые плотности ($\lambda^3/v \ll 1$) | 250 |
| Низкие температуры и большие плотности ($\lambda^3/v \gg 1$) | 251 |
| § 2. Теория звезд „белых карликов“ | 255 |
| § 3. Диамагнетизм Ландау | 262 |
| § 4. Эффект де Гааза — ван Альфена | 268 |
| § 5. Парамагнетизм Паули | 271 |
| Задачи | 276 |
| Глава 12. Идеальный бозе-газ | 278 |
| § 1. Фотоны | 278 |
| § 2. Фононы | 283 |
| § 3. Конденсация Бозе — Эйнштейна | 288 |
| § 4. Другое рассмотрение конденсации Бозе — Эйнштейна | 296 |
| Задачи | 299 |
| Глава 13. Неидеальные газы при низких температурах | 300 |
| § 1. Постановка задачи | 300 |
| § 2. Метод псевдопотенциалов в задачах двух тел | 301 |
| § 3. Метод псевдопотенциалов для задач N тел | 306 |
| § 4. Неидеальный ферми-газ | 309 |
| Уровни энергии | 309 |
| Статистическая сумма | 310 |
| Спонтанная намагниченность | 312 |
| Парамагнитная восприимчивость | 314 |
| § 5. Неидеальный бозе-газ | 316 |
| Уровни энергии | 316 |
| Статистическая сумма | 318 |
| Уравнение состояния | 321 |
| Задачи | 323 |
| Глава 14. Групповые разложения | 325 |
| § 1. Классическое групповое разложение | 325 |
| § 2. Квантовое групповое разложение | 332 |
| § 3. Второй вириальный коэффициент | 337 |
| Задачи | 341 |
| Глава 15. Фазовые переходы | 343 |
| § 1. Постановка задачи | 343 |
| § 2. Теория Янга и Ли | 346 |

| | |
|--|------------|
| § 3. Газообразная фаза | 351 |
| § 4. Теорема ван Хова | 352 |
| в. СПЕЦИАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ СТАТИСТИЧЕСКОЙ МЕХАНИКИ | |
| Глава 16. Модель Изинга | 361 |
| § 1. Определение модели Изинга | 361 |
| § 2. Эквивалентность модели Изинга другим моделям | 364 |
| Решеточный газ | 364 |
| Бинарный сплав | 367 |
| § 3. Приближение Брэгга — Вильямса | 369 |
| § 4. Приближение Бете — Пайерлса | 375 |
| § 5. Одномерная модель Изинга | 379 |
| Глава 17. Решение Онсагера | 383 |
| § 1. Построение двумерной модели Изинга | 383 |
| Матричная формулировка | 383 |
| Матрица P | 386 |
| Прямое произведение матриц | 387 |
| Спиновые матрицы | 388 |
| Матрицы V_1, V_2 и V_3 | 389 |
| § 2. Математическое отступление | 390 |
| § 3. Решение | 394 |
| Выражение матрицы V через спиновые представители | 395 |
| Представление, в котором матрица U диагональна | 396 |
| Собственные значения матриц V^+ и V^- | 398 |
| Собственные значения матрицы V | 402 |
| Наибольшее собственное значение матрицы V | 404 |
| Термодинамические функции | 407 |
| Глава 18. Жидкий гелий | 412 |
| § 1. λ -переход | 412 |
| § 2. Двухжидкостная модель Тиссы | 418 |
| § 3. Теория Ландау и Фейнмана | 420 |
| § 4. Равновесные свойства вблизи абсолютного нуля | 432 |
| § 5. Движение сверхтекучей компоненты | 433 |
| § 6. Кинетическая теория вблизи абсолютного нуля | 438 |
| Постановка задачи | 438 |
| Квазиравновесная термодинамика | 439 |
| Двухжидкостная модель | 442 |
| Уравнения гидродинамики | 443 |
| § 7. Сверхтекучесть | 446 |
| Первый и второй звук | 446 |
| Поток сверхтекучей жидкости | 448 |
| Глава 19. Бозе-газ из твердых сфер | 450 |
| § 1. Постановка задачи | 450 |
| § 2. Теория возмущений | 451 |
| Гамильтониан | 451 |
| Первый порядок теории возмущений | 453 |

| | |
|--|-----|
| Второй порядок теории возмущений | 454 |
| Сходимость ряда теории возмущений | 456 |
| § 3. Новый метод теории возмущений | 458 |
| § 4. Основное и слабовозбужденные состояния | 462 |
| Энергетический спектр | 462 |
| Волновые функции | 465 |
| § 5. Высшие возбужденные состояния | 471 |
| § 6. Критическое обсуждение | 477 |
| § 7. Макроскопические свойства | 479 |
| Г. ПРИЛОЖЕНИЯ | |
| Приложение А. Система N тождественных частиц | 483 |
| § 1. Два рода статистик | 483 |
| § 2. Волновые функции N частиц | 485 |
| Система N частиц | 485 |
| Полная система волновых функций | 486 |
| Волновые функции свободных частиц | 488 |
| Пример вычисления в случае системы бозонов | 489 |
| Пример вычисления в случае системы фермионов | 491 |
| § 3. Метод квантованных волновых полей | 493 |
| Приложение Б. Псевдopotенциал | 500 |
| Приложение В. Теоремы Янга и Ли | 503 |
| § 1. Две леммы | 503 |
| § 2. Первая теорема Янга и Ли | 506 |
| § 3. Вторая теорема Янга и Ли | 508 |
| Литература | 510 |
| Предметный указатель | 512 |

К. ХУАНГ

Статистическая механика

Редактор И. Г. Нахимсон. Художник С. Н. Томлин

Художественный редактор Е. И. Вескова. Технический редактор В. П. Сизова
 Сдано в производство 13/XII-1965 г. Подписано в печать 30/V-1966 г. Бумага 60x90^{1/16},
 16,31 бум. л., 32,63 усл. печ. л., 1 вкл. Уч.-изд. л. 28,25. Изд. № 2/3215. Цена 2 р. 24 к. Зак. 2134.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»

Москва, 1-й Рижский пер., 2

Ленинградская типография № 2 имени Евгении Соколовой Гальперинграфпрома
 Комитета по печати при Совете Министров СССР. Измайловский проспект, 29



ЛЮДВИГ БОЛЬЦМАН (1844—1906)

Установленная Людвигом Больцманом H -теорема открыла путь к познанию макроскопического мира на основе молекулярной динамики.