

STATISTICAL  
PHYSICS

---

A. ISIHARA

*State University of New York,  
Buffalo*

*Academic Press*  
New York — London, 1971

А. ИСИХАРА

---

СТАТИСТИЧЕСКАЯ  
ФИЗИКА

*Перевод с английского  
под редакцией*

д-ра физ.-мат. наук Д. Н. ЗУБАРЕВА

и

канд. физ.-мат. наук А. Г. БАШКИРОВА

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»  
Москва 1973

Энергия внутренняя 43, 62, 84, 96, 115, 116, 168, 270, см. также Внутренняя энергия	Энергия Ферми 306
— корреляций 306, 394	Энтальпия 125
— нулевых колебаний 81	Энтропия 44, 64, 270
— обменная 306, 393	— возрастание 45
— основного состояния 255, 306, 308, 330, 335, 394, 422	— статистическое определение 42, 48
— свободная 44, 45, 62, 64, 71, 100, 117, см. также Свободная энергия	Эргодическая гипотеза 33
	— теорема индивидуальная 33
	— — о среднем 33
	— теория 32, 33, 205

## О Г Л А В Л Е Н И Е

Предисловие редакторов перевода . . . . .	5
Предисловие . . . . .	9

## Часть I

## ОСНОВЫ ТЕОРИИ И ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ ПРИЛОЖЕНИЯ

<b>Глава 1. Кинетическая теория</b> . . . . .	11
§ 1. Уравнение Больцмана . . . . .	11
§ 2. Функции распределения Максвелла — Больцмана . . . . .	15
§ 3. Вычисление средних . . . . .	17
§ 4. Эффект Доплера и спектральное уширение . . . . .	19
§ 5. Средняя длина свободного пробега . . . . .	20
§ 6. Элементарная теория явлений переноса . . . . .	21
§ 7. Больцман и Гиббс . . . . .	25
Литература . . . . .	27
<b>Глава 2. Принципы статистической механики</b> . . . . .	28
§ 1. Фазовое пространство и теорема Лиувилля . . . . .	28
§ 2. Эргодические теории . . . . .	32
§ 3. $H$ -теорема для равновесных систем . . . . .	39
§ 4. Физический смысл постоянных в канонической функции распределения . . . . .	42
§ 5. Процедура огрубления . . . . .	45
§ 6. Приближенная факторизация функции распределения . . . . .	49
§ 7. Основное кинетическое уравнение и $H$ -теорема . . . . .	51
Задачи . . . . .	54
Литература . . . . .	55
<b>Глава 3. Статистические суммы</b> . . . . .	57
§ 1. Статистика Больцмана . . . . .	57
§ 2. Статистическая сумма . . . . .	60
§ 3. Парадокс Гиббса . . . . .	63
§ 4. Большой канонический ансамбль . . . . .	66
§ 5. Связь между статистическими суммами канонического и большого канонического ансамблей . . . . .	68
§ 6. Флуктуации . . . . .	72
§ 7. Упругость резины . . . . .	73
§ 8. Дефекты решетки . . . . .	76
Задачи . . . . .	78
Литература . . . . .	79
<b>Глава 4. Идеальные газы бозонов и фермионов</b> . . . . .	80
§ 1. Излучение абсолютно черного тела . . . . .	80
§ 2. Удельная теплоемкость твердых тел . . . . .	83
§ 3. Квантовая статистика идеальных газов . . . . .	89

§ 4. Конденсация Бозе — Эйнштейна	93
§ 5. Фононы и ротоны	98
§ 6. Теплоемкость ферми-газа и ферми-жидкости	100
§ 7. Элементарная теория явлений переноса в вырожденных газах	107
§ 8. Эффект де Гааза — ван Альфена	110
§ 9†. Парастатистика	114
Задачи	116
Литература	118

## Часть II

## КЛАССИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ С ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ

Глава 5. Разложение по связным группам	119
§ 1. Второй вириальный коэффициент	119
§ 2. Групповое разложение	125
§ 3. Вириальное разложение	131
§ 4. Неприводимые интегралы	133
§ 5. Кумулянтное разложение	136
§ 6. Кольцевое приближение для классического электронного газа	139
§ 7. Теория конденсации	140
§ 8. Поляризуемые газы	144
§ 9. Неравенства для свободной энергии	149
§ 10†. Групповые разложения для бинарных смесей	152
Задачи	155
Литература	156
Глава 6. Функции распределения	157
§ 1. Приведенное уравнение Лидвилля и уравнение Больцмана	157
§ 2. Тензор напряжений неравновесного газа или жидкости	161
§ 3. Коэффициент вязкости жидкостей и газов	162
§ 4. Плазма	165
§ 5. Вириальное уравнение состояния	167
§ 6. Определение структуры жидкости или газа	169
§ 7. Критическая опалесценция	171
§ 8. Разложения для функций распределения	173
§ 9†. Разложение по числу узловых точек	176
§ 10†. Гиперцепное приближение и приближение Перкуса — Йевики	178
§ 11†. Теория Борна — Грина	181
Задачи	183
Литература	184
Глава 7. Броуновское движение	186
§ 1. Случайные блуждания и броуновское движение	187
§ 2†. Случайные блуждания на решетках	190
§ 3†. Стоксовское трение и вязкость Эйнштейна	192
§ 4. Уравнение Ланжевена	196
§ 5. Коэффициент трения броуновской частицы	200
§ 6. Автокорреляционная функция	204
§ 7. Рассеяние нейтронов	207
§ 8. Уравнение Фоккера — Плавка	211
§ 9†. Задача о блуждании без пересечений	213
Задачи	217
Литература	218

Глава 8. Статистика решетки	219
§ 1. Одномерная решетка	220
§ 2†. Переход спираль — клубок в полипептидах и «плавление» ДНК	222
§ 3. Принцип дуальности	224
§ 4†. Строгая теория двумерной прямоугольной решетки	227
§ 5. Спиновые корреляционные функции	235
§ 6. Решеточный газ	238
§ 7. Распределение нулей большой статистической суммы	241
§ 8. Спектр частот	245
§ 9†. Функции Грина для решетки	250
§ 10†. Сферическая модель	252
§ 11†. Модель Гейзенберга	253
Литература	256
Глава 9. Явления вблизи критической точки	258
§ 1. Критическая точка жидкости или газа	258
§ 2. Соотношения между критическими показателями	262
§ 3. Фазовые переходы в магнетиках	263
§ 4. Бинарные смеси	265
§ 5. Раствор квантовых жидкостей	267
§ 6. Теория переходов порядок — беспорядок	269
§ 7. Флуктуации плотности вблизи критической точки	273
§ 8. Пространственные корреляции в бозе-газе вблизи температуры конденсации	275
§ 9. Кинетические коэффициенты вблизи критической точки	277
Литература	278

## Часть III

## КВАНТОВЫЕ СИСТЕМЫ С ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ

Глава 10. Пропагаторные методы вычисления статистической суммы	279
§ 1. Матрица плотности	279
§ 2. Матрица плотности в каноническом ансамбле	282
§ 3. Простые примеры матрицы плотности	285
§ 4. Пропагатор в пространстве $\gamma - \beta$	288
§ 5. Диаграммное представление пропагаторов	292
§ 6. Неприводимое групповое разложение для уравнения состояния	294
§ 7. Уравнение состояния в приближении кольцевых диаграмм	297
§ 8†. Собственные значения квантовых пропагаторов	301
§ 9. Энергия корреляций в электронном газе	306
Задачи	308
Литература	309
Глава 11. Пропагаторные методы вычисления функций распределения	311
§ 1. Неприводимые групповые разложения функций распределения	311
§ 2. Функции распределения для идеальных квантовых газов	314
§ 3. Трехчастичная функция распределения	316
§ 4. Приближение цепочечных диаграмм	318
§ 5. Классический электронный газ	320
§ 6†. Заряженные фермионы	325
§ 7†. Заряженные бозоны	327

§ 8f. Фононный спектр и пространственные корреляции в бозе-газе из твердых сфер . . . . .	328
§ 9f. Ферми-газ из твердых сфер . . . . .	332
Задачи . . . . .	336
Литература . . . . .	337
<b>Глава 12. Процессы переноса в вырожденных системах . . . . .</b>	<b>338</b>
§ 1. Уравнение Улинга — Уленбека . . . . .	338
§ 2. Кинетические коэффициенты . . . . .	341
§ 3. Процессы переноса в вырожденных системах . . . . .	343
§ 4. Фонон-фононное рассеяние . . . . .	348
§ 5. Электропроводность металлов . . . . .	352
§ 6f. Минимум сопротивления в металлах с малой концентрацией магнитных примесей . . . . .	355
Задачи . . . . .	358
Литература . . . . .	359
<b>Глава 13. Необратимость в кинетические коэффициенты . . . . .</b>	<b>360</b>
§ 1. Реакция на действие внешних сил . . . . .	361
§ 2. Соотношения Крамерса — Кронига для функции реакции . . . . .	364
§ 3. Свойства симметрии функции реакции . . . . .	366
§ 4. Функция реакции для канонического ансамбля . . . . .	367
§ 5. Кинетические коэффициенты . . . . .	369
§ 6. Преобразование выражений для кинетических коэффициентов . . . . .	373
§ 7f. Групповые разложения временных корреляционных функций . . . . .	377
§ 8f. Основное кинетическое уравнение . . . . .	378
Задачи . . . . .	381
Литература . . . . .	382
<b>Глава 14. Вторичное квантование . . . . .</b>	<b>384</b>
§ 1. Оператор числа частиц . . . . .	385
§ 2. Гамильтониан взаимодействия . . . . .	387
§ 3. Колебания решетки . . . . .	388
§ 4. Спектр фононов вырожденного бозе-газа . . . . .	389
§ 5. Электронный газ . . . . .	392
§ 6. Электрон-фононное взаимодействие . . . . .	395
§ 7. Взаимодействие электронов через фононы . . . . .	398
§ 8. Правило $f$ -сумм . . . . .	399
§ 9. Диэлектрическая проницаемость плазмы . . . . .	401
§ 10f. Спин и статистика . . . . .	403
Задачи . . . . .	406
Литература . . . . .	406
<b>Глава 15. Функции Грина . . . . .</b>	<b>408</b>
§ 1. Температурная функция Грина . . . . .	408
§ 2. Свойства функции Грина . . . . .	410
§ 3. Спаривание . . . . .	412
§ 4. Вычисление большой статистической суммы по теории возмущений . . . . .	415
§ 5. Представление взаимодействия и представление Лемана . . . . .	419
§ 6. Применения одночастичной временной функции Грина . . . . .	421
§ 7. Функция реакции . . . . .	425

§ 8. Уравнения движения . . . . .	429
§ 9f. Сверхпроводимость . . . . .	430
Литература . . . . .	435

## ПРИЛОЖЕНИЯ

I. Вириальные разложения . . . . .	437
II. Построение решений уравнения Лиувилля соответствующих сокращенному описанию . . . . .	439
III. Вывод уравнения Больцмана на основе граничного условия ослабления корреляций . . . . .	442
IV. Вывод уравнения Фоккера — Планка для тяжелой частицы в жидкости . . . . .	446
V. Статистическая теория процессов переноса в жидкостях . . . . .	448
VI. Теория сверхпроводимости . . . . .	456
Литература . . . . .	460
Предметный указатель . . . . .	462

## ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРОВ ПЕРЕВОДА

Книга представляет собой курс статистической физики, написанный на повышенном уровне. Наряду с рассмотрением традиционных вопросов автор на основе новейших оригинальных работ освещает материал, который обычно не включается в учебники. Благодаря этому читатель вводится в курс представлений современной статистической физики, что облегчает дальнейшее углубленное изучение отдельных ее глав и приложений.

В каждой главе имеются задачи, благодаря чему читатель может контролировать усвоение материала.

Учебник рассчитан на студентов старших курсов и аспирантов физических и химических специальностей. Кроме того, он будет полезен исследователям, применяющим в своей работе методы статистической физики.

Предлагаемая в русском переводе книга известного японского ученого Исихары, живущего и работающего в США, представляет собой учебное пособие по статистической физике повышенного типа, написанное с учетом результатов, полученных в последние годы, характеризовавшиеся интенсивным развитием этой области теоретической физики.

Книга предназначена для лиц, уже знакомых с обычным университетским курсом, поэтому изложение основных принципов дается весьма кратко и служит скорее для того, чтобы напомнить читателю уже известные ему положения. Затем постепенно читатель вводится в круг почти всех вопросов современной как квантовой, так и классической статистической механики, включая основы неравновесной статистической механики. Этим вопросам посвящено большое количество оригинальных работ, опубликованных в научных журналах, но в учебную литературу они обычно попадают с очень большим опозданием. Подобное отставание учебников от современного уровня, характерное для всех областей физики, очень заметно и в области статистической механики, поэтому следует приветствовать появление книги Исихары.

Автор стремится в пределах сравнительно небольшого объема кратко изложить содержание большого числа оригинальных работ; естественно, что при этом он вынужден значительно упрощать и сокращать изложение. В связи с этим читателю книги Исихары можно рекомендовать в необходимых случаях обращаться к цитированным статьям и другим учебникам и монографиям. Кроме того, редакторами написаны помещенные в конце книги приложения к отдельным главам, содержащие более строгое или более подробное рассмотрение некоторых основных вопросов.

Книга состоит из 15 глав, объединенных в 3 части. Часть I охватывает основные принципы статистической физики и их простейшие приложения. Части II и III посвящены соответственно классическим и квантовым системам с взаимодействием.

Часть I (гл. 1—4) носит вводный характер. После краткого изложения основных понятий кинетической теории газов автор переходит к традиционному материалу — статистическим ансамблям Гиббса, их связи друг с другом, теории идеальных квантовых газов.

Редакция литературы по физике

Часть II (гл. 5—9) начинается с элементарного вычисления второго вириального коэффициента для различных потенциалов взаимодействия. После этого в гл. 5 последовательно строятся вириальные и кумулянтные разложения уравнения состояния. Материал к гл. 5 дополняется приложением I, в котором дается простой, но строгий вывод общих выражений для вириальных коэффициентов.

Поскольку большинство задач теории жидкости как в равновесном, так и в неравновесном случае основано на вычислении равновесной парной корреляционной функции, для этой функции в гл. 6 даны разного типа разложения и приближенные выражения, полученные на основе цепочки уравнений Боголюбова — Борна — Грина — Кирквуда — Ивона, на основе уравнения Орнштейна — Цернике (так называемое гиперцепное приближение) и приближение Перкуса — Йефика.

Для статистической механики фундаментальное значение имеет введение сокращенного описания системы из большого числа частиц. Поэтому к гл. 6 добавлены два приложения, II и III, в которых формулируются граничные условия для уравнения Лиувилля, соответствующие сокращенному описанию, и дается основанное на таком подходе изложение теории Боголюбова кинетических уравнений для газов средней плотности.

В качестве примера теории неравновесных процессов в гл. 7 излагается теория броуновского движения, в основном по работам Кирквуда. В этой задаче было впервые получено выражение для кинетического коэффициента трения броуновской частицы через корреляционную функцию действующих на нее сил (пример так называемой флуктуационно-диссипационной теоремы). Однако предложенный автором вывод нельзя признать достаточно ясным и строгим, поэтому в приложении IV дается вывод уравнения Фоккера — Планка на основе граничного условия для уравнения Лиувилля.

Статистика решетчатых структур изложена в гл. 8. Здесь объединены на основе общности метода теория магнетиков, ячеичная теория жидкости, теория кристаллической решетки твердого тела. В приведенной в этой главе теории плавления дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК) находит неожиданное применение аппарат модели Изинга.

Одной из наиболее быстро прогрессирующих областей статистической механики является теория критических явлений, которой посвящена гл. 9. Правда, следует признать, что эта глава носит чрезмерно конспективный характер.

Часть III (гл. 10—15) включает теорию квантовых систем взаимодействующих частиц. По своей структуре эта часть подобна предыдущей. При построении групповых разложений для статистической суммы (гл. 10) и парной корреляционной функции (гл. 11) используется метод Монролла — Уорда, основанный на

решении уравнения Блоха на языке температурных функций Грина (пропагаторов).

Последующие две главы посвящены изложению теории неравновесных процессов на основе традиционного подхода (гл. 12) методом квантового уравнения Больцмана и на базе теории Кубо (гл. 13) линейной реакции системы на внешнее возмущение. Следует отметить, что эти два метода не исчерпывают важнейшие современные направления теории необратимых процессов. Поэтому мы сочли необходимым дополнить гл. 13 приложением V, содержащим пример расчета кинетических коэффициентов в тех случаях, когда неравновесное состояние системы нельзя описать с помощью внешнего поля (так называемые термические возмущения).

Заключительные гл. 14 и 15 содержат ряд примеров применения методов вторичного квантования и функций Грина, получивших широкое распространение за последние годы.

Большим достоинством учебника является значительное число задач, прилагаемых к каждой главе, а также к некоторым параграфам. Это делает книгу особенно полезной при самостоятельном изучении, так как читателю дается возможность активно контролировать степень усвоения материала.

Гл. 1—4 переведены С. В. Тищенко, гл. 5—7 — М. Ю. Новиковым, гл. 8—11 — М. В. Сергеевым, гл. 12—15 — Л. А. Покровским. Приложения написаны Д. Н. Зубаревым (из них II и III — совместно с М. Ю. Новиковым, IV — совместно с А. Г. Башкировым, V — совместно с С. В. Тищенко).

*Д. Н. Зубарев  
А. Г. Башкиров*

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Макроскопические свойства физической системы можно описывать с помощью теории сплошных сред. Если же мы хотим объяснить, а не только описать эти свойства, мы должны проследить их происхождение, обратившись к составляющим систему частицам. К сожалению, решение уравнений движения для системы из многих частиц, вообще говоря, не представляется возможным, тем более, что начальные условия, необходимые для решения этих уравнений, неизвестны.

Статистическая механика обходит эту трудность, рассматривая все возможные состояния, в которых может находиться система, и определяя вероятность реализации каждого состояния. Вычисляя по таким состояниям среднее от физической величины с некоторой весовой функцией, мы получаем определенную макроскопическую величину. Таким образом, статистическая механика осуществляет связь атомной физики с макроскопической физикой сплошной среды. Статистическая механика является одним из основных разделов теоретической физики и химии. Она изучает самые разнообразные системы — газы, жидкости, твердые тела и даже молекулы, состоящие из многих атомов.

Настоящую книгу можно рассматривать как годовой аспирантский курс статистической механики или же как семестровый курс, за которым последует полугодичное изучение смежных вопросов, например специальных глав и приложений статистической механики или элементарной теории многих тел. Мы пытались изложить материал таким образом, чтобы обсуждение каждой темы начиналось на элементарном, а заканчивалось на повышенном уровне.

Книга состоит из трех частей. В части I, включающей гл. 1—4, рассматриваются основные принципы и их элементарные приложения к не взаимодействующим системам. Эта часть открывается изложением кинетической теории. Далее обсуждаются классические и квантовые системы в равновесном и неравновесном случаях. В примерах этой части взаимодействие непосредственно не рассматривается. Тем не менее эта часть уже позволяет получить на элементарном уровне общее представление о статистической механике. В части II (гл. 5—9) излагается классическая статистическая механика для равновесных и неравновесных взаимодействующих систем. Наконец, часть III посвящена квантовой статистике

Читатель, овладевший материалом этой части, сможет приступить к изучению теории многих тел.

В процессе преподавания автор пришел к выводу, что краткого обсуждения темы часто бывает недостаточно. Краткие повторения, которые служат напоминанием темы и доставляют нам удовольствие при слушании музыкальной сонаты, помогают и студентам. По этой причине некоторые вопросы в этих трех частях обсуждаются повторно, но на различных уровнях. Например, важные результаты по броуновскому движению, которые рассмотрены в гл. 7, вновь повторяются в других вариантах в последующих главах. С помощью приближения кольцевых диаграмм, впервые введенного в гл. 5, § 6, при рассмотрении классического электронного газа, в гл. 10, § 7, выводится важная формула для квантовых газов. Эта формула еще раз получена в гл. 15, § 4, методом функций Грина. Максвелловская теория процессов переноса, рассмотренная в гл. 1, § 6, обсуждается снова в гл. 4, § 7, в квантовомеханическом аспекте и затем неоднократно совершенствуется в последующих разделах.

Большая часть глав включает краткий очерк истории вопроса, специальные разделы и задачи. Некоторые задачи служат не для классных упражнений, а скорее для того, чтобы вызвать у читателя интерес к более глубокому изучению вопроса. Трудные задачи, а также разделы, содержащие более сложный или специальный материал, отмечены крестиком (†).

Хотя выбор материала зависит от читателя или преподавателя, автор рекомендует следующую программу:

1. *Термодинамика и введение в статистическую механику (полгода)*. Часть I и избранные разделы части II, например гл. 5, § 1; гл. 6, § 1; гл. 7, § 4 и 5; гл. 9, § 1 и 2 и др.

2. *Статистическая механика (год)*. Значительная часть вопросов части II плюс избранные темы из частей I и III. Разделы, отмеченные крестиком, можно опустить.

3. *Специальные вопросы статистической физики (полгода)*. Этот курс в большой степени зависит от преподавателя, но в качестве материала могут послужить разделы, отмеченные крестиком.

4. *Введение в теорию многих тел (полгода)*. Часть III плюс материал, относящийся к классическим системам, например гл. 5, § 5 и 6; гл. 6, § 10.

В основу многих разделов книги легли исследования автора. Автор выражает благодарность научным обществам, отдельным ученым и издателям, позволившим воспользоваться их таблицами и диаграммами.

А. Исигара

---

## ОСНОВЫ ТЕОРИИ И ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ ПРИЛОЖЕНИЯ

### Глава 1

#### КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ

*Основы кинетической теории были заложены около ста лет назад Максвеллом [1] и Больцманом [2]. В 1866 г. вышел знаменитый мемуар Максвелла, а в 1872 г. Больцман сформулировал H-теорему. Отдавая должное этим основополагающим работам, мы открываем книгу обсуждением уравнения Больцмана, H-теоремы и рассматриваем некоторые приложения функции распределения по скоростям Максвелла — Больцмана к равновесным и неравновесным газам.*

*Максвелл вычислил коэффициент вязкости и теплопроводности разреженного газа. Неожиданным для многих его современников оказался вид зависимости этих коэффициентов от температуры и плотности. Вслед за Максвеллом мы попытаемся ответить на вопрос типа: как изменяется вязкость разреженного газа при изменении температуры и плотности?*

*С последовательной статистико-механической точки зрения теория Максвелла, строго говоря, не точна, однако она позволяет получить качественно правильные выражения для вязкости и коэффициента теплопроводности.*

*Статистическую механику, конечно, можно изучать и не исходя из кинетической теории, однако в силу своей простоты кинетическая теория является полезным и поучительным введением в статистическую механику.*

#### § 1. Уравнение Больцмана

Рассмотрим газ, состоящий из  $N$  одинаковых молекул, заключенных в сосуд объемом  $V$ . Предположим, что молекулы представляют собой идеально упругие шарики. При столкновениях молекул полная энергия и импульс сохраняются. Плотность газа предполагается столь малой, что можно пренебречь влиянием окружающих частиц на столкновение двух молекул. При этом мы ограничиваемся почти идеальным газом.

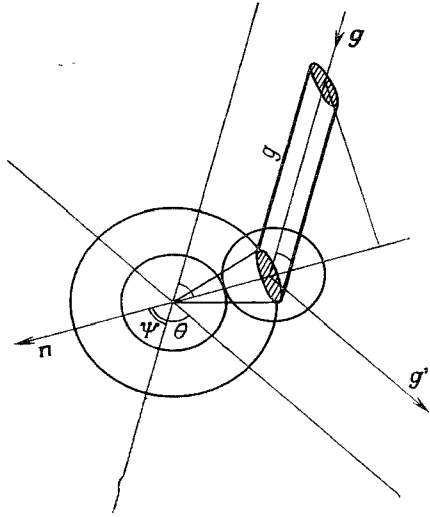


Обозначим через  $f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z \equiv f(\mathbf{v}) d\mathbf{v}$  число молекул газа, проекции скоростей которых на оси  $x, y, z$  заключены соответственно в интервалах между  $v_x$  и  $v_x + dv_x$ ,  $v_y$  и  $v_y + dv_y$ ,  $v_z$  и  $v_z + dv_z$ . Функция  $f(v_x, v_y, v_z)$  или  $f(\mathbf{v})$  называется *функцией распределения по скоростям*.

В настоящем параграфе мы будем рассматривать однородные и изотропные газы в отсутствие внешних сил. В этом случае функция распределения не зависит от координат и зависит лишь от абсолютной величины  $v$  скорости  $\mathbf{v}$ , а следовательно, является функцией от квадрата скорости:  $f(\mathbf{v}) \equiv f(v^2)$ . Функция  $f(\mathbf{v})$  должна быть нормирована:

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(\mathbf{v}) d\mathbf{v} = N. \quad (1.4)$$

Интегрирование в (1.4) распространяется на все значения  $v_x, v_y, v_z$  от  $-\infty$  до  $\infty$ . Конечно,



Фиг. 1.1. Геометрия двухчастичного столкновения.

молекул с бесконечными скоростями не существует, и, следовательно, функция  $f(\mathbf{v})$  должна обращаться в нуль при  $v \rightarrow \infty$ .

Столкновения частиц газа приводят к изменению функции распределения. Следуя Больцману, это изменение можно рассчитать на основе *гипотезы о молекулярном хаосе* (Stosszahlansatz). Согласно этой гипотезе, сталкивающиеся частицы распределены случайным образом и корреляция между их скоростями и координатами отсутствует. Таким образом, число столкновений в микроскопическом цилиндре (*цилиндре столкновений*) между парами частиц с заданными скоростями вычисляется с помощью функции распределения по скоростям. При этом остается открытым вопрос о том, насколько обосновано такое вычисление. Во всяком случае, такие вычисления некорректны, если газ не находится в состоянии *молекулярного хаоса*.

Рассматривая столкновение двух частиц со скоростями  $\mathbf{v}$  и  $\mathbf{v}_1$ , найдем обусловленное столкновениями изменение  $f(\mathbf{v})$ . После соударения скорости частиц принимают соответственно значения  $\mathbf{v}'$  и  $\mathbf{v}'_1$ . Предполагается, что частицы являются идеально упругими шариками диаметром  $a$ . Как показано на фиг. 1.1, одна из

частиц приближается к частице-мишени с относительной скоростью  $\mathbf{g} = \mathbf{v}_1 - \mathbf{v}$  (в системе координат, связанной с частицей) и удаляется от нее со скоростью  $\mathbf{g}' = \mathbf{v}'_1 - \mathbf{v}'$ . Зададим направление соударения единичным вектором  $\mathbf{n}$  вдоль биссектрисы угла между  $\mathbf{g}$  и  $\mathbf{g}'$ . Тогда

$$\mathbf{v}' = \mathbf{v} + \mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{g}), \quad \mathbf{v}'_1 = \mathbf{v}_1 - \mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{g}), \quad |\mathbf{g}| = |\mathbf{g}'|. \quad (1.2)$$

Вычисляя якобиан преобразования (1.2) для заданных  $\mathbf{n}$  и  $\mathbf{g}$ , находим, что

$$d\mathbf{v} d\mathbf{v}_1 = d\mathbf{v}' d\mathbf{v}'_1. \quad (1.3)$$

Отметим, что в этом соотношении скорости обеих частиц взаимосвязаны. Согласно (1.3), элементарный объем в пространстве скоростей инвариантен относительно столкновения.

Рассмотрим концентрическую с поверхностью частицы-мишени сферу радиусом  $a$  и построим цилиндр столкновений, центр основания которого лежит на этой сфере и на линии центров. Образующая цилиндра параллельна траектории частицы 1 до столкновения. Пусть площадь основания косоугольного цилиндра равна  $a^2 \sin \Psi d\Psi d\Phi$ , а длина его образующей равна  $1 \text{ с} \times g$ . За единицу времени с мишенью столкнутся все частицы, скорости которых лежат в интервале  $(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_1 + d\mathbf{v}_1)$ , а центры попадают в рассматриваемый цилиндр. Число этих частиц равно величине  $f(\mathbf{v}_1) d\mathbf{v}_1$ , умноженной на объем цилиндра:

$$f(\mathbf{v}_1) d\mathbf{v}_1 (g \sin \Psi) a^2 \cos \Psi d\Psi d\Phi = f(\mathbf{v}_1) d\mathbf{v}_1 g I(\theta, g) d\Omega,$$

где  $d\Omega = \sin \theta d\theta d\Phi$ ,  $\theta$  — угол рассеяния, а  $\pi I(\theta, g)$  — сечение рассеяния, которое в данном случае равно  $\pi a^2/4$ .

Число таких центров рассеяния, т. е. молекул, скорости которых лежат в интервале от  $\mathbf{v}$  до  $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$ , равно  $f(\mathbf{v}) d\mathbf{v}$ . Поэтому число столкновений указанного типа в единицу времени составляет:

$$A = f(\mathbf{v}) f(\mathbf{v}_1) d\mathbf{v} d\mathbf{v}_1 g I(\theta, g) d\Omega. \quad (1.4a)$$

Существуют также столкновения, обратные рассмотренным, т. е. столкновения, при которых две частицы обладают скоростями  $\mathbf{v}'$  и  $\mathbf{v}'_1$  до соударения и скоростями  $\mathbf{v}$  и  $\mathbf{v}_1$  после соударения. В этом случае частица 1 приближается к мишени с относительной скоростью  $\mathbf{g}'$  и затем удаляется со скоростью  $\mathbf{g}$ . Таким образом, направление соударения задается единичным вектором, противоположным вектору  $\mathbf{n}$  в первом случае, но рассеяние характеризуется тем же углом  $\theta$ . Число частиц-мишеней равно  $f(\mathbf{v}') d\mathbf{v}'$ , а полное число обратных столкновений в единицу времени есть

$$B = f(\mathbf{v}') f(\mathbf{v}'_1) d\mathbf{v}' d\mathbf{v}'_1 g I(\theta, g) d\Omega. \quad (1.4b)$$

Полное изменение функции распределения, которое мы обозначим через  $(df/dt) d\mathbf{v}$ , определяется разностью  $B - A$ , произведе-

гированной по  $v_1$  или  $v'_1$  и по углам. С помощью (1.3) получим уравнение

$$\frac{df}{dt} = \int (f'f'_1 - ff_1) gI(\theta, g) dv_1 d\Omega, \quad (1.5)$$

которое называется *уравнением Больцмана*. В подынтегральном выражении через  $f$ ,  $f_1$  и т. д. обозначены соответственно функции  $f(\mathbf{v})$ ,  $f(\mathbf{v}_1)$  и т. д.

С помощью уравнения (1.5) Больцман доказал в 1872 г. знаменитую *H-теорему*. Рассмотрим *H-функцию* Больцмана

$$H = \int f \ln f dv. \quad (1.6)$$

Используя уравнение Больцмана, получим следующее уравнение для  $H$ :

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dt} &= \int \frac{df}{dt} (\ln f + 1) dv = \\ &= \int (f'f'_1 - ff_1) (\ln f + 1) gI(\theta, g) dv dv_1 d\Omega. \end{aligned} \quad (1.7)$$

Поскольку интегрирование по  $\mathbf{v}$  и  $\mathbf{v}_1$  распространяется от  $-\infty$  до  $\infty$ , мы можем поменять порядок интегрирования по  $\mathbf{v}$  и  $\mathbf{v}_1$ , в результате чего получим

$$\frac{dH}{dt} = \int (f'_1 f' - f_1 f) (\ln f_1 + 1) gI(\theta, g) dv_1 dv d\Omega.$$

Таким же образом можно поменять местами  $\mathbf{v}$  и  $\mathbf{v}'$  и (или)  $\mathbf{v}_1$  и  $\mathbf{v}'_1$ . В силу условия (1.3) элемент объема при этих перестановках остается неизменным. Сложим четыре уравнения, полученные в результате таких перестановок, это дает

$$\frac{dH}{dt} = -\frac{1}{4} \int (f'f'_1 - ff_1) \ln \left( \frac{f'f'_1}{ff_1} \right) gI(\theta, g) dv dv_1 d\Omega. \quad (1.7')$$

Очевидно, что подынтегральное выражение всегда неотрицательно. Таким образом, приходим к *H-теореме* Больцмана

$$\frac{dH}{dt} \leq 0, \quad (1.8)$$

которая означает, что функция  $H$  уменьшается со временем или остается постоянной. Когда эта функция перестает изменяться во времени, считается, что система достигла равновесного состояния. Система будет находиться в равновесии, если выполняется *условие детального баланса*

$$f'f'_1 = ff_1. \quad (1.9)$$

Условие (1.9) означает, что произведение  $f(\mathbf{v}) f(\mathbf{v}_1)$  инвариантно относительно столкновений и, следовательно, является функцией интегралов движения. Отсюда получаем функцию распределения Максвелла — Больцмана, которая рассматривается ниже. Эта

функция удовлетворяет уравнению  $dH/dt = 0$ , на основании чего Больцман пришел к выводу, что распределение Максвелла — Больцмана является необходимым и достаточным условием для равновесия.

## § 2. Функции распределения Максвелла — Больцмана

Условие (1.9) было выведено в предположении, что сосуд и окружающие частицы не влияют на столкновение двух молекул.

Упругие столкновения двух молекул симметричны в системе координат, связанной с их центром тяжести. Поэтому коэффициенты пропорциональности при  $ff_1$  и  $f'f'_1$  в выражениях (1.4а) и (1.4б) должны быть одинаковыми. Отсюда мы получаем условие детального баланса (1.9).

Функция распределения  $f(\mathbf{v})$  зависит лишь от абсолютных величин скоростей. Положим в (1.9)

$$\mathbf{v}' = 0, \quad v'^2 = v^2 + v_1^2.$$

Тогда условие детального баланса приводит к уравнению

$$f(0) f(v^2 + v_1^2) = f(v^2) f(v_1^2).$$

Дифференцируя обе части этого уравнения по  $v_1^2$  и полагая  $v_1 = 0$ , получаем уравнение

$$\frac{\partial f(v^2)}{\partial v^2} = -\alpha f(v^2), \quad (2.1)$$

где

$$\alpha = -\frac{1}{f(0)} \left[ \frac{\partial f(v_1^2)}{\partial v_1^2} \right]_{v_1=0}.$$

Дифференциальное уравнение (2.1) позволяет определить  $f(v^2)$ . Интегрируя это уравнение, находим

$$f(v^2) = A \exp(-\alpha v^2). \quad (2.2)$$

Постоянную интегрирования  $A$  и неизвестную постоянную  $\alpha$  можно определить из закона сохранения энергии и по заданному полному числу молекул  $N$ . Последнее условие есть условие нормировки (1.1), откуда получаем

$$A = N \left( \frac{\alpha}{\pi} \right)^{3/2}. \quad (2.3)$$

Средняя кинетическая энергия системы равна

$$\begin{aligned} U &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{2} m v^2 f(\mathbf{v}) dv = \\ &= 2\pi m N \left( \frac{\alpha}{\pi} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^4 e^{-\alpha v^2} dv = \frac{3mN}{4\alpha}, \end{aligned} \quad (2.4)$$

где  $m$  — масса молекулы газа. Это соотношение показывает, что неизвестная постоянная  $\alpha$  обратно пропорциональна средней кинетической энергии, приходящейся на одну частицу. Более удобное выражение для  $\alpha$  можно получить, если вычислить давление.

Давление газа  $p$  определяется отнесенным к единице времени и к единичной площади изменением импульса молекул газа в результате их столкновений со стенкой сосуда. Действительно, изменение импульса в единицу времени есть сила, а сила, приходящаяся на единицу площади, есть давление. Пусть молекулы газа со скоростями в интервале от  $\mathbf{v}$  до  $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$  сталкиваются со стенкой, перпендикулярной оси  $x$ . Изменение импульса за одно столкновение равно  $2mv_x$ , а число молекул, падающих на стенку в 1 с, равно  $(v_x/V) f(\mathbf{v}) d\mathbf{v}$ , где  $V$  — объем сосуда. Если система изотропна и в ней отсутствует межмолекулярное взаимодействие, то давление определяется следующим образом:

$$p = 2 \frac{m}{V} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{+\infty} v_x^2 f(\mathbf{v}) d\mathbf{v} = \\ = \frac{2}{3} \frac{1}{2} \frac{m}{V} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} v^2 f(\mathbf{v}) dv_x dv_y dv_z. \quad (2.5)$$

С другой стороны, уравнение состояния идеального газа имеет вид

$$pV = NkT, \quad (2.6)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура. Сравнивая (2.5), (2.6) и (2.4), получаем

$$U = \frac{3}{2} NkT = \frac{3}{2} pV. \quad (2.7)$$

Следовательно, неизвестная постоянная  $\alpha$  определяется выражением

$$\alpha = \frac{m}{2kT}, \quad (2.8)$$

из которого видно, что  $\alpha$  зависит от массы молекулы и температуры и имеет размерность величины, обратной квадрату скорости.

Подставляя (2.3) и (2.8) в (2.2), получаем функцию распределения Максвелла — Больцмана:

$$f(\mathbf{v}) = N \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left( -\frac{mv^2}{2kT} \right). \quad (2.9)$$

Показатель экспоненты представляет собой безразмерное отношение кинетической энергии молекулы к тепловой энергии  $kT$ .

Больцман показал, что если молекулы газа обладают также и потенциальной энергией, то экспоненциальный множитель зависит от отношения полной энергии, т. е. суммы кинетической и потенциальной энергии, к величине  $kT$ .

Функция распределения (2.9) впервые была получена Максвеллом в 1859 г. Однако его вывод был основан на предположении о том, что распределение молекул газа по скоростям в одном направлении не зависит от распределения по скоростям в других направлениях. Кроме того, в теории Максвелла не принимались во внимание столкновения между молекулами.

Хотя для однородного газа эти предположения представляются весьма правдоподобными, их необходимо было обосновать. В этом отношении Больцман существенно улучшил теорию Максвелла. Проведенный выше расчет основан на методе Больцмана. Формула (2.9) представляет закон распределения по скоростям Максвелла — Больцмана.

В том случае, когда газ движется как целое со скоростью  $\mathbf{u}$ , функция распределения принимает вид:

$$f(\mathbf{v}; \mathbf{u}) = N \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left[ -\frac{m(\mathbf{v}-\mathbf{u})^2}{2kT} \right]. \quad (2.10)$$

Это выражение можно обосновать с помощью законов сохранения энергии и импульса.

### § 3. Вычисление средних

Функция распределения Максвелла — Больцмана позволяет вычислять средние от функций скоростей. Простейшей из таких функций является сама скорость, однако ее среднее равно нулю в силу отсутствия макроскопических потоков. В самом деле, поскольку функция распределения есть четная функция скорости, средние от нечетных функций скорости обращаются в нуль. Тем не менее существует средняя скорость  $\bar{v}$ , равная

$$\bar{v} = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} v \tilde{f}(v) dv = 2 \left( \frac{2kT}{m\pi} \right)^{1/2} = 1,13 \left( \frac{2kT}{m} \right)^{1/2}. \quad (3.1)$$

В отличие от функции распределения  $f(\mathbf{v})$ , которая определяет число молекул со скоростями в интервале от  $\mathbf{v}$  до  $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$ , функция распределения  $\tilde{f}(v)$  определяет число молекул, скорости которых лежат в интервале от  $v$  до  $v + dv$ :

$$\tilde{f}(v) = 4\pi v^2 f(\mathbf{v}). \quad (3.2)$$

В то время как функция  $f(\mathbf{v})$  монотонно убывает с увеличением скорости, функция  $\tilde{f}(v)$  имеет максимум при скорости,

равной

$$v_m = \left( \frac{2kT}{m} \right)^{1/2}. \quad (3.3)$$

Эта скорость является наиболее вероятной скоростью. Интересно отметить, что средняя скорость  $\bar{v}$  в 1,13 раза больше  $v_m$ . С помощью функции распределения Максвелла — Больцмана можно показать, что число молекул со скоростями, большими  $\bar{v}$ , составляют лишь 46,7% от всех молекул, т. е. менее половины полного числа молекул.

Аналогично вычисляется среднеквадратичная скорость:

$$\bar{v}^2 = \frac{1}{N} \int_{-\infty}^{\infty} v^2 f(\mathbf{v}) d\mathbf{v} = \frac{3}{2} \left( \frac{2kT}{m} \right). \quad (3.4)$$

В силу предположения об однородности системы имеем  $\bar{v}_x^2 = \bar{v}_y^2 = \bar{v}_z^2 = \bar{v}^2/3$  и средняя кинетическая энергия в направлении осей  $x$ ,  $y$  или  $z$  одинакова и равна  $kT/2$ . Этот результат является примером равномерного распределения энергии по степеням свободы.

При температурах, близких к комнатной, средняя скорость молекулы газа (3.1) довольно велика. Например, при температуре 273 К молекулы водорода движутся со средней скоростью 1750 м/с, а молекулы кислорода — со скоростью 425 м/с. С другой стороны, скорости, с которыми происходит диффузия молекул в этих газах, меньше вышеуказанных значений, поскольку диффузия определяется столкновениями молекул, движущихся в различных направлениях.

Другой важной величиной является число молекул  $z_1$ , сталкивающихся с единичной площадью стенки за 1 с. Выбирая ось  $x$  перпендикулярно стенке, находим

$$z_1 = \frac{1}{V} \int_0^{\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} v_x f(\mathbf{v}) dv_x dv_y dv_z = \frac{N}{V} \left( \frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} = \frac{1}{4} \frac{N}{V} \bar{v}, \quad (3.5)$$

где  $V$  — полный объем. Для водорода при давлении 760 мм рт. ст. и температуре 300 К величина  $z_1$  равна  $1,1 \cdot 10^{24}$ . Это означает, что в единицу времени с единичной площадкой стенки сталкивается 1,8 молей водорода.

#### ЗАДАЧА

Для газа плотности  $\rho$  величина  $(\bar{v}^2)^{1/2}$  равна  $(p/\rho)^{1/2}$ , что совпадает с ньютоновским выражением для скорости звука. Почему эта величина не является действительной скоростью звука?

#### § 4. Эффект Доплера и спектральное уширение

В предыдущем параграфе было показано, что различные характеристики газов выражаются через те или иные средние от скорости. Эти средние можно вычислить, зная функцию распределения, однако последнюю нельзя определить только по этим средним. Обусловленное эффектом Доплера спектральное уширение непосредственно связано с функцией распределения и дает возможность экспериментально определить форму этой функции.

Как известно, газы обладают так называемыми линейчатыми спектрами. Имеется ряд эффектов, которые вызывают дополнительное увеличение ширины спектральных линий. К числу таких эффектов следует отнести столкновения между молекулами и столкновения молекул со стенками. Кроме того, к уширению линии приводит и эффект Доплера.

Столкновения между молекулами дают значительный пропорциональный давлению вклад в спектральное уширение (*уширение за счет давления*). Столкновения молекул со стенками существенны лишь при очень низком давлении, когда длина свободного пробега молекул (см. ниже) становится сравнимой с линейными размерами сосуда. В обычных условиях уширение за счет давления значительно превышает уширение, обусловленное эффектом Доплера. Последнее, однако, нелинейно зависит от давления, поэтому его можно отделить от уширения за счет давления.

Если молекула газа, излучающая свет с длиной волны  $\lambda_0$ , удаляется от наблюдателя, то длина волны, измеренная наблюдателем, в силу эффекта Доплера будет больше  $\lambda_0$  в соответствии с формулой

$$\lambda = \lambda_0 \left( 1 + \frac{u}{c} \right),$$

в которой  $c \gg u$ ,  $c$  — скорость света,  $u$  — компонента скорости молекулы в направлении наблюдения. Такая же формула справедлива и в том случае, когда молекула приближается к наблюдателю (компонента  $u$  отрицательна).

Если имеется группа молекул с компонентами скоростей в интервале от  $u$  до  $u + du$ , излучающих свет с длиной волны  $\lambda_0$ , то ширина наблюдаемой линии составляет:

$$d\lambda = \lambda_0 \frac{du}{c}.$$

Интенсивность этого излучения  $I(\lambda) d\lambda$  пропорциональна числу молекул  $f(u) du$  со скоростями в интервале от  $u$  до  $u + du$ . Так как  $u = c(\lambda - \lambda_0)/\lambda_0$ , получаем

$$I = I_0 \exp \left[ - \frac{mc^2 (\lambda - \lambda_0)^2}{2\lambda_0^2 kT} \right], \quad (4.1)$$

где  $I_0$  — коэффициент пропорциональности. Выражение (4.1) дает распределение интенсивности, совпадающее с распределением Максвелла — Больцмана. Согласно (4.1), график зависимости логарифма интенсивности от  $(\lambda - \lambda_0)^2$  есть прямая с наклоном  $-mc^2/2\lambda_0^2kT$ . Этот факт подтверждается работами Фабри и Рюиссона (1912 г.) и более точными измерениями Ориштейна и Ван Вика (1932 г.).

### § 5. Средняя длина свободного пробега

При выводе распределения Максвелла — Больцмана мы рассматриваем молекулярные столкновения. Путь, который проходит молекула между двумя последовательными столкновениями, называется *длиной свободного пробега*, а его среднее значение — *средней длиной свободного пробега*.

Средняя длина свободного пробега  $l$  равна средней скорости  $\bar{v}$ , деленной на число столкновений в 1 с. Предположим, что с некоторой покоящейся молекулой сталкивается молекула диаметром  $a$ . С этой покоящейся молекулой в течение 1 с столкнутся все молекулы, находящиеся в круговом цилиндре с длиной образующей  $\bar{v} \times 1$  с и радиусом основания  $a$ . Следовательно, в течение 1 с неподвижная молекула испытывает  $\pi a^2 n \bar{v}$  столкновений, где  $n$  — плотность числа частиц. Таким образом, для средней длины свободного пробега получаем

$$l = \frac{1}{\pi a^2 n}. \quad (5.1)$$

При нормальных условиях (0° С, 1 атм)  $n$  равно числу Лопшидта  $2,687 \cdot 10^{19}$ , а  $l$  имеет порядок  $10^{-6}$  см, если  $a = 5 \text{ \AA}$ .

Более строгое выражение для  $l$  можно получить, если рассматривать цилиндр, у которого длина образующей равна умноженной на 1 с величине относительной скорости сталкивающихся молекул, ибо в действительности движутся обе молекулы. Рассмотрим молекулы со скоростями  $\mathbf{v}_1$  и  $\mathbf{v}_2$  и обозначим через  $g$  относительную скорость  $\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_1$ . Числа молекул со скоростями  $\mathbf{v}_1$  и  $\mathbf{v}_2$  в единице объема составляют соответственно  $(1/V) f(\mathbf{v}_1) d\mathbf{v}_1$  и  $(1/V) f(\mathbf{v}_2) d\mathbf{v}_2$ . Из фиг. 1.1 видно, что для определения числа столкновений нам нужно подсчитать число молекул в цилиндре объемом  $(a^2 g/4) d\Omega$ , где  $d\Omega = \sin \theta d\theta d\Phi$ . Число столкновений  $z_2$  в единичном объеме за 1 с равно

$$z_2 = \frac{1}{2V^2} \int \int a^2 f(\mathbf{v}_1) f(\mathbf{v}_2) \frac{g}{4} d\Omega d\mathbf{v}_1 d\mathbf{v}_2. \quad (5.2)$$

Интегрирование здесь распространяется на всю область скоростей  $\mathbf{v}_1$  и  $\mathbf{v}_2$ , а  $g$  — величина относительной скорости. Интеграл

в (5.2) можно вычислить, подставляя в него функцию распределения Максвелла — Больцмана. Если учесть, что столкновение определяет конечную точку обоих путей свободного пробега, то можно получить более точную формулу для средней длины свободного пробега, вычисляя отношение  $n\bar{v}$  к  $2z_2$ . Таким образом находим

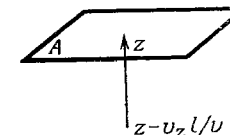
$$l = \frac{1}{\pi n a^2 \sqrt{2}}. \quad (5.3)$$

Это выражение отличается от формулы (5.1) лишь множителем  $1/\sqrt{2}$ .

### § 6. Элементарная теория явлений переноса

Рассмотрим газ с неоднородным распределением температуры и средней скорости. Это означает, что один элемент объема газа может иметь большую энергию или больший импульс, чем другой.

Фиг. 1.2. Перенос через плоскую площадку.



Молекулы такого элемента объема будут в среднем отдавать свою энергию или импульс при столкновениях с молекулами другого элемента. Иными словами, возникает перенос энергии или импульса и этот перенос определяет соответственно теплопроводность или вязкость. Необратимые процессы, обусловленные таким переносом, называются *процессами переноса*.

Предположим, что некоторая величина изменяется вдоль оси  $z$ . Рассмотрим плоскую поверхность  $A$  единичной площади, перпендикулярную оси  $z$  (фиг. 1.2). Число молекул со скоростями от  $\mathbf{v}$  до  $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$ , пересекающих эту поверхность за 1 с, равно  $v_z f(\mathbf{v}) d\mathbf{v}/V$ . Пусть совокупность молекул в точке  $z$  можно охарактеризовать некоторой физической величиной  $G(z)$ . Если средняя длина свободного пробега равна  $l$ , то молекулы, находящиеся в точке  $z - (v_z l/v)$ , через 1 с пересекут поверхность  $A$ . Эти молекулы характеризуются величиной  $G[z - (v_z l/v)]$ . Поскольку длина  $l$  мала по сравнению с макроскопическим масштабом  $z$ , мы, вообще говоря, можем приближенно написать

$$G\left(z - \frac{v_z l}{v}\right) = G(z) - \frac{v_z l}{v} \frac{\partial G}{\partial z}.$$

Полная перенесенная величина  $\Gamma(z)$  равна

$$\Gamma(z) = G(z) \int \frac{f(\mathbf{v})}{V} v_z d\mathbf{v} - l \frac{\partial G}{\partial z} \int v_z^2 \frac{f(\mathbf{v})}{vV} d\mathbf{v}.$$

Интегрирование по области  $v_z > 0$  ( $v_z < 0$ ) соответствует вкладу молекул, пересекающих поверхность  $A$  снизу (сверху). Переносимая величина  $\Gamma(z)$  есть разность между этими вкладами, а интегрирование производится по всем скоростям. Первый интеграл в написанном выше выражении обращается в нуль, а второй дает

$$\Gamma(z) = -\frac{1}{3} l \frac{\partial G}{\partial z} \bar{v}. \quad (6.1)$$

Минус указывает, что перенос происходит в направлении от больших значений  $G$  к меньшим.

### 1. Перенос импульса

Рассмотрим случай, когда течение газа происходит параллельно плоскости  $xu$  и скорость течения  $u$  зависит от  $z$ . Переносимой величиной является импульс, так что мы положим  $G = mu$ . Приращение импульса в единицу времени есть сила  $F$ , значит, в данном случае величина  $\Gamma$  в формуле (6.1) равна  $F$ . С другой стороны, сила пропорциональна градиенту скорости, причем коэффициентом пропорциональности является вязкость:

$$F = -\eta \frac{\partial u}{\partial z} \quad (\text{на единичную площадку}). \quad (6.2)$$

Сравнивая (6.2) и (6.1), получаем

$$\eta = \frac{1}{3} l m \bar{v}. \quad (6.3)$$

Если вместо  $\bar{v}$  и  $l$  подставить их выражения (3.1) и (5.3), то имеем

$$\eta = \frac{2}{3\pi a^2} \left( \frac{mkT}{\pi} \right)^{1/2}. \quad (6.4)$$

Отсюда видно, что вязкость  $\eta$  зависит от температуры и не зависит от плотности или давления. Этот результат, впервые полученный Максвеллом, сначала казался довольно необычным. Однако последующие эксперименты его подтвердили, что доказывало справедливость кинетической теории газов. Как видно из формулы (6.3), отсутствие зависимости от плотности обусловлено тем, что средняя длина свободного пробега обратно пропорциональна плотности газа.

Можно ожидать, что при очень малых плотностях, когда средняя длина свободного пробега становится порядка линейных размеров сосуда, а также при очень больших плотностях, когда начинается сжижение, должны появиться отклонения от формулы (6.4). Например, при температурах 20—40° С и давлениях 60—100 атм вязкость газообразного  $\text{CO}_2$  приблизительно пропорциональна квадрату плотности.

Согласно формуле (6.4), вязкость газов пропорциональна  $\sqrt{T}$ . Эксперимент дает несколько более сильную температурную зависимость. Этот эффект приписывают действию молекулярных сил.

### 2. Перенос энергии

Рассмотрим случай, когда вдоль оси  $z$  имеется градиент температуры. Средняя энергия  $U/N$ , приходящаяся на одну молекулу, является функцией  $z$ . Положим  $G(z) = U(z)/N$ . Тогда

$$\frac{dG}{dz} = \frac{1}{N} \frac{dU}{dT} \frac{dT}{dz} = mc_V \frac{dT}{dz},$$

где  $m$  — масса молекулы,  $c_V$  — удельная теплоемкость (рассчитанная на массу атома) при постоянном объеме. Перенос энергии описывается уравнением

$$\Gamma(z) = -\frac{1}{3} l n m c_V \bar{v} \frac{dT}{dz}.$$

С другой стороны, поток энергии равен

$$\Gamma(z) = -\kappa \frac{dT}{dz}, \quad (6.5)$$

где  $\kappa$  — коэффициент теплопроводности. Отсюда получаем

$$\kappa = \frac{1}{3} l n m c_V \bar{v}. \quad (6.6)$$

Сравнивая это выражение с (6.3), находим

$$\frac{\kappa}{\eta} = c_V \quad (\text{на массу атома}). \quad (6.7)$$

Как видно из табл. 1.1, наблюдаемые значения отношения  $\kappa/\eta c_V$  не равны единице, что противоречит формуле (6.7). Обычно величина  $\kappa/\eta c_V$  близка к 2,5 для одноатомных газов и лежит в интервале от 1 до 2,5 для многоатомных газов. Причина этого

Таблица 1.1

Вязкость и теплопроводность газов

	$\eta \cdot 10^7$ , мкП	$\kappa \cdot 10^3$ , кал см·с·К	$\gamma$	$\frac{\kappa}{\eta c_V}$	$\frac{9\gamma - 5}{4}$
He	1875	0,344	1,660	2,44	2,485
H <sub>2</sub>	840	0,416	1,41	2,06	1,92
CO <sub>2</sub>	1377	0,034	1,31	1,64	1,70
CH <sub>4</sub>	1027	0,072	1,31	1,75	1,70

расхождения кроется в том, что распределение Максвелла — Больцмана не является истинным распределением для неоднородного газа. Более строгая теория, учитывающая отклонение от максвелловского распределения, дает  $\kappa/\eta c_V = 5/2$ . Для многоатомных газов величину  $mc_V$  в соотношении (6.7) следует приближенно заменить величиной  $5/2 (3k/2) + c_i$ , где  $c_i$  — удельная теплоемкость, связанная с внутренними степенями свободы:  $c_i = mc_V - 3k/2$ . Учитывая, что  $k = (\gamma - 1) mc_V$ , где  $\gamma$  — отношение удельных теплоемкостей при постоянном давлении и постоянном объеме, получим  $\kappa/\eta c_V = (9\gamma - 5)/4$ . Из табл. 1.1 видно, что это соотношение приближенно выполняется.

### 3. Диффузия молекул

При наличии градиента концентрации вдоль оси  $z$  молекулы будут в среднем двигаться из области с большей концентрацией в область более низкой концентрации. Наша задача — получить уравнение, описывающее перенос молекул. В данном случае величиной, которую переносят молекулы, является плотность числа частиц  $n$ . При этом уравнение (6.1) принимает вид

$$\Gamma(z) = -\frac{1}{3} \bar{v} l \frac{\partial n}{\partial z}, \quad (6.8)$$

где величина  $\Gamma(z)$  характеризует перенос посредством диффузии и равна  $-D \partial n / \partial z$ ,  $D$  — коэффициент диффузии. Согласно (6.8), имеем

$$D = \frac{1}{3} \bar{v} l. \quad (6.9)$$

Эта формула дает выражение для коэффициента самодиффузии. Обычно величина  $l$  порядка  $10^{-6}$  см, а  $\bar{v}$  порядка  $10^3$  см/с. Следовательно, величина  $D$  имеет порядок  $10^{-3}$  см<sup>2</sup>/с.

Если газ состоит из двух сортов молекул (будем отмечать их индексами 1 и 2), то коэффициент взаимной диффузии определяется выражением

$$D_{12} = \frac{n_1 l_2 \bar{v}_2 + n_2 l_1 \bar{v}_1}{3(n_1 + n_2)}, \quad (6.10)$$

где  $n_1$ ,  $l_1$  и  $\bar{v}_1$  — соответственно плотность, средняя длина свободного пробега и средняя скорость для молекул сорта 1. Соответствующие обозначения с индексом 2 отвечают молекулам сорта 2.

задача

Доказать, что вязкость  $\eta$  двумерного газа описывается формулой

$$\eta = \frac{1}{2} \rho \bar{v} l, \quad (6.11)$$

где  $\rho$  — плотность газа.

## § 7. Больцман и Гиббс

На данном этапе интересно проследить переход от кинетической теории к статистической механике; для этого необходимо напомнить некоторые факты из жизни двух ее основоположников — Больцмана и Гиббса.

Людвиг Больцман родился в 1844 г., когда кинетическая концепция материи еще не утвердилась. Он сыграл выдающуюся роль в создании кинетической теории и заложил основы статистической механики.

Больцман, на которого оказала влияние кинетическая теория Максвелла, в особенности теория процессов переноса, пытался доказать, что максвелловская функция распределения по скоростям является единственной функцией распределения для газов, находящихся в равновесии. Для этой цели он рассмотрел неравновесный газ и получил для него свое знаменитое интегро-дифференциальное уравнение. С помощью этого уравнения он не только показал, что распределение Максвелла, раз установившись, в дальнейшем не меняется под действием столкновений, но пришел также к следующему весьма важному результату: величина, называемая  $H$ -функцией, всегда убывает или остается постоянной. Иными словами, Больцман пришел к выводу, что  $H$ -функция монотонно убывает, когда газ приближается к равновесию, которое характеризуется максвелловским распределением.

$H$ -теорема Больцмана сразу же встретила существенные возражения. Например, Лопшидт обратил внимание на то, что  $H$ -теорема противоречит ньютоновской механике. Пусть некоторое движение молекул приводит к убыванию  $H$ -функции. Тогда, обращая скорость всех молекул, получим движение, которое привело бы к возрастанию  $H$  (динамическая обратимость). С критикой  $H$ -теоремы выступил также Цермело, возражения которого сводились к тому, что  $H$ -теорема, очевидно, противоречит теореме Пуанкаре о возврате. На эти возражения Больцман ответил, что  $H$ -функция убывает не динамически, а статистически. Иными словами, неравновесный газ с подавляющей вероятностью стремится к тепловому равновесию, а когда состояние равновесия достигнуто, газ и в дальнейшем будет почти всегда находиться в этом состоянии.

Больцман написал замечательную книгу под названием «Лекции по теории газов» [3]; книга, состоящая из двух частей (первая часть датирована 1896 г., вторая — 1898 г.), открывается прощальным надеждой предисловием, в котором ставятся большие задачи: «...до экспериментов Герца даже формулы максвелловской теории электромагнетизма ввиду их сложности зачастую считались бесполезными. Я надеюсь, что теория газов не встретит такого отношения!»

Однако конец книги проникнут возрастающим пессимизмом: «... было бы величайшей трагедией для науки, если теория газов на время будет предана забвению из-за случайно сложившегося враждебного отношения к ней... Я сознаю себя слабым одиночкой, который не может противостоять рутине времени. Однако я еще нахожу в себе силы придать теории газов такой вид, чтобы при ее возрождении в будущем не пришлось слишком многого открывать заново».

Нарастающий пессимизм довел Больцмана в 1906 г. до самоубийства. Это было одной из величайших трагедий в истории физики. По иронии судьбы, вскоре после смерти Больцмана кинетическая теория и его статистические представления были признаны.

Подробное описание исследований Больцмана в области статистической механики выходит за рамки этой книги. Упомянем лишь некоторые из его работ. Он обобщил уравнение Больцмана на системы со сложными молекулами и исследовал скорость диссоциации молекул. Для простых случаев он вывел уравнение гидродинамики. Он предложил статистический подход к теореме Лиувилля. Обобщив существовавшую до него кинетическую теорию, Больцман объяснил величину удельной теплоемкости многоатомных газов. Теореме вириала Клаузиуса он придал вид, удобный для применения в статистической механике. Он даже исследовал явление конденсации в системе газ — жидкость, основываясь на вандерваальсовой модели газа.

Жизнь Джозайи Вилларда Гиббса [4] (см. также [5\*, 6\*]) сложилась несравненно удачнее, чем у Больцмана. Родился Гиббс в феврале 1839 г. в г. Нью-Хейвен штата Коннектикут; в 1854 г. поступил в Йельский колледж, окончил его в 1858 г. Пять лет научных исследований завершились получением ученой степени. Гиббс стал преподавателем латыни и физики. После трехлетнего пребывания на этой должности он отправился в путешествие по Франции и Германии. В Берлине он познакомился с Магнусом, а в Гейдельберге — с Кирхгофом и Гельмгольцем, и эти встречи несомненно оказали на него влияние. Три года Гиббс провел в Европе, а вернувшись в Соединенные Штаты, получил должность профессора в Йеле, которую занимал вплоть до самой смерти в 1903 г.

К оригинальным научным исследованиям Гиббс приступил в возрасте 34 лет. Достаточно полное представление о его научном методе можно составить по первым двум его работам «Графические методы в термодинамике жидкостей» и «Метод геометрического изображения термодинамических свойств веществ при помощи поверхностей». За этими работами последовали (в 1856 и 1878 гг.) две части его знаменитой монографии «О равновесии гетерогенных веществ», в которой он вывел широко известное правило фаз.

Гиббс внес также вклад в векторный анализ и в электромагнитную теорию света. Однако наиболее важна его последняя работа «Основные принципы статистической механики». Эта книга имела такое же значение для статистической механики, как «Трактат» Максвелла — для электродинамики. Опубликование в 1902 г. этой книги ознаменовало рождение нового раздела физики — статистической механики. В отличие от Максвелла и Больцмана, взявших за исходный пункт пространство скоростей, Гиббс построил статистическую механику исходя из концепции ансамблей. Это был совершенно новый подход.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА <sup>1)</sup>

1. *Maxwell J. C.*, Phil. Trans. Roy. Soc. London, A157, 26 (1866).
2. *Boltzmann L.*, Wien. Ber., 66, 275 (1872).
3. *Boltzman L.*, Lectures on Gas Theory, Berkeley, 1964. (Имеется перевод немецкого издания: *Л. Больцман*, Лекции по теории газов, М., 1956.)
4. *Gibbs J. W.*, Collected Works, New Haven, 1948.
- 5\*. *Гиббс Дж.*, Основные принципы статистической механики, М., 1946.
- 6\*. *Гиббс Дж.*, Термодинамические работы, М.-Л., 1950.

<sup>1)</sup> Здесь и далее работы, отмеченные звездочкой, добавлены редакторами перевода. — *Прим. ред.*



## Глава 2

## ПРИНЦИПЫ СТАТИСТИЧЕСКОЙ МЕХАНИКИ

В статистической механике средние от физических величин, характеризующих систему, определяются посредством введения соответствующих функций распределения. Если в случае полностью изолированной системы мы предположим, что равные элементарные фазовые объемы равновероятны (априорное предположение о вероятности), то с учетом закона сохранения энергии функцию распределения можно задать в виде

$$f(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = \begin{cases} \text{const} & \text{при } E \leq \mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{r}) \leq E + \Delta E, \\ 0 & \text{при } \mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{r}) \text{ вне слоя } (E, E + \Delta E). \end{cases}$$

Здесь  $\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{r})$  — гамильтониан,  $\mathbf{p}$  и  $\mathbf{r}$  — импульсы и координаты частиц системы, а  $(E, E + \Delta E)$  — узкий слой между поверхностями  $\mathcal{H} = E$  и  $\mathcal{H} = E + \Delta E$ .

Такое распределение называется микроканоническим. Оно отвечает случаю, когда система не подвергается каким бы то ни было воздействиям со стороны окружающей среды, т. е. является полностью изолированной. Однако реальные макроскопические системы так или иначе взаимодействуют с окружением. При отсутствии таких взаимодействий измерение величин, характеризующих систему, оказалось бы невозможным. В действительности нет такой части Вселенной, которая представляла бы собой совершенно изолированную макроскопическую систему.

Каковы законы распределения вероятностей для таких реальных систем? Если найдена соответствующая функция распределения, то как с ее помощью определить макроскопические величины? Каким образом статистическая механика связана с термодинамикой? Эти вопросы составляют предмет настоящей главы.

## § 1. Фазовое пространство и теорема Лиувилля

Рассмотрим систему из  $N$  частиц, движение которой подчиняется уравнениям Гамильтона

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}_i}, \quad \dot{\mathbf{p}}_i = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{r}_i}, \quad i = 1, 2, \dots, N. \quad (1.1)$$

Здесь  $\mathbf{r}_i$  и  $\mathbf{p}_i$  — координаты и сопряженные им импульсы  $i$ -й частицы,  $\mathcal{H}$  — гамильтониан. Решение уравнений (1.1) можно изо-

бразить так называемой фазовой точкой с координатами  $\mathbf{p} = (\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N)$  и  $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$  в  $6N$ -мерном пространстве, которое называется фазовым пространством. С течением времени фазовая точка движется в фазовом пространстве в соответствии с уравнениями движения. В силу единственности решения этих дифференциальных уравнений траектория движения фазовой точки не пересекается сама с собой.

Число частиц в системе, вообще говоря, очень велико, и поэтому точное решение уравнений движения представляет собой слишком трудную задачу. Более того, в большинстве случаев мы не располагаем точными начальными условиями, необходимыми для решения дифференциальных уравнений. К тому же если нас интересуют макроскопические свойства системы, то существенно лишь поведение частиц в среднем. Поэтому попытаемся описать систему с помощью функции распределения  $f^{(N)}$ . Вероятность того, что в момент времени  $t$  фазовая точка находится в элементе объема  $d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N$  вблизи точки  $(\mathbf{p}, \mathbf{r})$ , равна  $f^{(N)}(\mathbf{p}, \mathbf{r}; t) d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N$ . Здесь векторы  $\mathbf{p}$  и  $\mathbf{r}$  обозначают набор векторов  $\mathbf{p}_i$  и  $\mathbf{r}_i$ ,  $i = 1, 2, \dots, N$ , а

$$d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N = \prod d\mathbf{p}_i d\mathbf{r}_i. \quad (1.2)$$

С помощью функций распределения  $f^{(N)}$  определяется среднее от любой заданной в фазовом пространстве функции  $G(\mathbf{p}, \mathbf{r})$ :

$$\langle G \rangle = \frac{1}{\Omega} \int G(\mathbf{p}, \mathbf{r}) f^{(N)}(\mathbf{p}, \mathbf{r}; t) d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N, \quad (1.3)$$

где

$$\Omega = \int f^{(N)}(\mathbf{p}, \mathbf{r}; t) d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N \quad (1.4)$$

— нормировочная константа для  $f^{(N)}$ . Отметим, что  $\langle G \rangle$  может зависеть от времени  $t$ .

Если отсутствуют источники или стоки и фазовые точки «втекают» в некоторый объем, то в силу закона сохранения должны существовать также и фазовые точки, покидающие этот объем. Таким образом, имеем

$$\frac{\partial f^{(N)}}{\partial t} + \text{div } \mathbf{j} = 0. \quad (1.5)$$

Здесь  $\mathbf{j}$  — вектор потока<sup>1)</sup>, который определяется выражением

$$\mathbf{j} = (f^{(N)} \dot{\mathbf{p}}_1, f^{(N)} \dot{\mathbf{p}}_2, \dots, f^{(N)} \dot{\mathbf{r}}_N), \quad (1.6)$$

где

$$\dot{\mathbf{p}}_i = \dot{\mathbf{p}}_i(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots; t); \quad \dot{\mathbf{r}}_i = \dot{\mathbf{r}}_i(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots; t).$$

<sup>1)</sup> Символ  $\text{div}$  обозначает дивергенцию в  $6N$ -мерном пространстве.—  
Прим. ред.

Запишем уравнение (1.5) в явном виде:

$$\frac{\partial f^{(N)}}{\partial t} + \sum_i \left( \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \cdot f^{(N)} \dot{\mathbf{p}}_i + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot f^{(N)} \dot{\mathbf{r}}_i \right) = 0,$$

или

$$\frac{\partial f^{(N)}}{\partial t} + \sum_i \left( \frac{\partial f^{(N)}}{\partial \mathbf{p}_i} \cdot \dot{\mathbf{p}}_i + \frac{\partial f^{(N)}}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \dot{\mathbf{r}}_i \right) + f^{(N)} \sum_i \left( \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \cdot \dot{\mathbf{p}}_i + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \dot{\mathbf{r}}_i \right) = 0.$$

Последний член обращается в нуль в силу уравнения движения

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \cdot \dot{\mathbf{p}}_i + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \dot{\mathbf{r}}_i = -\frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial \mathbf{r}_i \partial \mathbf{p}_i} + \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}_i \partial \mathbf{r}_i} = 0,$$

и мы приходим к уравнению

$$\frac{\partial f^{(N)}}{\partial t} + [f^{(N)}, \mathcal{H}] = 0, \quad (1.7)$$

где

$$[f^{(N)}, \mathcal{H}] = \sum_i \left\{ \frac{\partial f^{(N)}}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}_i} - \frac{\partial f^{(N)}}{\partial \mathbf{p}_i} \cdot \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{r}_i} \right\} \quad (1.8)$$

— скобки Пуассона. Уравнение (1.7) эквивалентно уравнению

$$\frac{df^{(N)}}{dt} = 0, \quad (1.9)$$

которое представляет собой математическую запись закона сохранения плотности вероятностей, или *теоремы Лиувилля*. В принципе уравнение в частных производных (1.7) определяет  $f^{(N)}$ . Однако нахождение решения этого уравнения эквивалентно решению уравнений движения (1.1), поскольку соответствующие уравнениям (1.7) уравнения Лагранжа как раз и являются уравнениями движения. Тем не менее уравнение (1.9), представляющее собой единственное уравнение, которое можно написать для функции распределения, оказывается весьма полезным для многих целей. Например, уравнение, определяющее временную зависимость  $\langle G \rangle$  [см. (1.3)], можно получить путем умножения (1.9) на  $G$  и интегрирования по фазовому пространству.

Другой важный вывод состоит в том, что любая функция, зависящая только от энергии  $\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ , удовлетворяет уравнению Лиувилля (1.7). Функция распределения *микрочанонического ансамбля*, т. е. совокупности одинаковых систем с заданной энергией имеет вид <sup>1)</sup>

$$f(\mathcal{H}) = \delta(\mathcal{H} - E). \quad (1.10)$$

<sup>1)</sup> Обычно ее записывают в нормированной форме  $f(\mathcal{H}) = \frac{1}{\Omega} \delta(\mathcal{H} - E)$ . —

Прим. ред.

Используя разложение  $\delta$ -функции Дирака в интеграл Фурье, запишем среднее физической величины  $G$  в виде

$$\langle G \rangle = \frac{1}{2\pi\Omega} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{ixE} \int G(\mathbf{p}, \mathbf{r}) e^{-ix\mathcal{H}} d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N. \quad (1.11)$$

Здесь  $\Omega$  обозначает объем энергетического слоя  $(E, E + \Delta E)$ .

Теорему Лиувилля можно записать и в нескольких других видах. Пусть в момент времени  $t$  система находится в фазовой точке  $(\mathbf{p}_0, \mathbf{r}_0)$ , а в момент  $t + s$  — в точке  $(\mathbf{p}, \mathbf{r})$ . Тогда

$$f^{(N)}(\mathbf{p}, \mathbf{r}; t + s) = f^{(N)}(\mathbf{p}_0, \mathbf{r}_0; t), \quad (1.12)$$

где, согласно уравнениям движения,  $(\mathbf{p}, \mathbf{r})$  выражается через  $(\mathbf{p}_0, \mathbf{r}_0)$  с помощью соотношений вида

$$\mathbf{p} = \mathbf{p}(\mathbf{p}_0, \mathbf{r}_0; s), \quad \mathbf{r} = \mathbf{r}(\mathbf{p}_0, \mathbf{r}_0; s). \quad (1.13)$$

Получим теперь еще одну форму теоремы Лиувилля. В силу этой теоремы или непосредственно из уравнений движения следует, что якобиан преобразования от  $\mathbf{p}_0, \mathbf{r}_0$  к  $\mathbf{p}, \mathbf{r}$  равен единице <sup>1)</sup>, а именно

$$\frac{\partial(\mathbf{p}, \mathbf{r})}{\partial(\mathbf{p}_0, \mathbf{r}_0)} = 1. \quad (1.14)$$

Равенство (1.14) свидетельствует о несжимаемости элемента объема фазового пространства. Полученный результат можно пояснить следующим образом. Рассмотрим в момент времени  $t$  малый элемент объема, содержащий точку  $\mathbf{p}_0, \mathbf{r}_0$ . В момент  $t + s$  все фазовые

<sup>1)</sup> Вводя для якобиана обозначение

$$D = \text{Det} \frac{\partial x_i}{\partial x_k^0} = \frac{\partial(p, q)}{\partial(p^0, q^0)},$$

где  $x_i = (p_i, q_i)$ , и дифференцируя его по времени, получаем

$$\frac{d}{dt} D = \sum_{i, k} \frac{dD}{da_{ik}} \dot{a}_{ik} = \sum_{i, k} D_{ik} \dot{a}_{ik},$$

где  $a_{ik} = \partial x_i / \partial x_k^0$ ,  $D_{ik}$  — минор элемента  $a_{ik}$ . Имеем

$$\dot{a}_{ik} = \frac{d}{dt} \frac{\partial x_i}{\partial x_k^0} = \frac{\dot{\partial x_i}}{\partial x_k^0} = \sum_l \frac{\partial \dot{\partial x_i}}{\partial x_l} \frac{\partial x_l}{\partial x_k^0} = \sum_l a_{lk} \frac{\partial \dot{\partial x_i}}{\partial x_l}.$$

Следовательно,

$$\frac{d}{dt} D = \sum_{ikl} D_{ik} a_{lk} \frac{\partial \dot{\partial x_i}}{\partial x_l} = D \sum_{il} \delta_{il} \frac{\partial \dot{\partial x_i}}{\partial x_l} = D \sum_i \frac{\partial \dot{\partial x_i}}{\partial x_i} = 0,$$

так как  $\sum_k D_{ik} a_{lk} = D \delta_{il}$ .

Таким образом, соотношение (1.14) доказано. — Прим. ред.

точки этого объема займут новые положения и образуют новый малый объем, содержащий точку  $p, r$ . Во время движения отсутствуют какие-либо пересечения траекторий. В частности, траектории точек поверхности малого элемента объема не пересекаются с траекториями других фазовых точек независимо от того, расположены ли эти точки внутри или снаружи элемента объема. Поэтому рассматриваемые два элемента объема должны содержать одинаковое количество фазовых точек. С другой стороны, плотность фазовых точек в этих элементах объема должна быть одинаковой в силу (1.12). Следовательно, и сам объем не меняется, что приводит к вышенаписанному соотношению для якобиана <sup>1)</sup>. Частный случай соотношения (1.14) мы уже встречали в гл. 1 [формула (1.1.3)]<sup>2)</sup>.

### § 2<sup>1</sup>. Эргодические теории

Цель статистической механики состоит в том, чтобы вычислить макроскопические величины, например термодинамические функции, исходя из свойств молекулярных динамических переменных. Поэтому проанализируем теперь статистическое определение экспериментально наблюдаемой величины.

Всякое измерение физической величины  $G$  невозможно произвести мгновенно: оно занимает определенное время. Можно считать, что на опыте наблюдается среднее по времени

$$\langle G \rangle_\tau = \frac{1}{\tau} \int_{t_0}^{t_0+\tau} G(P_t) dt \quad (2.1)$$

динамической величины  $G(P_t)$ , зависящей от фазовой точки  $P_t$  в момент  $t$ . Вид выражения (2.1) соответствует предположению, что наблюдение ведется в течение интервала времени между моментами  $t_0$  и  $t_0 + \tau$ . Для системы, находящейся в равновесии, можно предполагать, что  $\langle G \rangle_\tau$  не зависит от начального момента  $t_0$ , и производить усреднение по бесконечному интервалу времени.

Однако на практике временные средние не поддаются вычислению из-за отмеченных выше трудностей, возникающих при попытке решения уравнений движения. Эту трудность можно обойти, опираясь на *эргодические теории*, согласно которым средние по времени можно заменить «средними по ансамблю».

Слово «эргодический», введенное Больцманом, происходит от греческих слов  $\epsilon\rho\gamma\omega\nu$  — работа (от этого слова образовалось

<sup>1)</sup> Более строгое доказательство этого соотношения дано на стр. 31.— *Прим. перев.*

<sup>2)</sup> При ссылке на формулы, приведенные не в данной главе, а в других главах, мы будем использовать тройную нумерацию, где первая цифра указывает номер главы, а следующие — номер формулы.— *Прим. ред.*

и слово «энергия») и  $\epsilon\delta\delta\varsigma$  — путь. Больцман употреблял термин «эргода» не в его современном смысле, а для обозначения пути на энергетической поверхности. Однако уже сам Больцман по сути дела пользовался концепцией, которую мы сейчас называем «квази-эргодической гипотезой».

Пусть траектория динамического движения равномерно покрывает всю энергетическую поверхность (*эргодическая гипотеза*). Тогда среднее по времени  $\langle G \rangle_\tau$  можно заменить средним по ансамблю:

$$\langle G \rangle_\tau = \langle G \rangle = \frac{\int G(P) d\Gamma}{\int d\Gamma}, \quad (2.2)$$

где  $d\Gamma$  — элемент объема фазового пространства, а интегрирование ведется по всем точкам, заполняющим слой между энергетическими поверхностями  $\mathcal{H} = E$  и  $\mathcal{H} = E + \Delta E$ , где  $\Delta E \rightarrow 0$ .

Эргодическая гипотеза привлекла внимание математиков, что привело к созданию новой важной математической дисциплины, которая называется эргодической теорией и развитие которой было тесно связано с развитием теории меры <sup>1)</sup>. Основная задача эргодической теории — установить, существуют ли средние по времени и если существуют, то можно ли их заменить средними по ансамблю. Простое существование средних по времени, которое предполагается в физике, не является столь очевидным фактом для математиков и требует специального исследования.

Вскоре было установлено, что эргодическая гипотеза неверна. Из топологических соображений ясно, что единственная траектория не может заполнить всю энергетическую поверхность. Тогда были предприняты попытки доказать *квазиэргодическую гипотезу*, которая утверждает, что хотя одна фазовая траектория не заполняет всю энергетическую поверхность, она может проходить сколь угодно близко к любой заданной на этой поверхности точке. Если для большинства физических систем траектория в фазовом пространстве достаточно плотно покрывает энергетическую поверхность, то указанная замена средних по-прежнему допустима.

После многолетней путаницы почти одновременно фон Нейман [1] и Биркгоф [2] получили два фундаментальных результата. В 1932 г. фон Нейман доказал так называемую *эргодическую теорему о среднем*, а Биркгоф в 1931 г. — *индивидуальную эргодическую теорему* [3, 4]. Последняя утверждает, что предельное среднее по времени

$$\langle G \rangle_\infty = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau G(P_t) dt \quad (2.3)$$

существует для всех точек  $P$  *инвариантной части* (см. ниже) фазового пространства, за исключением, может быть, множества

<sup>1)</sup> См., например, [10].— *Прим. ред.*

точек меры нуль. Далее Биркгоф установил условие, при котором величину  $\langle G \rangle_\infty$  можно заменить на  $\langle G \rangle$ . С другой стороны, согласно теореме фоп Неймана,  $\langle G \rangle_\tau$  сходится к пределу  $\langle G \rangle_\infty$  в следующем смысле:

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} |\langle G \rangle_\tau - \langle G \rangle_\infty|^2 \rightarrow 0.$$

Область фазового пространства называется инвариантной частью последнего, если любая точка этой области остается в ней на протяжении всего времени движения. Фазовое пространство, которое нельзя разложить на две инвариантные части, будем называть *метрически неразложимым*. Необходимым и достаточным условием справедливости индивидуальной эргодической теоремы Биркгофа является метрическая неразложимость. Согласно этой теореме, почти всюду (т. е. за исключением множества меры нуль) в фазовом пространстве имеем

$$\langle G \rangle_\infty = \langle G \rangle. \quad (2.4)$$

Рассмотрим основные моменты доказательства Биркгофа. Прежде всего он показал, что среднее по времени  $\langle G \rangle_\infty$  существует почти всюду и равно константе

$$\langle G \rangle_\infty = \text{const}. \quad (2.5)$$

Если бы среднее по времени не было константой, то фазовое пространство можно было бы разложить на две области  $V_1$  и  $V_2$ , такие, что  $\langle G \rangle_\infty > \alpha$  в  $V_1$  и  $\langle G \rangle_\infty \leq \alpha$  в  $V_2$ . Затем доказывается, что такое разложение противоречит предположению о метрической неразложимости. На следующем этапе нужно установить, можно ли  $\langle G \rangle_\infty$  заменить средним по ансамблю  $\langle G \rangle$ . В этом положении трудно убедиться, не прибегая к строгим математическим соображениям, однако мы попытаемся в очень упрощенном виде наметить путь доказательства. Оно проводится следующим образом:

$$\langle G \rangle_\tau = \frac{\int \langle G \rangle_\tau d\Gamma}{\int d\Gamma} = \frac{\int [\langle G \rangle_\tau - \langle G \rangle_\infty] d\Gamma}{\int d\Gamma} + \frac{\int \langle G \rangle_\infty d\Gamma}{\int d\Gamma}. \quad (2.6)$$

В пределе  $\tau \rightarrow \infty$  первый член можно считать равным нулю почти всюду. Во втором слагаемом можно изменить порядок операций интегрирования и предельного перехода. Так как согласно теореме Лиувилля  $d\Gamma = d\Gamma_t$ , получаем

$$\frac{\int \langle G \rangle_\tau d\Gamma}{\int d\Gamma} = \frac{1}{\tau} \frac{\int_0^\tau \int G(P_t) dt d\Gamma_t}{\int d\Gamma_t} = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \langle G \rangle dt = \langle G \rangle.$$

В основе теоремы Биркгофа лежит условие метрической неразложимости, применимость которого к физическим системам в боль-

шинстве случаев трудно поддается проверке. Однако по крайней мере одна система, а именно система твердых сфер, этому условию, по-видимому, удовлетворяет [5].

Трудность возникает в том случае, если кроме энергии существует еще один интеграл уравнений движения. Пусть  $\phi = \phi(P)$  является таким интегралом. Эта величина не может быть постоянной на всей энергетической поверхности, поскольку предполагается, что  $\phi$  — независимый интеграл движения. Если  $\phi > \alpha$  в области  $V_1$  и  $\phi \leq \alpha$  в области  $V_2$ , то  $V_1$  и  $V_2$  могут оказаться инвариантными частями фазового пространства, так как  $\phi$  — интеграл движения. Следовательно, поверхность постоянной энергии может не обладать свойством метрической неразложимости.

Ряд соображений позволяет обойти эту трудность. Во-первых, наличие дополнительного интеграла движения может и не означать существование областей конечного объема: размерность гиперповерхности  $\phi = \phi(P)$  может оказаться гораздо меньше размерности энергетической поверхности. Во-вторых, физически разумные фазовые функции могут быть сложнее фигурирующих в условиях теоремы. Эргодическая теорема справедлива для произвольных (измеримых по Лебегу) фазовых функций, но фазовые функции, используемые в физике, должны удовлетворять дополнительным условиям. Например, они должны принимать одинаковые значения в различных фазовых точках, соответствующих одним и тем же макроскопическим состояниям. Если энергетическую поверхность нельзя разбить на два инвариантных подпространства так, чтобы точки одного и того же физического состояния принадлежали одному подпространству, то эргодическая теорема, по-видимому, остается в силе. Кроме того, физическая эргодичность имеет смысл лишь в пределе бесконечного числа частиц.

Приведем теперь несколько замечаний относительно средних по ансамблю. Поскольку энергия фиксирована, естественно рассматривать малую часть фазового пространства, лежащую между двумя энергетическими поверхностями  $\mathcal{H} = E$  и  $\mathcal{H} = E + \Delta E$ , где  $\Delta E$  — малое приращение энергии. Эта область является инвариантной, а ее элемент объема равен  $dS d\mathcal{H} / |\text{grad } \mathcal{H}|$ , где  $dS$  — элемент поверхности, а  $d\mathcal{H} / |\text{grad } \mathcal{H}|$  — нормаль к нему. В пределе, когда ширина слоя бесконечно уменьшается, получим элемент поверхности

$$d\sigma = \frac{1}{\Delta E} \left[ d\mathcal{H} \frac{dS}{|\text{grad } \mathcal{H}|} \right]_{\mathcal{H}=E} = \left[ \frac{dS}{|\text{grad } \mathcal{H}|} \right]_{\mathcal{H}=E}. \quad (2.7)$$

С помощью величины  $d\sigma$  среднее по микроканоническому ансамблю можно записать в виде

$$\langle G \rangle = \frac{\int_{\mathcal{H}=E} G(P) d\sigma}{\int d\sigma}, \quad (2.8)$$

где

$$d\sigma = \frac{dS}{|\text{grad } \mathcal{E}|} \quad (2.9)$$

Движения фазовой точки образуют группу преобразований. Обозначим через  $T_t$  движение из точки  $P$  в точку  $P_t$ ; тогда

$$T_{t_1+t_2} = T_{t_1} T_{t_2}, \quad T_0 = 1, \quad T_t T_t^{-1} = 1. \quad (2.10)$$

Рассмотрим функцию  $G(P)$  фазовой точки  $P$ , которая совершает движение  $T_t$  на энергетической поверхности. Введем следующие обозначения:

$$\begin{aligned} G(P_t) &= T_t G(P), \\ (G, F) &= \int GF^* d\sigma, \end{aligned} \quad (2.11)$$

$$(G, G) = \int GG^* d\sigma = |G|^2,$$

где  $G = G(P)$  и  $F = F(P)$  — другая фазовая функция. Если

$$(G(P_t), G(P_t)) = (G(P), G(P)) = |G|^2 = \text{const}, \quad (2.12)$$

т. е. если преобразование  $T_t$  не меняет абсолютной величины  $G$ , то  $T_t T_t^* = 1$ , так как согласно теореме Лиувилля  $d\sigma_t = d\sigma$ . Таким образом, преобразования  $T_t$  образуют унитарную группу.

Используя свойства этих преобразований, изучим поведение средних по времени:

$$\frac{1}{\tau} \int_0^\tau G(P_t) dt = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau T_t G(P) dt. \quad (2.13)$$

Для удобства будем считать, что интервал  $\tau$ , по которому ведется усреднение, есть целое число. В силу аддитивности  $T_t$  имеем

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau T_t dt &= \frac{1}{\tau} \int_0^1 (1 + T_1 + T_1^2 + \dots + T_1^{\tau-1}) T_t dt = \\ &= \frac{1}{\tau} \int_0^1 \frac{T_1^\tau - 1}{T_1 - 1} T_t dt. \end{aligned} \quad (2.14)$$

Разложим  $G$  на две части, такие, что

$$G = G_1 + G_2, \quad (G_1, G_2) = 0. \quad (2.15)$$

Предположим, что  $G_1$  выражается через другую фазовую функцию  $F$  следующим образом:

$$G_1 = T_1 F - F. \quad (2.16)$$

Тогда

$$\frac{1}{\tau} \int_0^\tau T_t G_1(P) dt = \frac{1}{\tau} \int_0^1 (T_1^\tau - 1) T_t F dt.$$

В обозначениях (2.12) имеем

$$\begin{aligned} \left| \frac{1}{\tau} \int_0^\tau T_t G_1 dt \right|^2 &\leq \frac{1}{\tau} \left[ \left| \int_0^1 T_1^\tau T_t F dt \right|^2 + \left| \int_0^1 T_t F dt \right|^2 \right] = \\ &= \frac{1}{\tau} 2 \left| \int_0^1 T_t F dt \right|^2. \end{aligned}$$

Последнее равенство вытекает из унитарности  $T_1$ . Следовательно, в пределе  $\tau \rightarrow \infty$  среднее по времени от  $G_1$  обращается в нуль:

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \langle G_1 \rangle_\tau = 0.$$

Подставляя (2.16) в (2.15) и снова используя унитарность  $T_1$ , получаем

$$(T_1 F - F, G_2) = (F, T_1^{-1} G_2) - (F, G_2) = (F, T_1^{-1} G_2 - G_2) = 0.$$

Если это равенство справедливо для всех  $F$ , для которых  $(F, F) \neq 0$ , то

$$T_1 G_2 = G_2,$$

и, следовательно, функция  $G_2$  инвариантна относительно операции  $T_1$ .

Отсюда и в силу (2.14) находим

$$\frac{1}{\tau} \int_0^\tau T_t G_2 dt = \frac{1}{\tau} \int_0^1 \tau T_t G_2 dt = \int_0^1 T_t G_2 dt.$$

Правая часть этого соотношения дает среднее по времени:

$$\langle G \rangle_\infty = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau T_t G dt = \int_0^1 T_t G_2 dt. \quad (2.17)$$

Это среднее инвариантно относительно преобразования  $T_t$ . Поскольку оператор  $T_t$  действует на функцию фазовой точки, получаем

$$\begin{aligned} T_t \langle G \rangle_\tau &\equiv \frac{1}{\tau} \int_0^\tau T_{t+t_1} G dt_1 = \\ &= \frac{t+\tau}{\tau} \frac{1}{t+\tau} \int_0^{t+\tau} T_{t+t_1} G dt_1 - \frac{1}{\tau} \int_0^{t+\tau} T_{t+t_1} G dt_1. \end{aligned} \quad (2.18)$$

В пределе  $\tau \rightarrow \infty$  находим

$$T_t \langle G \rangle_\infty = \langle G \rangle_\infty. \quad (2.19)$$

Инвариантность (2.19) среднего  $\langle G \rangle_\infty$  приводит в силу теоремы Лиувилля к равенству

$$(G, 1) = (\langle G \rangle_\infty, 1). \quad (2.20)$$

Используя свойство инвариантности величины  $\langle G \rangle_\infty = \langle G_2 \rangle_\infty$ , это равенство можно записать в виде

$$\langle G \rangle_\infty = \frac{\int G d\sigma}{\int d\sigma}, \quad (2.21)$$

где интегралы правой части вычисляются по поверхности постоянной энергии. Итак, мы убедились, что если  $G_2$  есть инвариантная в фазовом пространстве функция, то среднее  $\langle G_2 \rangle_\infty$  существует и равно  $\langle G_2 \rangle$ . Этот вывод основывается на сходимости в среднем в смысле соотношения (2.20).

*Пример.* Исследуем эргодичность прямолинейного движения в двумерном прямоугольнике с периодическими граничными условиями.

Без ограничения общности можно считать, что прямолинейное движение начинается из начала координат:

$$x(t) = t, \quad y(t) = \omega t, \quad (2.22)$$

где  $x$  и  $y$  принимают в данной области любые дискретные (с периодом 1) значения:

$$\begin{aligned} x + 1 &\equiv x \pmod{1}, \\ y + 1 &\equiv y \pmod{1}. \end{aligned} \quad (2.23)$$

Если  $\omega$  — рациональное число, то можно подобрать такие целые числа  $a$  и  $b$ , что

$$\omega = \frac{b}{a}. \quad (2.24)$$

При  $t = a$  имеем  $x = a \equiv 0$  и  $y = \omega a = b \equiv 0$ , и, следовательно, при  $t = a$  точка возвращается в начало координат.

Если  $\omega$  — иррациональное число, то можно показать, что траектория может проходить как угодно близко от любой данной точки. Это свойство, называемое квазиэргодичностью, математически формулируется следующим образом. Для произвольно выбранной точки  $(x_0, y_0)$  расстояния

$$x - x_0 = t - x_0, \quad y - y_0 = \omega t - y_0 \quad (2.25)$$

стремятся к нулю по модулю 1.

Рассмотрим теперь аналитическую функцию  $f(x, y)$ . Учитывая периодичность, разложим эту функцию в ряд Фурье

$$f(x, y) = \sum_{m, n} a_{mn} \exp [2\pi i (mx + ny)].$$

Далее заметим, что

$$\frac{1}{t} \int_0^t f(x, y) dt = \sum_{m, n \neq 0} a_{mn} \frac{1}{t} \frac{\exp [2\pi i (m + n\omega)t] - 1}{2\pi i (m + n\omega)} + a_{00}. \quad (2.26)$$

Так как  $m + n\omega \neq 0$ , если  $m \neq 0$  и  $n \neq 0$ , то множитель при  $a_{mn}$  стремится к нулю в пределе  $t \rightarrow \infty$ . Таким образом,

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t f(x(t), y(t)) dt = a_{00}, \quad (2.27)$$

т. е.

$$\langle f(x(t), y(t)) \rangle_\infty = \int_0^1 \int_0^1 f(x, y) dx dy.$$

Применив этот результат к функции  $f(x(t), y(t))$ , в которую подставлены выражения (2.25) для  $x(t)$  и  $y(t)$ , получаем доказательство свойства квазиэргодичности рассматриваемого движения.

### § 3. H-теорема для равновесных систем

Рассматривая вопрос о приближении системы к равновесию, Больцман сформулировал в 1872 г. знаменитую H-теорему. С тех пор против этой теоремы было выдвинуто множество возражений; она вызывала многочисленные споры и подверглась некоторым видоизменениям. В настоящее время имеются следующие четыре основные модификации H-теоремы, отличающиеся способом рассмотрения [6].

#### а) Динамический подход

- 1) H-теорема, основанная на уравнении Больцмана.
- 2) H-теорема, базирующаяся на различных следствиях из уравнения Лиувилля и основном кинетическом уравнении.

#### б) Статистический подход

- 3) H-теорема, связанная с каноническим распределением<sup>1)</sup>.
- 4) H-теорема, действие которой обусловлено огрублением или потерей информации.

<sup>1)</sup> См. примечание на стр. 41.— Прил. ред.

Несмотря на различные подходы, все эти модификации тождественны по сути: они указывают на возрастание энтропии при приближении к статистическому равновесию. Используя  $H$ -теорему, Больцман показал, что в состоянии равновесия должно выполняться условие детального баланса. Функция распределения Максвелла — Больцмана вытекает из этого условия. Больцман доказал, что поскольку эта функция удовлетворяет уравнению Больцмана, то такое распределение есть необходимое и достаточное условие равновесия.

$H$ -теорема Больцмана доказывается простым изменением порядка интегрирования по скоростям, что позволяет выразить величину  $-d(\ln f)/dt$  через интеграл столкновений.

Необратимость, вытекающая из  $H$ -теоремы, вызвала массу вопросов и возражений, поскольку казалось, что она противоречит обратимым во времени законам динамики. Отвечая на подобные возражения, Больцман, а позднее Эренфест [8] интерпретировали убывание  $H$  как статистическое, а не динамическое изменение.

Исторически  $H$ -теорема Больцмана сыграла важную роль в развитии статистической механики. Следует, однако, подчеркнуть, что  $H$ -теорема определяет равновесное выражение только для одночастичной функции распределения. Очевидно, что  $N$ -частичные системы нельзя адекватно описать такой одночастичной функцией распределения. Поэтому мы рассмотрим модификацию  $H$ -теоремы, принадлежащую Гиббсу. Эта  $H$ -теорема определяет равновесную  $N$ -частичную функцию распределения.

Введем величины

$$\begin{aligned} H &= \frac{1}{\Omega} \int f^{(N)} \ln f^{(N)} d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N, \\ \Omega &= \int f^{(N)} d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N. \end{aligned} \quad (3.1)$$

Согласно определению (3.1), функция  $H$  равна среднему от  $\ln f$ :

$$H = \langle \ln f \rangle. \quad (3.2)$$

Заметим, что  $H$ -функция (3.1) не зависит от координат фазового пространства  $(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ , поскольку интегрирование по фазовому пространству уже выполнено. Однако, так как функция  $H$  содержит интегрирование по пространственным координатам, она может зависеть от полного объема системы. Кроме того,  $H$  является функцией от наложенных на систему внешних условий.

В силу теоремы Лиувилля введенная таким образом  $H$ -функция не зависит от времени, но величина  $H$  определяется видом функции  $f^{(N)}$ . Если мы определяем  $f^{(N)}$  при условии заданной энергии, то имеет место следующая теорема.

$H$ -ТЕОРЕМА <sup>1)</sup>. Если функция распределения удовлетворяет условию

$$\frac{1}{\Omega} \int \mathcal{H} f^{(N)} d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N = U, \quad (3.3)$$

то  $H$  принимает минимальное значение, когда

$$f^{(N)} = \exp [\beta (F - \mathcal{H})]. \quad (3.4)$$

Здесь  $U$ ,  $F$ ,  $\beta$  — постоянные, не зависящие от координат фазового пространства.

*Доказательство.* Для простоты будем писать  $f$  вместо  $f^{(N)}$ . Сравним  $H$ -функцию для  $f_I = \exp [\beta (F - \mathcal{H})]$  с  $H$ -функцией для произвольной функции  $f_{II}$ , нормированной на ту же величину, что и  $f_I$ . Вводя новую функцию  $g$ , такую, что  $f_{II} = f_I g$ , находим

$$\begin{aligned} H_{II} - H_I &\doteq \frac{1}{\Omega} \int [f_{II} \ln f_{II} - f_I \ln f_I] d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N = \\ &= \frac{1}{\Omega} \int f_I [g (\ln f_I g) - \ln f_I] d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N. \end{aligned} \quad (3.5)$$

Условие нормировки дает

$$\int (f_{II} - f_I) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N = \int f_I (g - 1) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N = 0, \quad (3.6)$$

а условие (3.3)

$$\frac{1}{\Omega} \int (f_{II} - f_I) \mathcal{H} d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N = 0. \quad (3.7)$$

Учитывая, что  $\beta (F - \mathcal{H}) = \ln f_I$ , получаем из (3.6) и (3.7)

$$\frac{1}{\Omega} \int (f_{II} - f_I) \ln f_I d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N = \frac{1}{\Omega} \int f_I (g - 1) \ln f_I d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N = 0. \quad (3.8)$$

Вычтем (3.6) и (3.8) из (3.5), тогда

$$H_{II} - H_I = \frac{1}{\Omega} \int f_I [g \ln g - g + 1] d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N. \quad (3.9)$$

По определению функция  $f_I$  положительна, а величина  $[g \ln g - g + 1] = \int_1^g \ln g dg$  неотрицательна для произвольных положительных  $g$  (фиг. 2.1). Следовательно, функция  $H_{II}$  всегда не меньше  $H_I$ .

Когда  $H$  имеет минимальное значение, мы считаем, что система находится в равновесии, а убывание  $H$  со временем соответствует

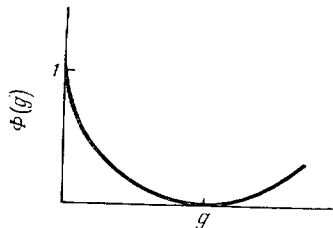
<sup>1)</sup> Излагаемое ниже экстремальное свойство канонического распределения обычно не принято называть  $H$ -теоремой, поскольку оно не доказывает свойство возрастания энтропии. — *Прим. ред.*

приближению к равновесию. Так как термодинамическая энтропия возрастает, когда система стремится к равновесию, положим

$$S = -kH, \quad (3.10)$$

т. е. за энтропию мы принимаем величину, пропорциональную  $H$ .

Коэффициент пропорциональности  $k$  есть универсальная постоянная. В самом деле, предположим, что система состоит из двух



Фиг. 2.1. Неотрицательная функция  $\Phi(g) = g \ln g - g + 1$ .

независимых подсистем 1 и 2. Тогда полная функция распределения равна произведению функций распределения этих подсистем:

$$f(x, y) = f_1(x) f_2(y),$$

где  $x$  и  $y$  суть переменные фазового пространства двух подсистем. Положим по определению

$$\langle \ln f \rangle = \langle \ln f_1 \rangle_1 + \langle \ln f_2 \rangle_2.$$

Два слагаемых в правой части независимы друг от друга. Поэтому, если каждому члену сопоставить энтропию, коэффициент пропорциональности не должен зависеть от выбора системы. Этот коэффициент  $k$  называется постоянной Больцмана.

Функция распределения (3.4) называется *канонической функцией распределения*. Она соответствует тепловому равновесию. В следующей главе мы получим эту функцию распределения другим способом.

#### § 4. Физический смысл постоянных в канонической функции распределения

В каноническую функцию распределения входят две не зависящие от координат фазового пространства постоянные  $F$  и  $\beta$ . Попробуем выяснить физический смысл этих постоянных. В силу (3.3) и (3.4) имеем

$$U = \frac{\int \mathcal{H} e^{-\beta \mathcal{H}} d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N}{\int e^{-\beta \mathcal{H}} d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N}. \quad (4.1)$$

Иными словами,  $U$  есть средняя энергия. Если гамильтониан не содержит кинетической энергии, обусловленной движением систе-

мы в целом, то  $U$  совпадает с *внутренней энергией*. Если в гамильтониане отсутствуют внешние силы, то  $U$  есть функция  $\beta$  и  $V$ :

$$U = U(\beta, V).$$

Вычислим величину (4.1) для идеального газа. Так как гамильтониан не зависит от координат, интегрирование по последним в (4.1) дает  $V^N$  как в числителе, так и в знаменателе. Таким образом, получаем

$$U = \frac{3N}{2\beta}.$$

С другой стороны, абсолютная температура  $T$  определяется равенством  $U = 3NkT/2$ . Отсюда находим

$$\beta = \frac{1}{kT}. \quad (4.2)$$

Такое определение  $\beta$  оправдано, так как из (4.1) имеем

$$\left[ \frac{\partial U}{\partial (-\beta)} \right]_V = \langle \mathcal{H}^2 \rangle - \langle \mathcal{H} \rangle^2 = \langle (\mathcal{H} - \langle \mathcal{H} \rangle)^2 \rangle. \quad (4.3)$$

Эта величина всегда положительна, а значит,  $U$  является возрастающей функцией от  $-\beta$ . Пусть имеются две системы с одним и тем же гамильтонианом  $\mathcal{H}$ , но различными  $\beta$ , а именно  $\beta_1$  и  $\beta_2$ . Тогда

$$U(\beta_1) \neq U(\beta_2),$$

если  $\beta_1 \neq \beta_2$ . Следовательно, параметр  $\beta$  можно использовать как меру внутренней энергии.

С другой стороны, из определений (3.1) и (3.4) находим

$$e^{-\beta F} = \frac{1}{\Omega} \int e^{-\beta \mathcal{H}} d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N. \quad (4.4)$$

Величина  $F$  однозначно определяется при заданной нормировочной постоянной  $\Omega$ . Эта постоянная может быть равна единице или, как мы увидим ниже,  $N!$  для  $N$ -частичной системы [см. (6.1.4)]. Следовательно,

$$F = F(\beta, V). \quad (4.5)$$

Из формулы (3.4) получаем

$$\beta(F - \mathcal{H}) = \ln f^{(N)}. \quad (4.6)$$

Умножая обе части этого соотношения на  $f^{(N)}/\Omega$  и интегрируя по всему фазовому пространству, находим

$$F = U + \frac{H}{\beta} = U - \frac{S}{k\beta}. \quad (4.7)$$

В термодинамике величина

$$F = U - TS \quad (4.8)$$

называется свободной энергией Гельмгольца. Полагая, что  $U$ ,  $S$  и  $\beta$  представляют собой соответственно внутреннюю энергию,



энтропию и обратную температуру, отождествим величину  $F$ , определяемую соотношением (4.4), со свободной энергией Гельмгольца.

Это отождествление можно представить себе несколько иначе. Вычислим полную производную от выражения (4.7) для  $F$ . Так как величина  $F$  определяется интегралом по фазовому пространству (4.4), она является функцией от полного объема  $V$  и параметра  $\beta$ . Если гамильтониан содержит внешние поля, то  $F$ , кроме того, зависит и от этих полей. Полный дифференциал от  $F$  при постоянном полном числе частиц записывается следующим образом:

$$dF = -\frac{d\beta}{\beta}(F-U) + dU - T dS. \quad (4.9)$$

Если  $U$  — внутренняя энергия, первый и второй законы термодинамики приводят к соотношению

$$dU = T dS - p dV. \quad (4.10)$$

Подставляя (4.10) в (4.9), получаем

$$dF = -\frac{d\beta}{\beta}(F-U) - p dV. \quad (4.11)$$

Для температуры, определяемой выражением (4.2), соотношение (4.11) имеет ту же форму, что и полный дифференциал от свободной энергии Гельмгольца:

$$dF = -S dT - p dV. \quad (4.12)$$

Следовательно, величина  $F$  в выражении (4.4) есть статистическая свободная энергия.

Используемые в термодинамике термодинамические функции являются функциями нескольких независимых переменных. Например, если в качестве независимых переменных выбрать температуру  $T$  и давление  $p$ , то удобно использовать свободную энергию Гиббса<sup>1)</sup>. Согласно нашему определению,  $F$  есть функция  $\beta$  и  $V$ . Термодинамическая функция, в которой независимыми переменными являются температура и объем, есть свободная энергия Гельмгольца.

Для введенной выше абсолютной температурной шкалы уравнение состояния идеального газа имеет вид

$$pV = NkT. \quad (4.13)$$

Подтвердим прямым вычислением интеграла (4.4) для случая идеального газа тот факт, что  $F$  есть свободная энергия Гельмгольца. В самом деле, находим

$$e^{-\beta F} = V^N \frac{1}{\Omega} \left[ \int \exp\left(-\frac{\beta p^2}{2m}\right) d\mathbf{p} \right]^N = \frac{V^N}{\Omega} \left(\frac{2m\pi}{\beta}\right)^{3N/2}. \quad (4.14)$$

<sup>1)</sup> Обычно эту величину называют термодинамическим потенциалом Гиббса или просто термодинамическим потенциалом. — Прим. ред.

Отсюда  $F \approx -(N/\beta) \ln V$ , а поскольку  $p = -(\partial F/\partial V)_T$ , в силу (4.11) получим уравнение состояния

$$pV = \frac{N}{\beta},$$

которое подтверждает, что  $\beta = 1/kT$ , а  $F$  представляет собой свободную энергию.

## § 5. Процедура огрубления

В § 3 мы сравнивали  $H$ -функцию для произвольной функции распределения с  $H$ -функцией для канонического распределения и установили, что первая больше или равна последней. На основании этой  $H$ -теоремы мы пришли к выводу, что каноническое распределение является равновесным распределением. Однако при обсуждении мы не рассматривали временную зависимость  $H$ -функции. Теперь попытаемся выяснить, возрастает ли энтропия, когда система приближается к равновесию. Для этой цели необходимо ввести некую специальную процедуру учета временного изменения энтропии, поскольку в силу теоремы Лиувилля  $H$ -функция, вычисленная по полной функции распределения системы, не меняется со временем. Для наглядности начнем с простого математического неравенства. Этот этап совершенно не связан со следующим, а именно с обсуждением возрастания энтропии во времени.

Упомянутое неравенство формулируется следующим образом.

**ТЕОРЕМА.** Для двух функций распределения  $f(x)$  и  $\hat{f}(x)$  в  $\Gamma$ -пространстве, удовлетворяющих условию

$$\int_{\Gamma} f(x) dx = \int_{\Gamma} \hat{f}(x) dx, \quad f, \hat{f} \geq 0, \quad (5.1)$$

введем функции

$$\begin{aligned} H &= \int_{\Gamma} f \ln f dx, \\ \hat{H} &= \int_{\Gamma} f \ln \hat{f} dx. \end{aligned} \quad (5.2)$$

Тогда имеет место следующее неравенство [7]:

$$\int_{\Gamma} f \ln f dx \geq \int_{\Gamma} f \ln \hat{f} dx, \quad (5.3)$$

которое мы будем называть **неравенством Гиббса**.

**Доказательство.** Это неравенство мы докажем с помощью изложенного выше метода Гиббса. Используя равенство (5.1) и вводя

новую функцию  $g$ , такую, что  $f = \hat{f}g$ , получаем

$$H - \hat{H} = \int_{\Gamma} [f(\ln f - \ln \hat{f}) - (f - \hat{f})] dx = \int_{\Gamma} \hat{f} [g \ln g - g + 1] dx.$$

По определению  $g$  и в силу свойства, проиллюстрированного на фиг. 2.1, находим, что для  $\hat{f} \neq 0$

$$g = \frac{f}{\hat{f}} \geq 0,$$

$$g \ln g - g + 1 \geq 0.$$

Отсюда

$$H \geq \hat{H}.$$

Равенство имеет место, когда  $f = 0$  или

$$f = \hat{f}.$$

Отметим, что неравенство Гиббса не имеет никакого отношения к временной зависимости. Оно справедливо для любых неотрицательных функций с одинаковой нормировкой. Конечно, это неравенство перестает быть справедливым, если нарушается условие (5.1). Если же требуется ввести зависимость от времени, то это можно сделать лишь для функции  $\hat{H}$ . Рассмотрим теперь специальный механизм, приводящий к изменению  $\hat{H}$  во времени [8].

Путем усреднения по малым ячейкам ( $i$ ) фазового пространства точной функции распределения  $f(x)$  определим *огрубленную* (coarse-grained) *функцию распределения* [6]:

$$\hat{f}_i = \frac{\int f(x) dx}{\Delta x_i}, \quad (5.4)$$

где  $\Delta x_i$  — объем  $i$ -й ячейки. Заметим, что

$$\sum_i \hat{f}_i \Delta x_i = \sum_i \int_i f(x) dx = \int_{\Gamma} f(x) dx. \quad (5.5)$$

С помощью огрубленной функции распределения введем функцию  $\bar{H}$ :

$$\bar{H} = \sum_i \hat{f}_i \Delta x_i \ln \hat{f}_i. \quad (5.6)$$

Вводя обозначение  $\hat{f}(x) = \hat{f}_i$  для  $x$ , принадлежащего ячейке  $i$ , находим

$$\bar{H} = \sum_i \left[ \int_i f(x) dx \right] \ln \hat{f}_i = \int_{\Gamma} f(x) \ln \hat{f}(x) dx = \hat{H}. \quad (5.7)$$

В силу неравенства Гиббса (5.3) имеем

$$H \geq \bar{H}. \quad (5.8)$$

Следовательно, если  $f \neq \hat{f}$ , то из-за огрубления величина  $\bar{H}$  меньше  $H$ .

Теперь с помощью неравенства (5.8) попытаемся доказать, что функция  $\bar{H}$  убывает во времени. Будем считать, что исходное состояние описывается функцией распределения  $f(x)$ , принимающей постоянное значение внутри каждой ячейки фазового пространства. Иными словами, положим

$$H(0) = \bar{H}(0) \text{ при } t = 0. \quad (5.9)$$

По прошествии некоторого времени  $t > 0$  первоначально постоянные значения  $f(x)$  сложным образом перераспределятся по многим ячейкам, так что, вообще говоря,  $f \neq \hat{f}$  и

$$H(t) > \bar{H}(t). \quad (5.10)$$

Но в силу теоремы Лиувилля

$$H(t) = H(0) = \bar{H}(0), \quad (5.11)$$

и, следовательно, при  $t > 0$  имеем

$$\bar{H}(0) > \bar{H}(t). \quad (5.12)$$

Таким образом, мы доказали, что  $\bar{H}$  уменьшается<sup>1)</sup>.

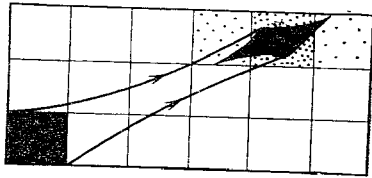
Теперь важно уяснить себе следующее:  $H$ -теорема и, по сути дела, все наши статистические рассуждения основаны на априорной вероятностной гипотезе, которая заключается в том, что фазовые точки одного и того же объема фазового пространства  $dx$ , расположенного вблизи точки  $x$ , имеют равную вероятность  $f(x)$ . Пусть полное фазовое пространство разбито на малые ячейки, в которых справедливо априорное предположение о вероятности. В момент времени  $t = 0$  система изображается фазовыми точками  $i$ -й ячейки (черный квадрат на фиг. 2.2), в которой функция распределения отлична от нуля. В последующий момент времени каждая точка из  $i$ -й ячейки займет новое положение, так что эти точки образуют новую область. По форме эта область может отличаться от исходной, но ее объем в силу теоремы Лиувилля остается прежним. Вообще говоря, новая область охватит многие ячейки, и среднее от  $\ln \hat{f}$ , вычисленное по этим ячейкам, будет меньше величины

<sup>1)</sup> Приведенные выше рассуждения не являются доказательством возрастания энтропии (см. [11], стр. 108). — Прим. перев.

$\hat{f}_i \Delta x_i \ln \hat{f}_i$ . Если  $\hat{f}_j (< 1)$  убывает из-за расплывания  $i$ -й ячейки, то  $\ln \hat{f}_j$  в среднем также убывает.

В результате огрубления мы теряем некоторое количество информации о системе. Если принять за энтропию величину  $-k\bar{H}$ , то описанная ситуация соответствует возрастанию энтропии из-за потери информации. Огрубленную функцию распределения  $\hat{f}$  можно всегда получить из точной функции распределения  $f$ , обратное же невозможно. Это означает, что процесс огрубления вводит необратимость.

Пусть в начальный момент времени мы располагаем полным описанием системы с помощью точной функции распределения.



Фиг. 2.2. Движение фазовой ячейки.

Форма ячейки меняется, но ее площадь остается неизменной. Средние плотности фазовых точек в различных ячейках в новом состоянии условно обозначены плотностью точек на схеме.

В последующий момент, когда мы производим новый эксперимент над системой, оказывается, что ввиду ограниченности времени наблюдения можно зафиксировать лишь огрубленное распределение. При этом энтропия, вычисленная по огрубленному распределению, обычно оказывается больше энтропии, заданной в начальный момент времени.

Может возникнуть вопрос: а возможна ли обратная последовательность описанных событий? Ответ будет отрицательным. Поскольку мы не можем произвести эксперимент в момент времени, являющийся прошедшим по отношению к начальному моменту времени, такая возможность исключается.

Отметим, что  $H$ -теорема, сформулированная на языке огрубленной функции распределения, отличается от  $H$ -теоремы, изложенной в § 3, поскольку теперь равновесному состоянию не обязательно должно соответствовать каноническое распределение. По этой причине  $H$ -теорема в форме Гиббса приобретает особое значение. Тем не менее доказанное здесь неравенство также представляет интерес, поскольку оно имеет, как будет видно позднее, некоторые другие приложения в статистической физике.

#### ЗАДАЧА

С помощью двух одинаково нормированных функций распределения

$$f(x) = 1, \quad \hat{f}(x) = 2(1-x), \quad 0 \leq x \leq 1$$

вычислить величины

$$H = \int_0^1 f \ln f dx$$

$$\bar{H} = \int_0^1 \hat{f} \ln \hat{f} dx,$$

$$\hat{H} = \int_0^1 f \ln \hat{f} dx$$

и результаты сравнить между собой.

#### § 6. Приближенная факторизация функции распределения

Рассмотрим полную функцию распределения  $f^{(N)}(x, y)$  системы из  $N$  частиц. Совокупность координат  $x$  и  $y$  фазового пространства задает полную конфигурацию системы. Для наших целей будем считать, что  $x$  представляет все переменные подсистемы  $n$  частиц из  $N$ , а  $y$  — все переменные оставшихся  $N - n$  частиц. Эти подсистемы описываются приведенными функциями распределения  $f^{(n)}(x)$  и  $f^{(N-n)}(y)$  соответственно. Приведенные функции распределения следующим образом выражаются через  $f^{(N)}(x, y)$ :

$$\int f^{(N)}(x, y) dy = f^{(n)}(x), \quad (6.1)$$

$$\int f^{(N)}(x, y) dx = f^{(N-n)}(y).$$

Для удобства введем нормировку на единицу

$$\int f^{(N)}(x, y) dx dy = 1, \quad (6.2)$$

и соответственно

$$\int f^{(n)}(x) dx = \int f^{(N-n)}(y) dy = 1. \quad (6.3)$$

Отметим, что наше подразделение переменных фазового пространства не носит специального характера. Хотя для подсистем введены различные обозначения  $x$  и  $y$ , оба набора переменных могут представлять физические величины одного типа, например координаты или импульсы.

Теперь, как это часто делается при исследовании систем многих тел, аппроксимируем полную функцию распределения

$f^{(N)}(x, y)$  произведением

$$f^{(n)}(x) f^{(N-n)}(y),$$

удовлетворяющим условию нормировки

$$\int f^{(n)}(x) f^{(N-n)}(y) dx dy = 1. \quad (6.4)$$

С помощью точной и приближенной функции распределения определим следующие  $H$ -функции:

$$H = \int f^{(N)}(x, y) \ln f^{(N)}(x, y) dx dy, \\ H_a = \int f^{(n)}(x) f^{(N-n)}(y) \ln [f^{(n)}(x) f^{(N-n)}(y)] dx dy. \quad (6.5)$$

Используя в  $H_a$  условия (6.4) и (6.3), находим

$$H_a = \int f^{(n)}(x) \ln f^{(n)}(x) dx + \int f^{(N-n)}(y) \ln f^{(N-n)}(y) dy = \\ = \int f^{(N)}(x, y) \ln [f^{(n)}(x) f^{(N-n)}(y)] dx dy. \quad (6.6)$$

Заметим, что как  $f^{(N)}(x, y)$ , так и  $f^{(n)}(x) f^{(N-n)}(y)$  положительны и удовлетворяют одинаковому условию нормировки типа (6.2). Следовательно, мы можем применить неравенство Гиббса (5.3). Очевидно, имеем

$$\Delta H = H - H_a = \\ = \int f^{(N)}(x, y) \ln f^{(N)}(x, y) dx dy - \\ - \int f^{(n)}(x) \ln f^{(n)}(x) dx - \int f^{(N-n)}(y) \ln f^{(N-n)}(y) dy = \\ = \int f^{(N)}(x, y) \ln f^{(N)}(x, y) dx dy - \\ - \int f^{(N)}(x, y) \ln [f^{(n)}(x) f^{(N-n)}(y)] dx dy, \quad (6.7)$$

и, следовательно,

$$H \geq H_a. \quad (6.8)$$

Итак, мы показали, что приближенная факторизация функции распределения, вообще говоря, приводит к уменьшению  $H$ -функции. Доказательство является строгим и совершенно общим в том смысле, что оно не зависит от конкретного характера разбиения на подсистемы. В действительности мы могли бы ввести сколько угодно приведенных функций распределения произвольного порядка. При любой аппроксимации истинной функции распределе-

ния произведением приведенных функций мы теряем часть информации о системе. Эта потеря информации проявляется в виде возрастания энтропии.

### § 7. Основное кинетическое уравнение и $H$ -теорема

Рассмотрим систему, вероятность  $i$ -го состояния которой в момент времени  $t$  равна  $P_i(t)$ . В последующий момент  $t + \Delta t$ , где  $\Delta t > 0$  мало, эта вероятность становится равной  $P_i(t + \Delta t)$ . Скорость изменения  $P_i$  со временем можно описать при довольно общих предположениях с помощью так называемого *основного кинетического уравнения* (master equation), или иначе, *уравнения Паули*.

В основе этого уравнения лежит следующее предположение:

$$P_i(t + \Delta t) = \sum_k A_{ik} P_k(t). \quad (7.1)$$

Коэффициенты  $A_{ik}$  представляют собой вероятности переходов. Эти вероятности нормированы следующим образом:

$$\sum_k P_k(t) = 1, \\ \sum_i A_{ik} = \sum_k A_{ki} = 1 \quad (7.2)$$

Используя эти соотношения, получаем

$$P_i(t + \Delta t) - P_i(t) = \sum_k A_{ik} P_k(t) - \left( \sum_k A_{ki} \right) P_i(t). \quad (7.3)$$

Введем вероятности переходов в единицу времени  $a_{ik}$ :

$$A_{ik} = (\Delta t) a_{ik}. \quad (7.4)$$

Тогда в пределе  $\Delta t \rightarrow 0$  уравнение (7.3) принимает вид

$$\frac{dP_i}{dt} = \sum_k (a_{ik} P_k - a_{ki} P_i). \quad (7.5)$$

Это уравнение называется *основным кинетическим уравнением*.

В силу предположения (7.1) основное кинетическое уравнение содержит необратимость. Мы можем убедиться в этом, записав уравнение, обратное по отношению к (7.1):

$$P_k(t) = \sum_i (A^{-1})_{ki} P_i(t + \Delta t) \quad (7.6)$$

где коэффициенты  $(A^{-1})_{ki}$  уже не имеют смысла вероятностей переходов. Это следует из условия совместности уравнений (7.6) и (7.1):

$$\sum_k A_{ik} (A^{-1})_{kj} = \delta_{ij}. \quad (7.7)$$

Так как  $1 \geq A_{ik} \geq 0$ , коэффициенты  $(A^{-1})_{kj}$  не могут быть все положительными или меньшими единицы. Таким образом, если коэффициенты  $(A^{-1})_{kj}$  существуют, они не имеют смысла вероятности перехода. Отсюда мы убеждаемся, что основное кинетическое уравнение содержит необратимость.

Исходя из этого свойства основного кинетического уравнения, можно показать, что  $H$ -функция, которая может быть выражена через вероятности  $P_i(t)$ ,

$$H = \sum_i P_i(t) \ln P_i(t), \quad (7.8)$$

убывает во времени. Действительно, с учетом (7.3) и (7.2) имеем

$$\Delta H = \sum_i \Delta P_i \ln P_i(t) = \quad (7.9)$$

$$= \sum_i \left\{ \sum_k [A_{ik} P_k(t) - A_{ki} P_i(t)] \right\} \ln P_i(t),$$

$$= \sum_i \sum_k A_{ik} P_k(t) \ln P_i(t) - \sum_i P_i(t) \ln P_i(t). \quad (7.10)$$

Теперь докажем математическую лемму, которая аналогична неравенству Гиббса (5.3).

**ЛЕММА.** Для двух величин (вероятностей), удовлетворяющих условиям

$$\begin{aligned} 1 &\geq P \geq 0, \\ 1 &\geq Q \geq 0, \end{aligned} \quad (7.11)$$

имеет место следующее неравенство:

$$F(P, Q) \equiv P \ln P - P \ln Q - P + Q \geq 0. \quad (7.12)$$

**Доказательство.** Поскольку

$$F(P, P) = 0$$

$$\left( \frac{\partial F}{\partial P} \right)_Q = \ln \left( \frac{P}{Q} \right) \begin{cases} > 0 & \text{при } P > Q, \\ < 0 & \text{при } P < Q, \end{cases} \quad (7.13)$$

то  $F(P, Q)$  как функция  $P$  при фиксированном  $Q$  всегда положительна или равна нулю. Последнее имеет место, если  $P = Q$ .

Применяя теперь неравенство (7.12), в котором положим  $P = P_k$  и  $Q = P_i$ , получаем из (7.10)

$$\Delta H \leq \sum_i \sum_k A_{ik} [P_k \ln P_k - P_k + P_i] - \sum_i P_i \ln P_i.$$

Наконец, используя условия нормировки для  $P_i$  и  $A_{ik}$ , находим, что правая часть последнего неравенства равна нулю. Так как  $\Delta H$  соответствует изменению  $H$  за время  $\Delta t > 0$ , в пределе  $\Delta t \rightarrow 0$  при-

ходим к следующему результату:

$$\frac{dH}{dt} \leq 0. \quad (7.14)$$

Таким образом, если изменение вероятностей  $P_i$  во времени описывается основным кинетическим уравнением, то  $H$ -функция убывает со временем, пока не будет достигнуто условие равновесия

$$a_{ik} P_k = a_{ki} P_i. \quad (7.15)$$

Условие (7.15) есть условие детального баланса для основного кинетического уравнения. Отношение

$$K_{ik} = \frac{a_{ik}}{a_{ki}} = \frac{P_i}{P_k} \quad (7.16)$$

определяет константу равновесия.

**ЗАДАЧА**

Полагая в уравнении (7.16)

$$K = e^{-\varepsilon/kT}$$

и считая, что в состоянии с энергией  $\varepsilon$  находится  $n_i$  молекул, показать, что удельная теплоемкость, приходящаяся на одну молекулу, определяется выражением

$$c = \frac{\varepsilon^2}{kT^2} \frac{e^{-\varepsilon/kT}}{(1 - e^{-\varepsilon/kT})^2}.$$

В заключение отметим, что для случая непрерывных переменных можно доказать неположительность  $\Delta H$  несколько более простым путем. Пусть две (положительные) функции распределения  $f(x)$  и  $g(y)$  связаны между собой вероятностью перехода  $K(y, x)$ :

$$g(y) = \int K(y, x) f(x) dx. \quad (7.17)$$

Вероятность перехода нормирована на единицу и предполагается неотрицательной:

$$\int K(y, x) dx = \int K(y, x) dy = 1, \quad (7.18)$$

$$K(y, x) \geq 0. \quad (7.19)$$

Условие нормировки (7.18) обеспечивает такую же нормировку  $g(y)$  [предполагается, что функция  $f(x)$  нормирована на единицу]:

$$\int g(y) dy = 1. \quad (7.20)$$

Тогда получаем неравенство

$$\int g(y) \ln g(y) dy \leq \int f(x) \ln f(x) dx, \quad (7.21)$$

так как

$$\int g(y) \ln g(y) dy = \int \int K(y, x) f(x) dx \ln g(y) dy,$$

$$\int f(x) \ln f(x) dx = \int K(y, x) dy \int f(x) \ln f(x) dx$$

и так как разность правых частей этих равенств

$$\int \int K(y, x) [f(x) \ln f(x) - f(x) \ln g(y)] dx dy \quad (7.22)$$

не может быть отрицательной. В этом можно убедиться, приводя подынтегральное выражение (7.22) к виду

$$\int \int K(y, x) g(y) \left[ \frac{f(x)}{g(y)} \ln \frac{f(x)}{g(y)} - \frac{f(x)}{g(y)} + 1 \right] dx dy$$

и учитывая (7.19). Здесь  $g(y) > 0$ , а множитель квадратных скобок неотрицателен в силу неравенства Гиббса.

Отметим, что в приведенном доказательстве отсутствует зависимость от времени. Однако, вводя основное кинетическое уравнение или процедуру огрубления, мы можем рассмотреть временную зависимость энтропии [8].

### ЗАДАЧИ

1. Определить объем фазового пространства, занимаемый гармоническим осциллятором, энергия которого меньше  $E$ .

2. Движение частицы можно изобразить в шестимерном фазовом пространстве  $(x, y, z, p_x, p_y, p_z)$ . Малые смещения координат в этом пространстве можно описать шестью независимыми вариациями  $\delta_1, \delta_2, \dots, \delta_6$ .

Учитывая, что

$$\frac{d(\delta r)}{dt} = \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial p \partial r} \cdot \delta r + \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial p \partial p} \cdot \delta p,$$

$$\frac{d(\delta p)}{dt} = -\frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial r \partial r} \cdot \delta r - \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial r \partial p} \cdot \delta p,$$

показать, что элемент объема

$$V = \begin{vmatrix} \delta_1 x & \delta_1 y & \delta_1 z & \delta_1 p_x & \delta_1 p_y & \delta_1 p_z \\ \delta_2 x & \delta_2 y & \delta_2 z & \delta_2 p_x & \delta_2 p_y & \delta_2 p_z \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \delta_6 x & \delta_6 y & \delta_6 z & \delta_6 p_x & \delta_6 p_y & \delta_6 p_z \end{vmatrix}$$

соответствующий перемещениям, не меняется, если движение частицы подчиняется уравнениям (1.1).

3. Исходя из тождества

$$\frac{d}{dt} (\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}) = \frac{d\mathbf{p}}{dt} \cdot \mathbf{r} + \mathbf{p} \cdot \frac{d\mathbf{r}}{dt} = \mathbf{p} \cdot \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}} - \mathbf{r} \cdot \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{r}}$$

и предполагая, что  $\mathbf{p}$  и  $\mathbf{r}$  ограничены, показать, что

$$\left\langle \mathbf{p} \cdot \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}} \right\rangle = \left\langle \mathbf{r} \cdot \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{r}} \right\rangle,$$

где  $\langle \dots \rangle$  обозначает среднее по времени:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t \dots dt = \langle \dots \rangle.$$

4. Функция распределения для электрического диполя с дипольным моментом  $\mu$  в однородном электрическом поле напряженности  $E$  может быть записана в виде

$$f(x) = e^{a+bx},$$

где  $x = \cos \theta$  и  $b = \mu E / kT$ . Определить постоянную  $a$  из условия нормировки для  $f(x)$ , если норма  $f(x)$  в области  $-1 \leq x \leq 1$  равна 2. Найти зависимость  $H$ -функции от  $b$  и установить знак  $H$ -функции.

5. Пусть  $\sigma$  — спиновая переменная, принимающая значения 1 или  $-1$ ,  $h$  — магнитное поле. Тогда каноническая функция распределения для спина определяется выражением

$$f(\sigma) = \frac{e^{\sigma h}}{\text{ch } h}.$$

Показать, что  $H$ -функция имеет вид

$$H(h) = 2(h \operatorname{th} h - \ln \operatorname{ch} h).$$

Найти знак  $H$  в зависимости от  $h$ .

6. Потенциал взаимодействия двух диполей, находящихся на расстоянии  $r$ , определяется по формуле

$$\phi = -\frac{\mu \mu'}{r^3} [2 \cos \theta \cos \theta' - \sin \theta \sin \theta' \cos(\varphi - \varphi')].$$

Функцию распределения для таких диполей можно приближенно записать в виде

$$f(\omega, \omega') = A \exp \left\{ \frac{\beta \mu \mu'}{r^3} [2 \cos \theta \cos \theta' - \sin \theta \sin \theta' \cos(\varphi - \varphi')] \right\},$$

где  $\omega$  и  $\omega'$  — телесные углы, задающие ориентацию диполей. Предполагая, что значение  $\epsilon_0 (= \beta \mu \mu' / r^3)$  мало, определить  $A$  и вычислить  $H$  в линейном по  $\epsilon_0$  приближении.

### ОСНОВНАЯ ЛИТЕРАТУРА

Gibbs J. W., Elementary Principles in Statistical Mechanics, New Haven, 1902. (Имеется перевод: Дж. Гиббс, Основные принципы статистической механики, М., 1946.)

Хинчин А. Я., Математические основы статистической механики, М., 1943.

Uhlenbeck G. E., Ford G. W., Lectures in Statistical Mechanics, Rhode Island, 1963. (Имеется перевод: Дж. Уленбек, Дж. Форд, Лекции по статистической механике, изд-во «Мир», 1965.)

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Neumann J. von, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 18, 70, 263 (1932).
2. Birkhoff G. D., Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 17, 656 (1931).
3. Hopf E., Ergoden Theorie, Berlin, 1937. [Имеется перевод: УМН, 4, вып. I, 113 (1949).]
4. Farquhar I. E., Ergodic Theory in Statistical Mechanics, New York, 1964.
5. Sinai G., в книге Statistical Mechanics, ed. Thor Bak, New York, 1967.
6. Isihara A., Wu T., Nuovo Cimento, 57B, 83 (1968).
7. Isihara A., Journ. Phys. A (Proc. Phys. Soc.), 2, 539 (1968).
8. Ehrenfest T., Ehrenfest P., Sitzungsber. kais. Akad. Wissenschaft., Mathem.—naturw. Kl., 115, abt. IIa, 89 (1906).
- 9\* Леонтович М. А., Статистическая физика, М., 1944.
- 10\* Халмош П., Лекции по эргодической теории, М., 1959.
- 11\* Кац М., Вероятность и смежные вопросы физики, изд-во «Мир», 1965.
- 12\* Зубарев Д. Н., Неравновесная статистическая термодинамика, М., 1971.

## Глава 3

## СТАТИСТИЧЕСКИЕ СУММЫ

В этой главе будут рассмотрены важнейшие методы статистической механики. Будет показано, как изложенные в предыдущих главах принципы применяются к равновесным системам. Прежде всего мы найдем вероятность, с которой равновесная система пребывает в состоянии с данной энергией. Затем будет показано, что нормировка этой вероятности является функцией макроскопических переменных, играющей основную роль при нахождении термодинамических функций. При изложении мы будем опираться на рассмотрение идеального газа, которое послужит нам путеводной нитью благодаря своей простоте и непосредственной связи с понятием абсолютной температуры. В конце главы приведятся два других простых примера, касающихся упругих свойств резины и дефектов решетки.

Важнейшая цель настоящей главы — научить читателя составлять и использовать статистические суммы, а также эффективно применять вариационный метод для нахождения функций распределения вероятностей.

## § 1. Статистика Больцмана

В предыдущей главе было показано, что макроскопические свойства системы можно определить с помощью заданной в фазовом пространстве функции распределения. Однако состояние квантовой системы нельзя изобразить точкой фазового пространства, так как нельзя задать одновременно координаты и импульсы частицы (принцип неопределенности). Обсуждаемый ниже метод, как будет показано, пригоден и для квантовых систем, несмотря на то, что он был разработан Больцманом и Гиббсом задолго до создания квантовой механики.

Рассмотрим систему тождественных частиц с дискретным энергетическим спектром. В случае непрерывного энергетического спектра мы разобьем этот спектр на малые ячейки и каждую ячейку отождествим с дискретным уровнем. Нас интересует вопрос: какова вероятность того, что частица системы находится на определенном энергетическом уровне?

Предположим, что число частиц  $N$  очень велико. Пусть  $n_i$  — число частиц, находящихся в  $i$ -м состоянии, которому соответ-

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Neumann J. von, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 18, 70, 263 (1932).
2. Birkhoff G. D., Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 17, 656 (1931).
3. Hopf E., Ergoden Theorie, Berlin, 1937. [Имеется перевод: УМН, 4, вып. I, 113 (1949).]
4. Farquhar I. E., Ergodic Theory in Statistical Mechanics, New York, 1964.
5. Sinai G., в книге Statistical Mechanics, ed. Thor Bak, New York, 1967.
6. Isihara A., Wu T., Nuovo Cimento, 57B, 83 (1968).
7. Isihara A., Journ. Phys. A (Proc. Phys. Soc.), 2, 539 (1968).
8. Ehrenfest T., Ehrenfest P., Sitzungsber. kais. Akad. Wissenschaft., Mathem.—naturw. Kl., 115, abt. IIa, 89 (1906).
- 9\* Леонтович М. А., Статистическая физика, М., 1944.
- 10\* Халмош П., Лекции по эргодической теории, М., 1959.
- 11\* Кац М., Вероятность и смежные вопросы физики, изд-во «Мир», 1965.
- 12\* Зубарев Д. Н., Неравновесная статистическая термодинамика, М., 1971.

## Глава 3

## СТАТИСТИЧЕСКИЕ СУММЫ

В этой главе будут рассмотрены важнейшие методы статистической механики. Будет показано, как изложенные в предыдущих главах принципы применяются к равновесным системам. Прежде всего мы найдем вероятность, с которой равновесная система пребывает в состоянии с данной энергией. Затем будет показано, что нормировка этой вероятности является функцией макроскопических переменных, играющей основную роль при нахождении термодинамических функций. При изложении мы будем опираться на рассмотрение идеального газа, которое послужит нам путеводной нитью благодаря своей простоте и непосредственной связи с понятием абсолютной температуры. В конце главы приведутся два других простых примера, касающихся упругих свойств резины и дефектов решетки.

Важнейшая цель настоящей главы — научить читателя составлять и использовать статистические суммы, а также эффективно применять вариационный метод для нахождения функций распределения вероятностей.

## § 1. Статистика Больцмана

В предыдущей главе было показано, что макроскопические свойства системы можно определить с помощью заданной в фазовом пространстве функции распределения. Однако состояние квантовой системы нельзя изобразить точкой фазового пространства, так как нельзя задать одновременно координаты и импульсы частицы (принцип неопределенности). Обсуждаемый ниже метод, как будет показано, пригоден и для квантовых систем, несмотря на то, что он был разработан Больцманом и Гиббсом задолго до создания квантовой механики.

Рассмотрим систему тождественных частиц с дискретным энергетическим спектром. В случае непрерывного энергетического спектра мы разобьем этот спектр на малые ячейки и каждую ячейку отождествим с дискретным уровнем. Нас интересует вопрос: какова вероятность того, что частица системы находится на определенном энергетическом уровне?

Предположим, что число частиц  $N$  очень велико. Пусть  $n_i$  — число частиц, находящихся в  $i$ -м состоянии, которому соответ-



ствуется энергия  $\varepsilon_i$ . Тогда

$$N = \sum_i n_i, \quad (1.1)$$

где суммирование ведется по всем различным состояниям. Если данной энергии соответствует много состояний, то суммирование распространяется на все эти состояния. В следующих параграфах будет показано, как выполнить такое суммирование и в первую очередь как это сделать для непрерывного энергетического спектра.

Система чисел  $n_i$  задает распределение частиц по энергетическим уровням, а полный ансамбль описывается этим распределением. Отношение  $n_i/N$  есть вероятность того, что данная частица имеет энергию  $\varepsilon_i$ , ибо все частицы тождественны.

Чтобы определить значение  $n_i$  для системы, находящейся в равновесии, предположим, что средняя энергия  $\langle \varepsilon \rangle$  существует и вычисляется по формуле

$$\sum_i n_i \varepsilon_i = N \langle \varepsilon \rangle. \quad (1.2)$$

Кроме того, мы предполагаем следующее:

1) На  $n_i$  не наложено никаких ограничений [кроме соотношений (1.1) и (1.2)].

2) Перестановка частиц, находящихся на различных энергетических уровнях, приводит к различным конфигурациям системы, перестановка же частиц, находящихся на одном и том же энергетическом уровне, не дает новых конфигураций.

При этих предположениях число различных конфигураций системы из  $N$  частиц для данного набора чисел  $n_i$  пропорционально величине

$$W = \frac{N!}{\prod_i n_i!}. \quad (1.3)$$

Величина  $W$  есть число способов распределения  $N$  частиц по энергетическим уровням. Если справедливо соотношение (1.3), то мы говорим, что исходная система подчиняется статистике Больцмана.

Набор чисел  $n_i$ , при котором число  $W$  максимально, встречается наиболее часто и соответствует наиболее вероятному распределению. Чтобы найти это распределение, воспользуемся следующей математической формулой.

Формула Стирлинга (в приближении низшего порядка). Для больших целых чисел  $n$  справедлива следующая приближенная формула:

$$\ln n! = n (\ln n) - n \quad (1.4)$$

Дадим простое доказательство<sup>1)</sup>.

$$\begin{aligned} \ln n! &= \sum_{x=1}^n \ln x \sim \int_1^n \ln x dx = \\ &= [x (\ln x) - x] \Big|_1^n \approx n (\ln n) - n. \end{aligned}$$

Применяя формулу Стирлинга к соотношению (1.3), получаем

$$\ln W = N (\ln N) - N - \sum_i [n_i (\ln n_i) - n_i]. \quad (1.5)$$

Найдем вариацию  $\ln W$  по  $n_i$  при дополнительных условиях (1.1) и (1.2) или, что эквивалентно, при условиях:

$$\sum \delta n_i = 0, \quad (1.6)$$

$$\sum (\delta n_i) \varepsilon_i = 0. \quad (1.7)$$

<sup>1)</sup> Формула Стирлинга выводится следующим образом:

$$\begin{aligned} N! &= \int_0^{\infty} e^{-t} t^N dt = \\ &= N^{N+1} e^{-N} \int_{-1}^{\infty} e^{-u} (1+u)^N du = \quad \{\text{замена } t = N(1+u)\} \\ &= N^{N+1} e^{-N} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-Nv^2/2} \frac{du}{dv} dv \approx \quad \{\text{замена } (1+u) e^{-u} = e^{-v^2/2}\} \\ &\approx (2\pi)^{1/2} N^{N+1/2} e^{-N} \left( \frac{du}{dv} \right)_0 = \\ &= (2\pi N)^{1/2} \left( \frac{N}{e} \right)^N. \end{aligned}$$

$$\ln N! = N (\ln N - 1) + \frac{1}{2} \ln (2\pi N) \quad (*)$$

Численные значения  $\ln N!$  приводятся в нижеследующей таблице. Как видно из таблицы, даже для относительно малых  $N$  приближенные формулы (1.4) и (\*) являются довольно хорошими.

Приближенные значения, найденные по формуле Стирлинга

$N$	$\ln N!$	$N (\ln N) - N$	$(N + \frac{1}{2}) \ln N - N + \frac{1}{2} \ln 2\pi$
5	4,8	3,0	4,8
10	15,1	13,0	15,1
20	42,3	39,9	42,3

Умножая соотношения (1.6) и (1.7) на лагранжевы множители  $A$  и  $-\beta$  соответственно и складывая результаты с  $\delta(\ln W)$ , находим

$$\sum_i \delta n_i (\ln n_i - A + \beta \varepsilon_i) = 0. \quad (1.8)$$

Так как вариации  $\delta n_i$  произвольны, члены в скобках должны обращаться в нуль. Отсюда имеем

$$n_i = N \frac{e^{-\beta \varepsilon_i}}{Z}, \quad (1.9)$$

где  $Z$  — постоянная, связанная с  $A$ . Ее можно определить из условия нормировки (1.1), которое дает

$$Z = \sum_i e^{-\beta \varepsilon_i}. \quad (1.10)$$

Следовательно,  $Z$  есть сумма *больцмановских множителей*  $e^{-\beta \varepsilon_i}$  по всем состояниям.

Если  $\varepsilon_i$  есть кинетическая энергия частицы газа, то выражение для  $n_i$  представляет собой максвелловскую функцию распределения, поскольку условие (1.2) в случае идеального газа дает  $\beta = 1/kT$ . Отметим, что выражение (1.9) можно применять и в тех случаях, когда  $\varepsilon_i$  содержит потенциальную энергию частицы во внешних полях.

Важно иметь в виду, что соотношение (1.5) по существу сводится к соотношению <sup>1)</sup>

$$\ln W = - \sum_i n_i \ln n_i. \quad (1.11)$$

Сравнивая (1.11) с выражениями (2.3.1) и (2.3.10), мы можем заключить, что умножение соотношения (1.11) на постоянную Больцмана  $k$  дает энтропию (с точностью до постоянного слагаемого)

$$S = k \ln W \quad (1.12)$$

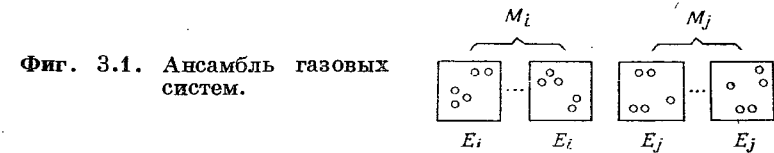
Следовательно, число  $n_i$ , найденное вариационным методом, отвечает максимальной значению энтропии. Соотношение (1.12) называется *формулой Больцмана*.

## § 2. Статистическая сумма

Нормировочная константа  $Z$ , определяемая соотношением (1.10), называется *статистической суммой* (partition function) или *суммой по состояниям*. Первое слово английского названия связано с разделением (partition) ансамбля на множества систем,

<sup>1)</sup> Опущенный в (1.11) член  $N \ln N$  соответствует умножению на нормировочный множитель  $1/N!$  (см. § 3 настоящей главы). — Прим. перев.

соответствующих различным энергетическим уровням, а второе слово просто отражает суммирование по  $i$ . Действительно, статистическая сумма получается путем суммирования больцмановских множителей по всем состояниям. Для систем с непрерывным спектром энергии суммирование заменяется интегрированием по фазовому пространству. Подчеркнем, что статистическая сумма  $Z$  представляет собой результат суммирования по всем микроскопическим состояниям и поэтому не является функцией лишь одного



из этих состояний. Как мы вскоре увидим,  $Z$  есть функция макроскопических переменных, например объема и температуры. С помощью  $Z$  мы связываем макроскопические величины с микроскопическими состояниями.

Описанный в предыдущем параграфе метод можно применить к реальной системе, например к газу взаимодействующих частиц. Рассмотрим *ансамбль* тождественных газовых систем, составленных из одинакового числа частиц. На фиг. 3.1 каждая из таких систем ансамбля изображена в виде ящика. Имеется  $M_i$  ящиков (систем) в состоянии с энергией  $E_i$ ,  $M_j$  ящиков в состоянии  $E_j$  и т. д. Поскольку взаимодействие между ящиками отсутствует, мы можем применить метод предыдущего параграфа и показать, что вероятность обнаружить данную систему (газ) в состоянии с энергией  $E_i$  равна

$$P_i = \frac{e^{-\beta E_i}}{Z}. \quad (2.1)$$

Если  $M$  — полное число ящиков, имеем

$$M_i = P_i M. \quad (2.2)$$

Нормировочная постоянная  $Z$  есть статистическая сумма системы

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i}. \quad (2.3)$$

Распределение (2.1) идентично каноническому распределению (2.3.4). Статистическая сумма зависит от  $\beta = 1/kT$  и полного числа частиц системы. Если энергия  $E_i$  зависит от внешних сил, то и статистическая сумма  $Z$  зависит от них. Кроме того,  $Z$  может зависеть от объема  $V$  системы, так как состояния системы  $i$ , вообще говоря, определяются полным объемом.

Ансамбль тождественных систем, находящихся в равновесии с термостатом и имеющих вышеприведенное распределение вероятностей, получил название *канонического ансамбля*. Рассматривая такой ансамбль, Гиббс пришел к формуле (2.1) для функции распределения  $P_i$ . Поэтому данный метод получения функции распределения для канонического ансамбля называют *методом ансамблей Гиббса*.

С помощью выражения для  $P_i$  можно вычислить *среднее по каноническому ансамблю*. Например, для средней энергии имеем

$$U = \sum_i \frac{E_i e^{-\beta E_i}}{Z}. \quad (2.4)$$

При интерпретации этой средней энергии следует соблюдать осторожность. Если в  $E_i$  входит энергия движения газа в целом, то  $U$  не является внутренней энергией. Предполагая, что движение центра масс отсутствует, можно принять (2.4) за статистическое определение внутренней энергии.

Связь статистических средних с термодинамическими функциями можно установить следующим образом. Заметим, что выражение (2.4) можно получить дифференцированием  $\ln Z$  по  $-\beta$ . Вспоминая, что  $Z$  есть функция температуры и полного объема  $V$ , вычисляем полный дифференциал от  $kT \ln Z$ :

$$-d(kT \ln Z) = -kT \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial T} + \frac{1}{T} \ln Z \right) dT - \frac{\partial(kT \ln Z)}{\partial V} dV. \quad (2.5)$$

С другой стороны, согласно второму закону термодинамики, имеем

$$dU = TdS - pdV, \quad (2.6)$$

где  $U$  — внутренняя энергия,  $S$  — энтропия,  $p$  — давление. Отсюда и в силу определения свободной энергии Гельмгольца

$$F = U - TS \quad (2.7)$$

находим

$$dF = -SdT - pdV, \quad (2.8)$$

$$dF = -\frac{U-F}{T} dT - pdV. \quad (2.9)$$

Заметим, что статистическая средняя энергия (2.4) выражается через  $\ln Z$  следующим образом:

$$U = - \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_V = \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V kT^2. \quad (2.10)$$

Если  $U$  считать термодинамической внутренней энергией, то соотношения (2.5) и (2.9) становятся тождественными. Следова-

тельно, между их коэффициентами существует следующая связь:

$$F = -kT \ln Z. \quad (2.11)$$

$$p = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T, \quad (2.12)$$

$$p = kT \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T. \quad (2.13)$$

Эти соотношения между статистическими средними и термодинамическими величинами согласуются с аналогичными соотношениями, выведенными в гл. 2. Проведенное обоснование этих соотношений, возможно, не слишком убедительно, но оно базируется отчасти на статистических определениях, отчасти на свойствах термодинамических функций. В дальнейшем нам станет более ясен смысл данных соотношений.

#### задачи

1. Применяя формулу (2.4) к идеальному газу, показать, что величина  $\beta$  обратно пропорциональна  $T$ .
2. Вывести следующие формулы:

$$U = -T^2 \left[ \frac{\partial(F/T)}{\partial T} \right]_V. \quad (2.14)$$

$$C_V = - \frac{\partial}{\partial T} \left[ T^2 \frac{\partial(F/T)}{\partial T} \right]_V. \quad (2.15)$$

3. Используя соотношения (2.3) и (2.13), найти уравнение состояния идеального газа.
4. Получить уравнение состояния и выражение для удельной теплоемкости смеси идеальных газов.

### § 3. Парадокс Гиббса

В предыдущем параграфе статистическая сумма была записана в предположении, что энергетические уровни дискретны. Для классических систем с непрерывным спектром энергии статистическую сумму можно получить, рассматривая соответствующий предел. Например, если гамильтониан классической системы  $\mathcal{H}(p, r)$  представляет собой известную функцию  $p$  и  $r$ , то суммирование величин  $\exp(-\beta E_i)$  по состояниям можно заменить интегрированием функции  $\exp(-\beta \mathcal{H})$  по фазовому пространству  $(p, r)$ . Во многих случаях гамильтониан состоит из кинетической и потенциальной энергий, причем последняя является суммой потенциалов взаимодействия двух молекул:

$$\mathcal{H} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i < j} \phi(r_{ij}). \quad (3.1)$$

Здесь  $r_{ij}$  — расстояние между молекулами. Статистическую сумму (2.3) можно найти из соотношения

$$Z = A \int e^{-\beta \mathcal{H}} dp^N dr^N, \quad (3.2)$$

где  $A$  — коэффициент пропорциональности, который вводится для того, чтобы статистическая сумма была безразмерной, как и в определении (2.3). Далее мы обсудим, как найти  $A$ .

Статистическая сумма играет важную роль в вычислении термодинамических функций. Так как свободная энергия Гельмгольца, согласно соотношению (2.11), пропорциональна логарифму статистической суммы, то для вычисления производных от свободной энергии константу  $A$  знать не нужно. Необходимость определения  $A$  возникает, однако, если речь идет о самой свободной энергии или энтропии. Для нахождения величины  $A$  рассмотрим идеальный газ. Статистическая сумма в этом случае имеет вид

$$Z_0 = A \left[ \int \exp\left(-\frac{\beta p^2}{2m}\right) dx dp \right]^N = A (2\pi mkT)^{3N/2} V. \quad (3.3)$$

Отсюда находим выражения для свободной и внутренней энергий и энтропии

$$\begin{aligned} F_0 &= -NkT \ln [(2\pi mkT)^{3/2} V] - kT \ln A, \\ U_0 &= \frac{3}{2} NkT, \\ S_0 &= Nk \left\{ \frac{3}{2} + \ln [(2\pi mkT)^{3/2} V] \right\} + k \ln A, \end{aligned} \quad (3.4)$$

где индекс нуль означает, что величины относятся к идеальному газу.

Теперь рассмотрим две одинаковые системы, представляющие собой равные объемы  $V$  идеального газа с одним и тем же числом частиц  $N$  при одинаковой температуре  $T$ . Если мы соединим эти две системы, убрав диафрагму между ними, то получим в силу (3.4) удвоенную свободную энергию (или энтропию). С другой стороны, если с самого начала в объеме  $2V$  имеется  $2N$  молекул, то соответствующую свободную энергию (или энтропию) получаем, заменяя  $N$  на  $2N$  и  $V$  на  $2V$  в формуле (3.4). Таким образом, эти две процедуры дают два выражения:

$$F_0 = -2NkT \ln [(2\pi mkT)^{3/2} V] - 2kT \ln A, \quad (3.5')$$

$$F_0 = -2NkT \ln [(2\pi mkT)^{3/2} 2V] - kT \ln A, \quad (3.5'')$$

которые противоречат друг другу. Это противоречие называется *парадоксом Гиббса*. Гиббс разрешил этот парадокс, проявив при этом поразительную интуицию. Он предположил, что перестановки одинаковых молекул не приводят к новым конфигурациям и, сле-

довательно, статистическая сумма должна содержать множитель

$$A \sim \frac{1}{N!}. \quad (3.6)$$

Читатель может убедиться, что такая интерпретация этого множителя делает тождественными выражения (3.5') и (3.5'') и парадокс Гиббса устраняется [при этом в (3.5')  $A \sim 1/N!$ , а в (3.5'')  $A \sim 1/(2N)!]$ . Важно заметить, что соображения, выдвинутые Гиббсом, соответствуют квантовомеханическим представлениям о неразличимости одинаковых частиц.

В этой связи обсудим и другой обусловленный квантовыми эффектами множитель, содержащийся в  $A$ . До сих пор наши рассуждения основывались на классической механике и состоянии обсуждаемой системы изображались фазовыми точками. Однако в квантовой механике действует принцип неопределенности Гейзенберга:

$$dpdr > h^3. \quad (3.7)$$

Поэтому  $h^3$  есть наименьший фазовый объем, приходящийся на одну частицу. С учетом этого введем единицу объема фазового пространства системы из  $N$  частиц, равную  $h^{3N}$ , и напишем выражение для классической статистической суммы в виде

$$Z_N = \frac{1}{h^{3N} N!} \int e^{-\beta \mathcal{H}} dp^N dr^N. \quad (3.8)$$

Это выражение безразмерно, к чему мы и стремились.

Выражения для свободной и внутренней энергий и энтропии идеального газа вытекают из формул (3.8):

$$\begin{aligned} F_0 &= -NkT \ln \left[ \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} v \right], \\ U_0 &= \frac{3}{2} NkT, \\ S_0 &= Nk \left\{ \frac{3}{2} + \ln \left[ \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} v \right] \right\}. \end{aligned} \quad (3.9)$$

Эти величины пропорциональны полному числу частиц  $N$ , т. е. являются *экстенсивными переменными*.

В силу принципа неопределенности мы не можем различать фазовые точки внутри элементарного объема  $h^{3N}$ , поэтому приписываем им одинаковую вероятность. Это пример *априорного предположения о вероятности* в статистической механике. Мы можем связать с данной фазовой точкой малый элемент объема  $h^{3N}$  и рассматривать движение этого объема. Траектория этого движения в конце концов целиком покроет энергетическую поверхность. Тогда временное среднее на траектории можно заменить средним по фазовому пространству (эргодичность).

## § 4. Большой канонический ансамбль

Рассмотренный в § 2 канонический ансамбль можно обобщить и на случай систем с переменным числом частиц. Рассмотрим совокупность  $M$  подобных систем, из которых  $a_N^k$  содержат  $N$  частиц и находятся в состоянии с энергией  $E_N^k$ . Множество чисел  $a_N^k$  характеризует распределение этих систем по различным энергиям и числам частиц. Для данного множества  $a_N^k$  ансамбль принимает различные конфигурации, полное число которых определяется формулой

$$W = \frac{M!}{\prod_{N,k} a_N^k!}. \quad (4.1)$$

Величина  $W$  является статистическим весом ансамбля с распределением, заданным числами  $a_N^k$ . Чем больше этот вес, тем чаще будет появляться такое распределение.

Найдем распределение, реализующее максимум  $W$ . Чтобы однозначно задать это распределение, введем следующие условия: полное число систем, полное число частиц и полная энергия ансамбля должны быть фиксированными, а именно

$$\begin{aligned} \sum_{N,k} a_N^k &= M, \\ \sum_{N,k} N a_N^k &= N_0, \\ \sum_{N,k} E_N^k a_N^k &= E_0. \end{aligned} \quad (4.2)$$

Как и в § 1, это распределение можно считать наиболее вероятным и соответствующим равновесию.

Прибавляя к  $\ln W$  соотношения (4.2), умноженные на лагранжеры множители  $\nu$ ,  $\zeta$  и  $\beta$  соответственно, и варьируя полученную сумму по  $a_N^k$ , находим

$$\sum_{N,k} [\ln a_N^k + \nu + N\zeta + \beta E_N^k] \delta a_N^k = 0. \quad (4.3)$$

В силу произвольности  $\delta a_N^k$  члены в скобках должны обращаться в нуль и, следовательно,

$$a_N^k = \exp(-\nu - \zeta N) \exp(-\beta E_N^k) = \frac{M}{\Xi} \lambda^N \exp(-\beta E_N^k). \quad (4.4)$$

Выражение (4.4) дает наиболее вероятное распределение. Здесь параметр  $\beta$ , общий для всех систем, можно, как и в гл. 2, отождествить с величиной  $1/kT$ ;  $\lambda = e^{-\zeta}$ ;

$$\Xi = \sum_{N,k} \lambda^N \exp(-\beta E_N^k) = \sum_N \lambda^N Z_N. \quad (4.5)$$

Вероятность того, что система, состоящая из  $N$  частиц, находится на энергетическом уровне  $E_N^k$ , равна  $a_N^k/M$ . Эта вероятность в силу (4.4) имеет вид

$$P_N^k = \frac{\lambda^N \exp(-\beta E_N^k)}{\Xi}. \quad (4.6)$$

При фиксированном  $N$  вероятность  $P_N^k$  имеет форму канонического распределения, причем  $\lambda^N$  есть вес состояний с  $N$  частицами. Совокупность систем, вероятность которых определяется формулой (4.6), образует *большой канонический ансамбль*, а величина  $\Xi$  называется *большой статистической суммой*. Последняя весьма полезна при исследовании систем многих тел, число частиц в которых испытывает флуктуации.

Суммируя  $P_N^k$  по всем состояниям  $k$ , получаем

$$P_N = \frac{\lambda^N Z_N}{\Xi}. \quad (4.7)$$

Последующее суммирование по  $N$  дает

$$\sum_N P_N = 1. \quad (4.8)$$

Каждое слагаемое  $P_N$  в этой сумме положительно и представляет собой вероятность появления в большом каноническом ансамбле системы из  $N$  частиц.

Найдем полный дифференциал от логарифма выражения (4.5)

$$\begin{aligned} d(\ln \Xi) &= \sum_N N P_N d(\ln \lambda) + \sum_{N,k} (-E_N^k) P_N^k d\beta - \beta \sum_{N,k} P_N^k dE_N^k = \\ &= \langle N \rangle d(\ln \lambda) - U d\beta + \beta p dV. \end{aligned} \quad (4.9)$$

Здесь средние по большому каноническому ансамблю отождествлены со средним числом частиц в системе, внутренней энергией и давлением:

$$\begin{aligned} \langle N \rangle &= \sum_N N P_N, \\ U &= \sum_{N,k} E_N^k P_N^k, \\ p &= - \sum_{N,k} \frac{\partial E_N^k}{\partial V} P_N^k. \end{aligned} \quad (4.10)$$

Последнее соотношение основано на предположении, что при постоянных температуре и  $\lambda$  приращение энергии обусловлено изменением объема. Если на систему действует внешняя сила, то сила и деформация связаны соотношением такого же вида.

Используя (4.9), выразим величины (4.10) через большую статистическую сумму  $\Xi$ :

$$\begin{aligned} \langle N \rangle &= \left[ \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \ln \lambda} \right]_{\beta, V}, \\ U &= - \left[ \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right]_{\lambda, V}, \\ p &= \frac{1}{\beta} \left[ \frac{\partial \ln \Xi}{\partial V} \right]_{\lambda, \beta}. \end{aligned} \quad (4.11)$$

Последнее выражение можно получить следующим образом:

$$\frac{1}{\beta} \left[ \frac{\partial \ln \Xi}{\partial V} \right]_{\lambda, \beta} = \frac{1}{\beta} \frac{\sum_N (\lambda^N \frac{\partial Z_N}{\partial V})}{\sum_N \lambda^N Z_N} = \frac{\sum_N p_N \lambda^N Z_N}{\sum_N \lambda^N Z_N},$$

где  $p_N$  — давление в системе из  $N$  частиц. В следующем параграфе мы увидим, что давление  $p$  более непосредственно связано с большой статистической суммой.

### § 5. Связь между статистическими суммами канонического и большого канонического ансамблей

Метод большого канонического ансамбля можно применить к системе с определенным числом частиц. В этом случае среднее число частиц в большом каноническом ансамбле должно совпадать с заданным полным числом частиц в системе. В методе большого канонического ансамбля число частиц испытывает флуктуации, но эти флуктуации могут быть очень малыми. Это дает основание предполагать, что ряд, определяющий большую статистическую сумму,

$$\Xi(T, V; \lambda) = \sum_N \lambda^N Z_N \quad (5.1)$$

содержит максимальный член, который соответствует наиболее вероятному числу частиц и дает в статистическую сумму вклад, существенно превышающий вклад остальных членов. В соотношении (5.1) величина  $Z_N(T, V)$  — статистическая сумма системы из  $N$  частиц;  $\lambda$  — параметр, который будет определен ниже; суммирование распространяется на все возможные значения  $N$ .

Основываясь на вышеизложенных соображениях, установим связь между статистической и большой статистической суммами. В силу теоремы Коши статистическую сумму для системы из  $N$  частиц можно выразить через большую статистическую сумму с помощью контурного интеграла

$$Z_N = \frac{1}{2\pi i} \oint \frac{\Xi}{\lambda^{N+1}} d\lambda, \quad (5.2)$$

где  $\lambda$  — теперь комплексная переменная, а интеграл охватывает точку  $\lambda = 0$ .

Этот интеграл для больших  $N$  можно вычислить методом перевала, применение которого здесь аналогично использованию вариационного метода в предыдущем параграфе.

Из формулы (2.11) для свободной энергии Гельмгольца имеем

$$Z_N = e^{-\beta F}. \quad (5.3)$$

Так как свободная энергия  $F$  пропорциональна числу частиц  $N$  в системе, удобно ввести следующие обозначения:

$$\Xi = e^{-\beta \Omega}, \quad \lambda = e^{\beta \mu}. \quad (5.4)$$

Величина  $\Omega$  называется *термодинамическим потенциалом*<sup>1)</sup>.

В этих обозначениях соотношение (5.2) принимает вид

$$Z_N = \frac{1}{2\pi i} \oint \frac{e^{-\beta(\Omega + N\mu)}}{\lambda} d\lambda. \quad (5.5)$$

Седловая точка определяется из условия обращения в нуль первой производной от функции, стоящей в показателе экспоненты подынтегрального выражения (5.5):

$$\left[ \frac{\partial \Omega}{\partial \ln \lambda} \right]_{T, V} + N \left[ \frac{\partial \mu}{\partial \ln \lambda} \right]_{T, V} = 0,$$

или

$$-\beta \left[ \frac{\partial \Omega}{\partial \ln \lambda} \right]_{T, V} = N. \quad (5.6)$$

Соотношение (5.6) есть просто первое из соотношений (4.11).

Таким образом, в первом приближении имеем

$$Z_N = e^{-\beta(\Omega + N\mu)}, \quad (5.5')$$

где значение  $\lambda$  (или  $\mu$ ) берется из уравнения для седловой точки (5.6). Сравнивая (5.5') с (5.3), получаем

$$-\Omega = N\mu - F \quad (5.7)$$

и, следовательно,

$$-d\Omega = N d\mu + p dV + S dT. \quad (5.8)$$

С другой стороны, используемая в термодинамике свободная энергия Гиббса определяется соотношениями

$$\begin{aligned} G(T, p) &= F(T, V) + pV = \\ &= U - TS + pV = \\ &= N\mu, \end{aligned} \quad (5.10)$$

<sup>1)</sup> Этот термодинамический потенциал не имеет общепринятого названия. В современной литературе по статистической механике и термодинамике его иногда называют большим потенциалом, так как он связан со статистической суммой большого канонического ансамбля. — *Прим. ред.*

где  $\mu$  представляет собой химический потенциал, равный свободной энергии Гиббса, приходящейся на одну молекулу. Из (5.9), учитывая (2.8), находим

$$dG = -S dT + V dp, \quad (5.11)$$

$$dG = N d\mu. \quad (5.12)$$

Подставляя (5.9) в (5.12), получаем соотношение

$$d(pV) = N d\mu + p dV + S dT, \quad (5.13)$$

правая часть которого совпадает с правой частью (5.8). Отсюда устанавливаем связь

$$-\beta\Omega = \ln \Xi = \frac{pV}{kT}. \quad (5.14)$$

В то же время величину  $\mu$ , определяемую соотношением (5.4), мы отождествили с химическим потенциалом. Величина  $\lambda$ , входящая в то же соотношение, называется *абсолютной активностью*; ее часто путают с *фугативностью*<sup>1)</sup>. Соотношение (5.6) можно записать в виде

$$N = \frac{\sum_M M \lambda^M Z_M}{\sum_M \lambda^M Z_M}. \quad (5.15)$$

На основании полученного выражения величину  $\lambda^M Z_M$  можно истолковать как относительную вероятность обнаружить систему из  $M$  частиц в объеме  $V$  при температуре  $T$ . Полный ансамбль систем с такими вероятностями есть большой канонический ансамбль. Выражение (5.15) дает среднее по этому ансамблю число частиц.

Применим метод большой статистической суммы к случаю классического идеального газа. Абсолютную активность обозначим в этом случае через  $\lambda_0$ . Большая статистическая сумма легко

<sup>1)</sup> В литературе часто смешивают понятия *фугативности* и *активности*. В действительности фугативность представляет собой величину, имеющую размерность давления газа. Рассмотрим величину

$$z = a e^{\mu/kT},$$

где  $\mu$  — химический потенциал. Пусть  $a$  для каждой температуры выбирается так, что при неограниченном разрежении газа величина  $z$  стремится к парциальному давлению. Тогда  $z$  есть фугативность. Если поведение величины  $z$  отличается от указанного, то ее называют активностью. В частности, если положить  $a$  равным единице независимо от температуры, то  $z$  называется *абсолютной активностью*.

вычисляется:

$$\begin{aligned} \Xi_0 &= \sum_N \frac{\lambda_0^N}{N!} \left[ \frac{1}{h^3} \int e^{-p^2/2mkT} dp dx \right]^N = \\ &= \sum_N \frac{1}{N!} \left[ \lambda_0 V \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \right]^N = e^{Vz_0}. \end{aligned} \quad (5.16)$$

Величина  $z_0$  в окончательном выражении называется *активностью*; она связана с  $\lambda_0$  соотношением

$$z_0 = \lambda_0 \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2}. \quad (5.17)$$

Следовательно,

$$\frac{p}{kT} = z_0 \quad (5.18)$$

и

$$\lambda_0 = \frac{n}{(2\pi mkT/h^2)^{3/2}}. \quad (5.19)$$

Величина  $h/(2\pi mkT)^{1/2}$  называется *длиной тепловой волны де Бройля*; она будет обсуждаться в гл. 4, § 3. Отметим, что, согласно (5.19),  $z_0$  равно  $n$ , а  $\lambda_0^{-1}$  есть статистическая сумма для объема  $v = 1/n$ , приходящаяся на одну частицу.

Возвращаясь к общему случаю системы с взаимодействием, получаем из соотношений (5.4), (5.7) и (5.14)

$$\lambda = \frac{e^{\beta p v}}{e^{-\beta f}}, \quad (5.20)$$

где  $f$  и  $v$  — соответственно свободная энергия Гельмгольца и объем, приходящиеся на одну частицу

$$f = \frac{F}{N}, \quad v = \frac{V}{N}. \quad (5.21)$$

Величина  $e^{-\beta f}$  является статистической суммой одной частицы. В частности, для идеального газа статистическая сумма  $N$  молекул имеет вид

$$Z_N^0 = \frac{1}{N!} \frac{V^N}{h^{3N}} (2\pi mkT)^{3N/2}. \quad (5.22)$$

Отсюда, применяя формулу Стирлинга, получаем

$$(Z_N^0)^{1/N} = e v \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} = e^{-\beta f_0}. \quad (5.23)$$

С другой стороны, формула (5.20) для случая идеального газа дает

$$\lambda_0 = \frac{e}{e^{-\beta f_0}} = \frac{e}{(Z_N^0)^{1/N}} = \frac{n}{(2\pi mkT/h^2)^{3/2}}. \quad (5.24)$$

Этот результат согласуется с (5.19). Составляя отношение выражений (5.20) для  $\lambda$  и (5.24) для  $\lambda_0$ , находим

$$\beta (\mu - \mu_0) = \beta (f + p\nu) - (\beta f_0 + 1), \quad (5.25)$$

где  $\mu$  — химический потенциал, определяемый соотношением (5.10).

В вышеприведенных вычислениях существенную роль играет множитель  $N!$ . Этот множитель был введен в результате учета квантовомеханической неразличимости частиц, и во всех случаях, когда мы интересуемся величиной термодинамических функций, его следует учитывать.

#### ЗАДАЧА

С помощью большой статистической суммы получить уравнение состояния для смеси идеальных газов.

### § 6. Флуктуации

Первые производные от статистической или большой статистической суммы, как мы уже видели, дают некоторые усредненные величины. Вторые производные также приводят к полезным результатам. Продифференцируем по  $\lambda$  при постоянных  $T$  и  $V$  тождество

$$e^{\beta\Omega} \sum \lambda^N Z_N = 1, \quad (6.1)$$

где

$$-\beta\Omega = \ln \Xi;$$

это дает

$$e^{\beta\Omega} \sum_N \lambda^N Z_N \left[ N - \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \ln \lambda} \right] \delta(\ln \lambda) = 0. \quad (6.2)$$

Вспоминая, что каждый член левой части (6.1) носит характер вероятности, получаем

$$\left[ \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \ln \lambda} \right]_{T, V} = \langle N \rangle, \quad (6.3)$$

где  $\langle N \rangle$  означает среднее от  $N$  по большому каноническому ансамблю.

Снова дифференцируя (6.2), имеем

$$e^{\beta\Omega} \sum_N \lambda^N Z_N \left[ N - \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \ln \lambda} \right]^2 (\delta \ln \lambda)^2 + e^{\beta\Omega} \sum_N \lambda^N Z_N \left[ -\frac{\partial^2 \ln \Xi}{\partial \ln \lambda^2} \right] (\delta \ln \lambda)^2 = 0. \quad (6.4)$$

Отсюда, учитывая (6.3), находим

$$\left[ \frac{\partial^2 \ln \Xi}{\partial \ln \lambda^2} \right]_{T, V} = \langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle. \quad (6.5)$$

Таким образом, вторая производная  $[\partial^2 \ln \Xi / \partial (\ln \lambda)^2]_{T, V}$  определяет средние флуктуации  $N$  около его среднего значения.

Аналогично находим

$$U = \langle E \rangle = - \left[ \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right]_{\lambda, V}, \quad (6.6)$$

$$\langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle = \left[ \frac{\partial^2 \ln \Xi}{\partial \beta^2} \right]_{\lambda, V}.$$

Средние флуктуации, вообще говоря, малы. Например, в случае идеального газа имеем  $-\beta\Omega_0 = \lambda V (2\pi m k T)^{3/2} / h^3$  и, следовательно,

$$\frac{\langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle}{\langle N \rangle^2} = \frac{1}{\langle N \rangle},$$

$$\frac{\langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle}{\langle E \rangle^2} = \frac{5}{3 \langle N \rangle}. \quad (6.7)$$

Эти выражения показывают, что относительные средние флуктуации являются величинами порядка  $1/\langle N \rangle$ . Те же результаты можно получить и с помощью обычной статистической суммы.

#### задачи

1. Найти средние флуктуации давления идеального газа.
2. Используя тождество (5.13), доказать формулу (4.9).
3. Доказать, что удельная теплоемкость при постоянном объеме положительна.

### § 7. Упругость резины

Слабо вулканизированный каучук, или резина, проявляет громадную растяжимость, достигающую 300% в пределах области упругости, тогда как в прочих веществах растяжимость имеет порядок 0,1%. Упругие свойства резины характеризуются, кроме того, следующими особенностями:

1. Для резины не выполняется закон Гука. Кривая зависимости напряжения от деформации не представляет собой прямую линию, как в случае гуковской упругости, а имеет S-образную форму (фиг. 3.2).

2. При повышении температуры упругость резины возрастает, тогда как у обычных веществ наблюдается обратный эффект. При этом упругая постоянная резины при фиксированном удлинении пропорциональна абсолютной температуре.

3. Адиабатическое растяжение резины приводит к повышению ее температуры.

4. Изменение объема, соответствующее растяжению, очень мало: коэффициент Пуассона приблизительно равен 0,5.

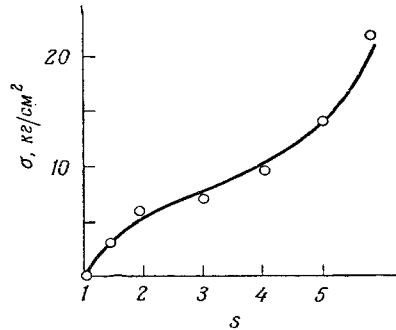
Вулканизированный каучук (резина) является твердым телом, сохраняющим свою форму, тогда как невулканизированный каучук характеризуется текучестью. Свойство 2 напоминает свойство



давления газа, которое также возрастает при повышении температуры. Свойство 4 указывает на сходство резины с жидкостями.

Молекула каучука имеет громадный молекулярный вес, порядка 500 000—1 000 000. Естественный каучук, т. е. полиизопрен  $(C_5H_8)_n$ , содержит большое число  $n$  радикалов изопрена  $(C_5H_8)$ . Степень полимеризации  $n$  имеет порядок 10 000. Благодаря большой величине  $n$  к молекуле каучука можно применять статистическую механику.

Сырой каучук не обладает перечисленными выше упругими свойствами. При вулканизации отдельные молекулы каучука



Фиг. 3.2. Связь между напряжением и деформацией в слабо вулканизированном каучуке.

соединяются друг с другом, образуя трехмерный каркас, так что пластическое течение исключается. Учитывая возможность свободного вращения каучуковых молекул, рассмотрим простую модель, в которой каучуковые цепочки, заключенные между двумя последовательными точками вулканизации (серными мостами), состоят из практически не зависящих друг от друга элементов. Эти цепочки назовем сегментами. Сегменты имеют фиксированную длину  $b$  и могут свободно вращаться независимо от каркаса. Сегмент может содержать несколько изопреновых радикалов.

Рассмотрим типичную цепочку между двумя последовательными точками вулканизации  $r_a$  и  $r_b$ . С этой цепочкой свяжем систему координат с началом в точке  $r_b$  и полярной осью, направленной вдоль  $r_a - r_b$ . Пусть число сегментов, ориентация которых лежит в области углов между  $\theta$  и  $\theta + d\theta$ ,  $\varphi$  и  $\varphi + d\varphi$ , равно  $f(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi$ . Тогда в силу (1.11) и (1.12) свободная энергия есть [1]:

$$F = U + kT \sum \int f(\theta, \varphi) [\ln f(\theta, \varphi)] \sin \theta d\theta d\varphi, \quad (7.1)$$

где  $U$  — внутренняя энергия. Суммирование ведется по всем цепочкам образца.

Имея в виду свойство 4, предположим, что  $U$  зависит лишь от объема. Второй член выражения (7.1) связан с энтропией. Функ-

цию распределения  $f(\theta, \varphi)$  определим из условия минимума этого члена при дополнительных условиях

$$\begin{aligned} \int f(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi &= N, \\ \int b \cos \theta f(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi &= r. \end{aligned} \quad (7.2)$$

Первое условие задает полное число сегментов  $N$  между точками вулканизации. Второе условие означает, что сумма проекций векторов сегментов на полярную ось равна расстоянию между концами цепочки  $r = |r_b - r_a|$ .

Значения  $N$  и  $r$  меняются от цепочки к цепочке. Направления цепочек также меняются. Эти изменения учитываются в сумме (7.1). С помощью метода множителей Лагранжа получаем

$$\lambda f(\theta, \varphi) = e^{\mu \cos \theta}, \quad (7.3)$$

где  $\lambda$  и  $\mu$  — лагранжевы множители. Из условий (7.2) имеем

$$\begin{aligned} \lambda N &= 4\pi \frac{\text{sh } \mu}{\mu}, \\ \frac{\lambda r}{b} &= 4\pi \left( \frac{\text{ch } \mu}{\mu} - \frac{\text{sh } \mu}{\mu^2} \right). \end{aligned} \quad (7.4)$$

Из этих соотношений можно определить  $\lambda$  и  $\mu$  как функции параметра  $r/Nb$ , который представляет собой отношение расстояния между концами цепочки к ее максимальной длине. Выраженная через  $\lambda$  и  $\mu$  свободная энергия имеет вид

$$F = U + kT \sum \left( \frac{\mu r}{b} - N \ln \lambda \right). \quad (7.5)$$

Теперь вычислим напряжение. Представим себе образец в виде резинового куба единичного объема. При растяжении вдоль оси  $z$  куб превратится в прямоугольный параллелепипед со сторонами  $s_x$ ,  $s_y$  и  $s_z$ . Учитывая свойство 4, потребуем, чтобы выполнялось условие

$$s_x s_y s_z = 1. \quad (7.6)$$

Напряжение  $\sigma_z$  получаем, дифференцируя свободную энергию по  $s_z$ . Предполагая, что  $U = U(s_x, s_y, s_z)$ , имеем  $\partial U / \partial s_z = s_x s_y U'$ , где  $U'$  — производная от  $U$  по объему. Если напряжение приложено только в направлении  $z$ , то  $\sigma_x = \sigma_y = 0$ . Используя эти соотношения, исключим  $U'$  из выражения для  $\partial F / \partial s_z$ . Для малых удлинений получим

$$\frac{\sigma_z}{kT} = \sum N \left[ \left( \frac{r_0}{Nb} \right)^2 \left( s_z - \frac{1}{s_z^2} \right) + \frac{9}{25} \left( \frac{r_0}{Nb} \right)^4 \left( s_z^3 + \frac{1}{3} - \frac{4}{3s_z^3} \right) + \dots \right], \quad (7.7)$$

где  $r_0$  — расстояние между концами цепочки в отсутствие напряжения;  $\sigma_z$  — напряжение, рассчитанное на единицу исходного поперечного сечения.

Если напряжение вычислить с точностью до более высокого порядка по деформации, мы аналитически воспроизведем экспериментальную S-образную кривую (фиг. 3.2). Упругая постоянная при нулевом удлинении имеет вид

$$E_0 = 3\rho \left( \frac{RT}{m} \right) \left\langle \left( \frac{r_0}{Nb} \right)^2 \right\rangle, \quad (7.8)$$

где  $\rho$  — плотность,  $m$  — молекулярный вес сегмента, а угловые скобки обозначают статистическое среднее. Величина  $\rho$  имеет порядок единицы, величина  $\langle (r_0/Nb)^2 \rangle$  приблизительно равна  $(1/8)^2$ . При  $m = 120$  и  $T = 300$  К получаем  $E_0$  порядка  $10$  кг/см<sup>2</sup>, что по порядку величины соответствует экспериментальному значению. Пропорциональность  $E_0$  абсолютной температуре  $T$  также согласуется с экспериментом.

Приведенное рассмотрение можно уточнить, если учесть смещение точек вулканизации. В принятой модели конфигурация цепочки определяется отношением  $r_0/Nb$ . При меньших расстояниях между концами число конфигураций, которые может принимать цепочка, становится больше. Энтропия цепочки при растяжении последней уменьшается. Этим объясняется возрастание температуры при адиабатическом растяжении резинового образца.

Приведенный выше статистический расчет конфигураций молекулы каучука улучшается при учете корреляций между сегментами. При этом статистика конфигураций становится очень сложной, даже если сегменты заменить для простоты твердыми сферами. Здесь мы сталкиваемся с известной *проблемой непересекающихся блужданий*, важность которой обусловлена тем, что аналогичная проблема возникает в статистике изинговской решетки. Упомянутые проблемы мы обсудим в последующих главах.

## § 8. Дефекты решетки

В кристаллической решетке обычно содержится ряд дефектов, таких, как вакансии, междоузельные внедрения или чужеродные атомы. Влияние этих дефектов особенно сказывается в кристаллах целочинных галоидов, галоидов серебра, а также германия, кремния, меди и олова. Дефекты играют важную роль в механизме проводимости полупроводников и некоторых хороших проводников, в явлении люминесценции в кристаллах, а также определяют цвет и механические свойства последних [2].

### 1. Дефекты Шоттки

Простейший тип дефектов возникает, когда атомы кристаллов попадают из глубины кристалла на поверхность, образуя вакансии, которые называются *дефектами Шоттки*. Пусть на перемещение атома решетки на поверхность затрачивается энергия  $\epsilon_s$  и пусть при этом имеется  $n$  вакансий, хаотически распределенных по  $N$  узлам решетки. Тогда статистическая сумма решетки, связанная с дефектами, имеет вид

$$Z = \frac{N!}{(N-n)! n!} e^{-n\epsilon_s/kT}, \quad (8.1)$$

где первый множитель есть число возможных конфигураций при данном  $n$ . Суммирование по энергетическим состояниям отсутствует, поскольку энергия принимает единственное значение  $\epsilon_s$ . Свободная энергия описывается выражением

$$F = n\epsilon_s - kT \ln \frac{N!}{(N-n)! n!}, \quad (8.2)$$

причем  $n$  определяется из условия минимума свободной энергии

$$\frac{\partial F}{\partial n} = 0. \quad (8.3)$$

В случае  $N \gg n$  имеем

$$n = N e^{-\epsilon_s/kT}. \quad (8.4)$$

Если, как это часто случается, вакансии решетки объединяются в пары, то функция распределения вакансий принимает вид

$$n = N e^{-\epsilon_p/2kT}. \quad (8.5)$$

Здесь  $\epsilon_p$  — энергия образования пары. При комнатной температуре величина  $\epsilon_p$  в NaCl имеет порядок  $2,02$  эВ, откуда следует, что  $n \sim 10^6$  см<sup>-3</sup>.

### 2. Дефекты Френкеля

Иногда частицы, расположенные в узлах правильной решетки, перемещаются в междоузельные промежутки, образуя *дефекты Френкеля*. Пусть  $\epsilon$  — энергия, затрачиваемая на передвижение атома в междоузельный промежуток;  $N$  — число узлов решетки;  $N'$  — число внедренных промежуточных узлов. Тогда методом, подобным тому, который использовался при получении выражения (8.5), находим

$$n = (NN')^{1/2} e^{-\epsilon/2kT}. \quad (8.6)$$

Кристаллы щелочных галоидов или галоидов серебра могут содержать небольшое количество солей двухвалентных металлов,

например  $\text{CaCl}_2$  или  $\text{SrCl}_2$ . Ион двухвалентного металла может попасть в узел решетки, который обычно занят одновалентным щелочным ионом. При этом появляется один избыточный положительный ион. Так как избыточные положительные ионы могут перемещаться под действием электрического поля, они заметно меняют электропроводность образца.

В соответствии с элементарной теорией явлений переноса, рассмотренной в гл. 1, проводимость  $\sigma$  определяется выражением

$$\sigma = ne\mu, \quad (8.7)$$

где  $n$  — концентрация носителей заряда,  $e$  — величина заряда и  $\mu$  — их подвижность. Таким образом, измерения проводимости дают нам информацию о числе носителей заряда, а зависимость последнего от температуры определяет энергию  $\epsilon$ .

#### ЗАДАЧИ

1.  $N$  независимых частиц со спином  $1/2$  помещены в постоянное магнитное поле  $H$ . Учитывая эффект Зеемана, определить: а) статистическую сумму, связанную со спинами, б) внутреннюю энергию, в) полный магнитный момент и г) теплоемкость этой системы.

2. Система заряженных частиц с плотностью  $n(\mathbf{r})$  находится во внешнем поле  $\phi(\mathbf{r})$ . Полная энергия этой системы есть

$$U = \frac{1}{2} e^2 \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + e \int n(\mathbf{r})\phi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}.$$

Предполагая, что энтропия этой системы равна

$$S = -k \int n(\mathbf{r}) [\ln n(\mathbf{r}) - 1] d\mathbf{r},$$

найти уравнение, определяющее  $n(\mathbf{r})$ .

3. Пусть  $n$  из  $N$  молекул идеального кристалла переместились из внутренней области кристалла на его поверхность, образовав  $n$  вакансий. Показать, что

$$\frac{n}{N+n} = e^{-w/kT},$$

где  $w$  — энергия, которая затрачивается на перемещение атома на поверхность. Предполагается, что  $N \gg 1$ .

4. Частица массой  $m$  движется в одномерной области  $0 \leq x \leq l$ . Предполагая, что столкновения частицы с границами области являются абсолютно упругими, 1) вычислить объем фазового пространства  $\Gamma(E)$ , соответствующий энергиям частицы, меньшим  $E$ , и 2) показать, что объем  $\Gamma(E)$  не меняется при очень медленном движении граничной стенки  $x = l$ .

5. Пусть поверхность содержит  $N$  центров адсорбции, причем предполагается, что каждый такой центр может поглотить лишь один атом. Определить коэффициент адсорбции (т. е. отношение числа адсорбированных атомов к числу адсорбирующих центров) как функцию давления  $p$  и температуры  $T$ . Предполагается, что уровень энергии адсорбированных атомов ниже энергетического уровня свободных атомов на величину  $\epsilon$ .

6. Показать, что удельная теплоемкость одномерного ангармонического осциллятора в поле с потенциалом  $\phi(x) = \alpha x^2 - \beta x^3 - \gamma x^4$  приблизительно

пропорциональна абсолютной температуре и ее величина определяется приближенной формулой:

$$c = k \left[ 1 + \left( \frac{3\gamma}{2\alpha^2} + \frac{15\beta^2}{8\alpha^3} \right) kT \right].$$

Коэффициенты  $\beta$  и  $\gamma$  предполагаются малыми.

7. Найти равновесную функцию распределения  $N$  тождественных невзаимодействующих частиц, состояния  $j$  которых определяются энергией  $\epsilon_j$  и моментом количества движения  $M_j$  при условиях

$$\sum_j \epsilon_j N_j = U, \quad \sum_j N_j = N, \quad \sum_j N_j M_j = M,$$

где  $N_j$  — число частиц в состоянии  $j$ ;  $U, N$  и  $M$  — постоянные.

#### ОСНОВНАЯ ЛИТЕРАТУРА

Hirschfelder J. O., Curtiss C. R., Bird R. B., Molecular Theory of Gases and Liquids, New York, 1954. (Имеется перевод: Дж. Гиршфельдер, Ч. Кермисс, Р. Берд, Молекулярная теория газов и жидкостей, ИЛ, 1961.)  
\* Хуанг К., Статистическая механика, изд-во «Мир», 1966.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Isihara A., Proc. Intern. Conf. Theor. Phys., Kyoto and Tokyo, 1953, p. 400.
2. Theory of Crystal Defects, ed. F. Kroupa, New York, 1966.
- 3\* Косевич А. М., Основы механики кристаллической решетки, М., 1972.

## Глава 4

## ИДЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ БОЗОНОВ И ФЕРМИОНОВ

В настоящей главе излагаются основные теоретические методы исследования бозе- и ферми-газов. Мы увидим, что их описание с помощью большого канонического ансамбля является естественным и удобным.

При изучении сложных явлений во взаимодействующих системах многих тел успех зачастую достигается при введении не зависящих друг от друга элементарных возбуждений. Действительно, задача отыскания таких возбуждений является одним из основных этапов в теории многих тел. Если возбуждения не взаимодействуют, к ним применимы методы настоящей главы. Ниже в этой главе мы рассмотрим возбуждения в He II.

## § 1. Излучение абсолютно черного тела

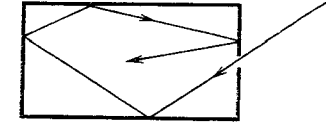
Согласно закону Кирхгофа, отношение лучеиспускательной способности некоторого тела, находящегося в тепловом равновесии, к его коэффициенту поглощения не зависит от природы этого тела и определяется лишь частотой излучения и температурой тела. Это отношение равно лучеиспускательной способности абсолютно черного тела. Абсолютно черным телом называется некий гипотетический объект, который полностью поглощает (без отражения) падающее на него излучение. В силу закона Кирхгофа излучение, исходящее из малого отверстия в печи, в которой поддерживается состояние теплового равновесия, или *излучение замкнутой полости*, эквивалентно излучению абсолютно черного тела (черному излучению). Это можно понять, замечая, что фотоны, проникающие в печь через очень маленькое отверстие, имеют чрезвычайно мало шансов вскоре опять выйти через это отверстие (фиг. 4.1), т. е. поглощение света замкнутой полостью составляет почти 100%.

Частотный спектр черного излучения впервые был получен Планком. Для объяснения этого спектра Планк ввел понятие кванта энергии, вступив на порог нового мира — мира квантовой механики.

Поле излучения в вакууме описывается волновым уравнением вида

$$\nabla^2 E - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = 0. \quad (1.1)$$

Примем, что поле равновесного излучения в замкнутой полости удовлетворяет граничному условию идеального отражения волн от стенок полости. Разлагая поле  $E$  в ряд Фурье, замечаем, что уравнение (1.1) сводится к уравнению простого гармонического



Фиг. 4.1. Реализация излучения абсолютно черного тела с помощью замкнутой полости.

осциллятора. Таким образом, поле излучения можно представить набором простых гармонических осцилляторов с дискретным спектром энергии.

Квантовомеханическое рассмотрение приводит к следующим уровням энергии простого гармонического осциллятора с частотой  $\nu$ :

$$\epsilon_\nu = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu, \quad n = 0, 1, 2, \dots, \quad (1.2)$$

где  $h$  — постоянная Планка:

$$h = 6,62 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{с}.$$

Классическая статистическая сумма для одномерного гармонического осциллятора с частотой  $\nu$  имеет вид

$$Z_\nu = \frac{e^{-h\nu/2kT}}{1 - e^{-h\nu/kT}}. \quad (1.3)$$

Используя формулу (3.2.10), находим среднюю энергию

$$u_\nu = \frac{h\nu}{2} + \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}. \quad (1.4)$$

При температуре 0 К второй член в (1.4) обращается в нуль, а первый остается конечным. По этой причине первый член называют *энергией нулевых колебаний*.

Формулу (1.4) можно использовать для вычисления внутренней энергии поля излучения. Однако для этого нужно просуммировать  $u_\nu$  по всем возможным частотам, поскольку  $u_\nu$  есть энергия, соответствующая лишь одной частоте  $\nu$ .

Для этой цели рассмотрим электромагнитные волны в диапазоне частот от  $\nu$  до  $\nu + d\nu$ , заключенные в сосуде объемом  $V$ . Поскольку на границах происходит идеальное отражение, в сосуде возникают стоячие волны с узлами на границах. Поэтому если волны заключены в прямоугольный ящик, длины сторон которого в направлениях  $x$ ,  $y$ ,  $z$  соответственно равны  $A$ ,  $B$ ,  $C$ , то имеем

$$\frac{\lambda}{2\alpha} l = A, \quad \frac{\lambda}{2\beta} m = B, \quad \frac{\lambda}{2\gamma} n = C,$$

где  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  — направляющие косинусы,  $l$ ,  $m$ ,  $n$  — положительные целые числа,  $\lambda$  — длина волны. Поскольку  $\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 = 1$ , целые числа  $l$ ,  $m$ ,  $n$  связаны следующим соотношением:

$$\left(\frac{l}{A}\right)^2 + \left(\frac{m}{B}\right)^2 + \left(\frac{n}{C}\right)^2 = \left(\frac{2}{\lambda}\right)^2. \quad (1.5)$$

Число состояний для волн с частотами от  $\nu$  до  $\nu + d\nu$  определяется числом совокупностей целых чисел  $l$ ,  $m$ ,  $n$ , удовлетворяющих уравнению (1.5); последнее число в свою очередь приближенно определяется через объем поверхностного слоя эллипсоида, изображающего это уравнение. Так как  $\lambda = c/\nu$ , искомое число получим, дифференцируя  $1/8$  часть объема эллипсоида, равную  $4/3 \pi (V/c^3) \nu^3$ , по  $\nu$ . Здесь  $V = ABC$ . Число состояний, соответствующих частотам, меньшим  $\nu$ , равно

$$2 \frac{4\pi}{3} \frac{V}{c^3} \nu^3.$$

Множитель 2 возникает в силу наличия двух возможных направлений поляризации волн данной частоты  $\nu$ .

Как будет показано ниже, этот результат можно получить гораздо проще, исходя из формулы (3.12) и учитывая корпускулярную природу излучения, а именно рассматривая фотоны. Импульс фотона с энергией  $h\nu$  равен  $h\nu/c$ . Согласно (3.12), число состояний фотонов с импульсами, не превосходящими  $h\nu/c$ , равно  $2(4\pi/3)(h\nu/c)^3 V/h^3$ . Отсюда число состояний в диапазоне частот от  $\nu$  до  $\nu + d\nu$  равно  $8\pi\nu^2 d\nu V/c^3$ .

Введем спектральную плотность энергии на единицу объема:

$$\rho_\nu = \frac{8\pi\nu^2 u_\nu}{c^3}. \quad (1.6)$$

Тогда соотношение (1.4) дает

$$\rho_\nu = \frac{4\pi h\nu^3}{c^3} + \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}. \quad (1.7)$$

При суммировании по всем частотам первый член расходится. Однако, поскольку этот член есть константа, его можно не учитывать, ибо излучение определяется не абсолютным значением энергии, а разностью энергетических уровней. Далее, разлагая знаменатель (1.7) в ряд и интегрируя по  $\nu$ , находим полную энергию излучения, приходящуюся на единичный объем:

$$\begin{aligned} \frac{U}{V} &= \frac{8\pi h}{c^3} \int_0^\infty \frac{\nu^3 d\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} = \frac{8\pi h}{c^3} \int_0^\infty \nu^3 \left( \sum_{n=1}^\infty e^{-nh\nu/kT} \right) d\nu = \\ &= \frac{48\pi h}{c^3} \left( \frac{kT}{h} \right)^4 \sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n^4}. \end{aligned} \quad (1.8)$$

Учитывая, что

$$\sum_1^\infty \frac{1}{n^4} = \frac{\pi^4}{90}, \quad (1.9)$$

получаем закон Стефана — Больцмана

$$\frac{U}{V} = \frac{8\pi^5}{15} \frac{kT^4}{(hc)^3}. \quad (1.10)$$

Давление  $p$ , обусловленное излучением, т. е. давление фотонов, можно рассчитать, рассматривая изменение импульсов фотонов при столкновении их со стенкой. Число фотонов, которые столкнутся со стенкой в единицу времени в единичном объеме в телесном угле  $d\omega$  в направлении  $\theta$ , отсчитанном от нормали к стенке, есть  $(\rho_\nu/h\nu) c (\cos \theta) d\omega/4\pi V$ . Приращение импульса равно  $[h\nu - (-h\nu)] \cos \theta/c = 2h\nu \cos \theta/c$ . Следовательно,

$$pV = \left[ \int_0^\infty 2h\nu \frac{\rho_\nu}{h\nu} d\nu \right] \frac{1}{4\pi} \int_0^{\pi/2} 2\pi \cos^2 \theta \sin \theta d\theta = \frac{1}{3} U. \quad (1.11)$$

Это уравнение отличается множителем 2 как от уравнения (1.2.7), так и от его квантового аналога (3.19). Такое различие объясняется тем, что фотон имеет два различных направления поляризации.

ЗАДАЧИ

1. Показать, что плотность энергии, излучаемой в единицу времени единичной поверхностью абсолютно черного тела, равна  $\sigma T^4$ , где  $\sigma$  — постоянная:

$$\sigma = \frac{2\pi^5 k^4}{15c^2 h^3} = 5,67 \cdot 10^{-15} \text{ эрг}/(\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{K}^4). \quad (1.12)$$

2. Доказать, что длина волны  $\lambda_m$ , при которой плотность энергии черного излучения достигает максимума, удовлетворяет уравнению

$$e^{-x} + \frac{1}{5} x - 1 = 0, \quad (1.13)$$

где  $x = ch/\lambda_m kT$ . Приближенное решение этого уравнения есть  $x = 4,9651$ ; следовательно,

$$\lambda_m T = \frac{ch}{4,9651k} = 0,289 \text{ см} \cdot \text{K}. \quad (1.14)$$

## § 2. Удельная теплоемкость твердых тел

Атомы или молекулы, образующие кристаллическую решетку, при конечных температурах совершают колебания вблизи положения равновесия. Такие колебания решетки определяют тепловые свойства кристаллов. Они очень важны в теории кристаллов и в рамках последней составляют специальный предмет исследования, который обычно называют *динамикой решетки*. Для изуче-

ния колебаний решетки Эйнштейн [1] в 1907 г. предложил простую модель, в которой предполагалось, что все атомы кристаллической решетки колеблются с одинаковой частотой. В 1912 г. Дебай [2] усовершенствовал модель Эйнштейна. Он ввел интервал частот, включающий низшие из возможных частот колебаний кристалла как сплошной среды, которая характеризуется теми же упругими постоянными, что и исходный кристалл.

Модель Эйнштейна основана на предположении, что атомы кристалла совершают колебания с одинаковой частотой  $\nu$ , причем колебания в каждом из направлений характеризуются дискретным спектром энергии вида  $nh\nu$ , как и в теории излучения Планка. Каждый атом кристалла можно заменить гармоническим осциллятором. Поскольку каждый атом может колебаться в трех независимых направлениях, а кристаллическая решетка состоит из  $N$  атомов, она эквивалентна набору  $3N$  одномерных гармонических осцилляторов. Используя соотношения (1.2) и (1.3), получаем следующее выражение для статистической суммы кристалла, соответствующей частоте  $\nu$ :

$$Z_\nu = \left[ \frac{e^{-h\nu/2kT}}{1 - e^{-h\nu/kT}} \right]^{3N}. \quad (2.1)$$

Подставляя (2.1) в формулу (3.2.10), находим внутреннюю энергию, обусловленную колебаниями решетки:

$$U = \frac{3}{2} N h \nu + \frac{3N h \nu}{e^{h\nu/kT} - 1}. \quad (2.2)$$

Отметим, что первый член в (2.2) не зависит от температуры и существует даже при абсолютном нуле, когда второй член исчезает. Этот член дает энергию нулевых колебаний.

Здесь удобно ввести так называемую *эйнштейновскую характеристическую температуру*

$$\vartheta_E = \frac{h\nu}{k}. \quad (2.3)$$

Из соотношения (2.2) можно получить теплоемкость, которая имеет следующий вид (фиг. 4.2):

$$C_V = 3Nk f_E \left( \frac{\vartheta_E}{T} \right), \quad (2.4)$$

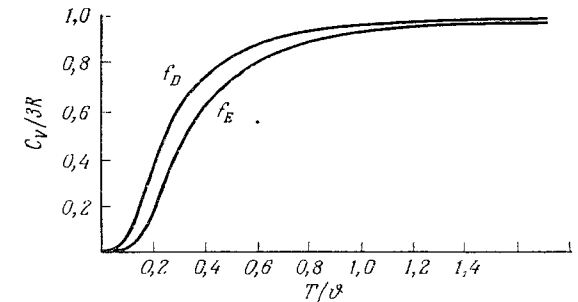
$$f_E(x) = \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}. \quad (2.5)$$

При  $x \rightarrow 0$  функция  $f_E(x)$  стремится к единице. Следовательно, при высоких температурах имеем  $C_V = 3Nk$ , что согласуется с законом Дюлонга и Пти. При низких температурах теплоемкость определяется формулой

$$C_V = 3Nk \left( \frac{\vartheta_E}{T} \right)^2 e^{-\vartheta_E/T}. \quad (2.6)$$

Однако эксперимент показывает, что теплоемкость при низких температурах пропорциональна  $T^3$ . Таким образом, теория Эйнштейна не согласуется с экспериментальными данными. Это расхождение устраняется в улучшенной модели Дебая.

В теории Дебая прежде всего определяются частоты колебаний, возможных в сплошном упругом твердом теле. Возьмем в качестве такого упругого тела прямоугольный параллелепипед со сторонами длиной  $A$ ,  $B$  и  $C$ , направленными вдоль осей  $x$ ,  $y$  и  $z$  соответственно. Предположим далее, что упругие волны идеально отражаются от границ, тогда половина длины волны, распространяющейся вдоль оси  $x$ , должна быть равна  $A/l$ , где  $l$  — положительное



Фиг. 4.2. Функции Дебая  $f_D$  и Эйнштейна  $f_E$  для удельной теплоемкости твердых тел.

целое число. Для данного типа колебаний, скажем продольных, число волн, длины которых превышают  $\lambda_0$ , определяется числом совокупностей целых положительных чисел  $l$ ,  $m$ ,  $n$ , удовлетворяющих неравенству

$$\left( \frac{l}{A} \right)^2 + \left( \frac{m}{B} \right)^2 + \left( \frac{n}{C} \right)^2 \leq \left( \frac{2}{\lambda_0} \right)^2. \quad (2.7)$$

Это число приближенно равно объему одного октанта эллипсоида с главными полуосями  $A$ ,  $B$ ,  $C$ . Следовательно, имеем

$$\frac{1}{8} \frac{4\pi}{3} \frac{ABC}{(\lambda_0/2)^3} = \frac{4\pi}{3} \frac{V}{\lambda_0^3},$$

где  $V$  — объем параллелепипеда.

В упругом теле существуют одна продольная и две поперечные моды. Поэтому полное число независимых волн с частотами, не превышающими  $\nu_0$ , равно

$$\frac{4\pi}{3} V \left( \frac{2}{c_l^3} + \frac{1}{c_t^3} \right) \nu_0^3, \quad (2.8)$$

где  $c_l$  и  $c_t$  — скорости соответственно продольной и поперечной волн.

Перепишем выражение (2.8), введя среднюю скорость  $c$ :

$$\frac{3}{c^3} = \frac{1}{c_1^3} + \frac{2}{c_2^3}. \quad (2.9)$$

Тогда полное число нормальных мод, частоты которых заключены в интервале от  $\nu$  до  $\nu + d\nu$ , определяется выражением

$$g(\nu) d\nu = \frac{12\pi V}{c^3} \nu^2 d\nu. \quad (2.10)$$

Полное число нормальных мод должно быть равно полному числу степеней свободы. Отсюда получаем условие, определяющее максимальную частоту  $\nu_D$ :

$$\int_0^{\nu_D} g(\nu) d\nu = 3N. \quad (2.11)$$

Таким образом, спектральная плотность имеет вид

$$g(\nu) = \begin{cases} \frac{9N\nu^2}{\nu_D^3}, & \nu \leq \nu_D, \\ 0, & \nu > \nu_D, \end{cases} \quad (2.12)$$

где

$$\nu_D = \left( \frac{3N}{4\pi V} \right)^{1/3} c. \quad (2.13)$$

Представляется удобным ввести *дебаевскую характеристическую температуру*

$$\vartheta_D = \frac{h\nu_D}{k} = \frac{hc}{k} \left( \frac{3N}{4\pi V} \right)^{1/3}. \quad (2.14)$$

Спектральную плотность (2.12) можно использовать для вычисления статистической суммы. Учитывая, что одна нормальная мода соответствует одному гармоническому осциллятору, и суммируя по всей области частот логарифмы величин  $Z_\nu$ , определяемых формулой (1.3), получаем следующее выражение для статистической суммы:

$$\ln Z = -\frac{9}{8} \frac{Nh\nu_D}{kT} - 9N \frac{T^3}{\vartheta_D^3} \int_0^{\vartheta_D/T} x^2 \ln(1 - e^{-x}) dx. \quad (2.15)$$

Следовательно, для внутренней энергии приходим к выражению

$$U = \frac{3}{2} Nh\bar{\nu} + 3NkTG \left( \frac{\vartheta_D}{T} \right), \quad (2.16)$$

где  $\bar{\nu}$  — средняя частота:

$$\bar{\nu} = \frac{\int_0^{\nu_D} \nu g(\nu) d\nu}{\int_0^{\nu_D} g(\nu) d\nu} = \frac{3}{4} \nu_D \quad (2.17)$$

и

$$G(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{x^3 dx}{e^x - 1}. \quad (2.18)$$

Дифференцируя (2.16) по  $T$  и используя тождество

$$\frac{dG(x)}{dx} = -\frac{3}{x} G(x) + \frac{3}{e^x - 1}, \quad (2.19)$$

находим, что теплоемкость  $C_V$  имеет вид

$$C_V = 2Nk f_D \left( \frac{\vartheta_D}{T} \right), \quad (2.20)$$

где  $f_D(x)$  — функция Дебая (фиг. 4.2):

$$f_D(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{e^{x^4} dx}{(e^x - 1)^2}. \quad (2.21)$$

Функцию  $f_D(x)$  можно выразить через  $G(x)$ , а именно

$$f_D(x) = 4G(x) - \frac{3x}{e^x - 1}. \quad (2.22)$$

При высоких температурах функция Дебая стремится к единице, поскольку

$$\lim_{x \rightarrow 0} G(x) = 1, \quad \lim_{x \rightarrow 0} \frac{3x}{e^x - 1} = 1. \quad (2.23)$$

В этом пределе мы снова получаем закон Дюлонга и Пти, согласно которому теплоемкость равна  $3Nk$ . При низких температурах, очевидно, имеем

$$\begin{aligned} \lim_{x \rightarrow \infty} \frac{x^3}{3} G(x) &= \int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \\ &= \int_0^{\infty} x^3 e^{-x} (1 + e^{-x} + e^{-2x} + \dots) dx = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6}{n^4} = \frac{\pi^4}{15}; \end{aligned} \quad (2.24)$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \frac{3x}{e^x - 1} = 0.$$

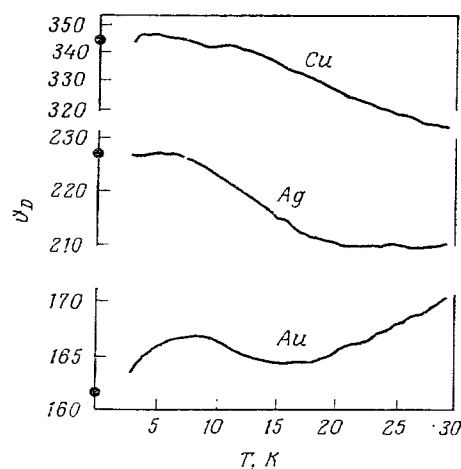
Таким образом, получаем

$$C_V = Nk \frac{12}{5} \pi^4 \left( \frac{T}{\vartheta_D} \right)^3 = 464,4 \left( \frac{T}{\vartheta_D} \right)^3 \text{ кал/(моль} \cdot \text{К)}. \quad (2.25)$$

В соответствии с формулой Дебая теплоемкость целиком определяется функцией  $f_D(\Theta_D/T)$ . Поэтому для кривой зависимости  $C_V$  от приведенной температуры  $\Theta_D/T$  справедлив закон соответственных состояний. Этот факт подтверждается экспериментом. На фиг. 4.2 сравниваются функции

$$f_D\left(\frac{T}{\Theta_D}\right) \text{ и } f_E\left(\frac{T}{\Theta_E}\right).$$

С помощью формул (2.14) и (2.20) мы можем определить  $\Theta_D$  двумя способами: путем измерения скоростей упругих волн и путем измерения удельной теплоемкости. Результаты, полученные



Фиг. 4.3. Температурная зависимость характеристической температуры Дебая. (По Мартину [3].)

Черные точки на оси ординат изображают величину  $\Theta$ , полученную на основе измерения упругих постоянных при 0 К. (Данные для LiF см. на фиг. 8.10.)

с помощью этих двух методов, довольно хорошо согласуются друг с другом, что можно считать экспериментальным подтверждением дебаевской модели сплошной среды.

Однако было обнаружено, что характеристическая температура  $\Theta_D$ , определяемая из условия равенства величины теплоемкости ее экспериментальным значениям при различных температурах, не является константой, как предполагалось, а зависит от температуры [3] (фиг. 4.3). Этот факт свидетельствует о том, что использованная Дебаем спектральная плотность не вполне точна. В связи с данным обстоятельством были предприняты попытки улучшить вид спектральной плотности, используя более реалистические модели решетки, чем модель сплошной среды. Этот вопрос мы обсудим ниже.

### § 3. Квантовая статистика идеальных газов

Выражения (1.4) и (2.2) для энергии обладают одной важной особенностью: они содержат знаменатель  $\exp(h\nu/kT) - 1$ , который приводит при высоких температурах к классическому значению энергии осциллятора, равному  $kT$ . Отклонение энергии от величины  $kT$  возрастает с уменьшением температуры. Это отклонение определяется постоянной Планка  $h$ .

Попытка Планка истолковать спектральное распределение черного излучения, а также создание теории теплоемкости твердых тел Эйнштейном и Дебаем положили начало развитию квантовой механики и квантовой статистики. Как мы увидим ниже, вид выражений (1.4) и (2.2) исчерпывающим образом можно осмыслить в рамках квантовой статистической механики.

В гл. 3, § 3, мы уже говорили о том, что для отражения квантовомеханического принципа неопределенности и принципа неразличимости частиц необходимо модифицировать классическую статистическую сумму. Однако в связи с существованием в квантовой механике принципа Паули возникает вопрос о построении собственно квантовой статистической механики. Из этого принципа следует, что волновая функция системы тождественных частиц должна быть либо симметричной, либо антисимметричной относительно перестановки частиц.

Частицы, волновая функция которых симметрична, называются *бозонами*. На одном энергетическом уровне может находиться сколько угодно бозонов. В этом случае мы будем говорить, что частицы подчиняются *статистике Бозе — Эйнштейна*. Фотоны и атомы, состоящие из четного числа элементарных частиц, являются *бозонами*. Частицы, волновая функция которых антисимметрична, называются *фермионами*. В одном и том же энергетическом состоянии не может находиться более одного фермиона. Мы будем говорить о таких частицах, что они подчиняются *статистике Ферми — Дирака*. Электроны и атомы, состоящие из нечетного числа фермионов, подчиняются статистике Ферми — Дирака.

Выведем формулы для статистических сумм идеальных бозе-и ферми-газов. Рассмотрим систему бозонов или фермионов, в которой на каждом энергетическом уровне  $\epsilon_i$  находится  $N_i$  частиц. Для фермионов  $N_i$  принимает значения 0 или 1, а для бозонов — произвольные целые положительные значения. Полная энергия равна

$$\sum_i N_i \epsilon_i = E, \quad (3.1)$$

а полное число частиц —

$$\sum_i N_i = N. \quad (3.2)$$



По определению статистической суммы имеем

$$Z_N = \sum_{\{N_i\}} \exp \left( - \sum_i \frac{N_i \varepsilon_i}{kT} \right), \quad (3.3)$$

где совокупность  $\{N_i\}$  характеризует энергетические уровни полной системы из  $N$  частиц. Таким образом, распределение частиц по одночастичным уровням  $\varepsilon_i$  задается совокупностью целых чисел  $N_i$ . Суммирование распространяется на состояния, удовлетворяющие дополнительному условию (3.2). Статистическую сумму (3.3) мы не записываем в виде произведения статистических сумм для одной частицы, как это сделано в выражении (3.3.3), поскольку для дальнейшего обсуждения нам нужно знать число частиц на соответствующих энергетических уровнях.

Большая статистическая сумма имеет вид

$$\Xi_0 = \sum_N \lambda^N Z_N = \sum_{\{N_i\}} \prod \left[ \lambda \exp \left( - \frac{\varepsilon_i}{kT} \right) \right]^{N_i}. \quad (3.4)$$

В правой части первого равенства суммирование по  $N$  распространяется от нуля до бесконечности, что позволяет не учитывать дополнительные условия (3.2). Иными словами,  $N_i$  принимает любые значения от нуля до бесконечности для бозонов и 0 или 1 для фермионов. Выражение (3.4) можно привести к виду

$$\Xi_0 = \prod_i \sum_{N_i} \left[ \lambda \exp \left( - \frac{\varepsilon_i}{kT} \right) \right]^{N_i}, \quad (3.5)$$

где в правой части сначала выполняется суммирование по всем возможным  $N_i$  для данного энергетического уровня, а затем полученные для различных уровней суммы перемножаются. Формулу (3.5) можно доказать, применяя интегральную формулу Коши (3.5.2) к правой части формулы (3.4) и затем меняя порядок суммирования по  $N$  и перемножения, а именно:

$$\begin{aligned} \Xi_0 &= \sum_N \lambda^N \prod_i \frac{1}{2\pi i} \oint x^{-(N+1)} \sum_{N_i} [e^{-\varepsilon_i/kT} x]^{N_i} dx = \\ &= \prod_i \frac{1}{2\pi i} \oint (x-\lambda)^{-1} \sum_{N_i} [e^{-\varepsilon_i/kT} x]^{N_i} dx = \\ &= \prod_i \sum_{N_i} [\lambda e^{-\varepsilon_i/kT}]^{N_i}. \end{aligned} \quad (3.6)$$

Суммирование в выражении (3.6) распространяется до бесконечности в случае бозонов и до единицы в случае фермионов. Окон-

чательно получаем

$$\Xi_0 = \prod_i (1 \mp \lambda e^{-\varepsilon_i/kT})^{\mp 1}, \quad (3.7)$$

где верхний и нижний знаки относятся соответственно к бозонам и фермионам.

В силу соотношения (3.4.11) полное число частиц определяется выражением

$$N = \sum_i \frac{1}{\lambda^{-1} e^{\varepsilon_i/kT} \mp 1}. \quad (3.8)$$

Каждое слагаемое в правой части (3.8) соответствует среднему числу частиц на данном энергетическом уровне и называется *распределением Бозе — Эйнштейна* (знак минус) или *распределением Ферми — Дирака* (знак плюс). Обозначая эти функции распределения через  $f^{(0)}(\varepsilon)$ , имеем

$$\begin{aligned} f^{(0)}(\varepsilon) &= \frac{1}{\lambda^{-1} e^{\varepsilon/kT} - 1} \quad (\text{бозоны}), \\ f^{(0)}(\varepsilon) &= \frac{1}{\lambda^{-1} e^{\varepsilon/kT} + 1} \quad (\text{фермионы}). \end{aligned} \quad (3.9)$$

Входящая в эти выражения величина  $\lambda = e^{\mu/kT}$  определяется как функция  $N$  и  $T$  из выражения (3.8). Если, как, например, в случае излучения, полное число частиц  $N$  не фиксировано, значение  $\mu$  нужно положить равным нулю, следовательно,  $\lambda = 1$ .

Рассмотрим идеальный газ бозонов или фермионов, заключенный в кубический сосуд, длина стороны которого равна  $L$ . В соответствии с квантовой механикой энергии этих частиц принимают лишь дискретные значения

$$\varepsilon_i = \frac{\hbar^2}{8mL^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2), \quad (3.10)$$

где  $n_i$ ,  $i = 1, 2, 3$  — положительные целые числа,  $m$  — масса частицы. Данный набор  $(n_1, n_2, n_3)$  определяет одно энергетическое состояние. При достаточно больших  $L$  распределение энергетических уровней будет почти непрерывным. Тогда число состояний с энергиями, не превосходящими некоторую величину  $\varepsilon$ , будет определяться  $1/8$  частью объема шара радиусом  $(8mL^2\varepsilon/\hbar^2)^{1/2}$  с центром в точке  $n_1 = n_2 = n_3 = 0$ . Указанная величина равна  $(8mL^2\varepsilon/\hbar^2)^{3/2} \pi/6$ . Следовательно, число состояний, энергии которых лежат в интервале  $(\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon)$ , есть

$$g(\varepsilon) d\varepsilon = 2\pi \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} V \varepsilon^{1/2} d\varepsilon, \quad (3.11)$$

где  $V$  — объем системы.

Функция  $g(\epsilon)$  называется *плотностью состояний*. Для частиц со спином  $1/2$  в каждом энергетическом состоянии могут находиться две частицы с противоположными спинами. В таких случаях величину  $g(\epsilon)$  следует умножить на два. Так как для свободных частиц  $\epsilon = p^2/2m$ , для числа состояний в случае идеального газа бесспиновых частиц имеем

$$g(\epsilon) d\epsilon = V \frac{4\pi p^2}{h^3} dp, \quad (3.12)$$

что совпадает с числом состояний, полученным в § 1 для излучения.

Используя последнее из соотношений (3.4.11) и заменяя суммирование интегрированием, получаем уравнение состояния

$$\frac{pV}{kT} = \mp \int_0^\infty \ln(1 \mp \lambda e^{-\epsilon/kT}) g(\epsilon) d\epsilon, \quad (3.13)$$

где верхний знак относится к бозе-газу, а нижний — к ферми-газу. Абсолютная активность  $\lambda$  определяется из условия заданного полного числа частиц  $N$  [первое соотношение (3.4.11)]. Разлагая (3.13) и указанное условие в ряд Тейлора и выполняя почленное интегрирование, получаем соответственно

$$\frac{p}{kT} = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} G_{5/2}(\lambda) \quad (3.14)$$

и

$$n = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} G_{3/2}(\lambda), \quad n = \frac{N}{V}, \quad (3.15)$$

где

$$G_s(\lambda) = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(\pm 1)^{l+1} \lambda^l}{l^s}. \quad (3.16)$$

Знак плюс соответствует распределению Бозе, минус — распределению Ферми.

Исключая  $\lambda$  из (3.14) и (3.15), получаем выражение для  $p$  как функции плотности. При высоких температурах находим

$$\frac{pv}{kT} = 1 \mp \frac{1}{2^{5/2}} \frac{h^3 n}{(2\pi mkT)^{3/2}} + \dots = 1 \mp \frac{1}{2^{5/2}} \lambda_0 + \dots \quad (3.17)$$

где знак минус соответствует статистике Бозе, знак плюс — статистике Ферми,  $\lambda_0^{-1}$  — статистическая сумма, приходящаяся на одну частицу, для удельного объема  $v$  классического газа [ср. формулу (3.5.19)]. Второй и высшие члены в (3.17) имеют квантово-статистическое происхождение. Квантовые эффекты велики в случаях малых масс, низких температур и больших плотностей. Разложение в ряд в правой части (3.17) справедливо для  $\lambda_0 < 1$

или для

$$n < \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}. \quad (3.18)$$

Величина  $h/(2\pi mkT)^{1/2}$  называется длиной тепловой волны де Бройля; величина  $h/(3mkT)^{1/2}$  соответствует тепловой энергии  $(3kT/2)$  частицы. Квантовые поправки начинают сказываться, когда среднее межчастичное расстояние в системе становится порядка длины волны де Бройля. Если  $n \geq (2\pi mkT)^{3/2}/h^3$ , газ называется *вырожденным*. Водород и гелий становятся вырожденными при низких температурах, тогда как электронный газ вырожден даже при комнатной температуре.

Уравнение (3.17) представляет собой высокотемпературное приближение. Расчет уравнения состояния для произвольных температур является далеко не простой задачей. Однако можно показать, что уравнение Бернулли

$$pV = \frac{2}{3} U \quad (3.19)$$

справедливо и для квантовых идеальных газов. В самом деле, в силу (3.15)  $\lambda$  есть функция аргумента  $vT^{3/2}$ , поэтому и величина  $N\mu/T$  является функцией  $vT^{3/2}$ . Кроме того, в силу (3.14) величина  $pV/T$  также зависит от  $vT^{3/2}$ . Следовательно, отношение  $F/T = (N\mu - pV)/T$  является функцией  $vT^{3/2}$ . Наконец, используя соотношения (3.2.12) и (3.2.14), получаем формулу (3.19).

ЗАДАЧА

Для идеального квантового газа, нагретого до высокой температуры, определить отношение удельной теплоемкости при постоянном объеме к удельной теплоемкости при постоянном давлении.

#### § 4. Конденсация Бозе — Эйнштейна

Выше ферми- и бозе-газы рассматривались совместно. При низких температурах свойства этих газов существенно различны, поэтому их следует изучать отдельно. Сначала рассмотрим идеальный бозе-газ [4].

Из распределения Бозе — Эйнштейна (3.9) определим число частиц  $N_0$  в низшем энергетическом состоянии  $\epsilon = 0$ :

$$N_0 = \frac{1}{\lambda^{-1} - 1}. \quad (4.1)$$

Поскольку число  $N_0$  должно быть положительным,  $\lambda$  не может превосходить единицы. Если  $\lambda$  много меньше единицы, то плотность  $n_0 = N_0/V$  таких частиц мала. С другой стороны, при значениях  $\lambda$ , близких к единице,  $N_0$  становится порядка  $N$ . Если в (3.8) суммирование заменить интегрированием, вводя плотность

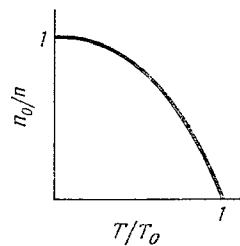
состояний (3.11). мы потеряем вклад от состояния  $\varepsilon = 0$ , равный  $N_0$ , поскольку в силу (3.11) вес этого состояния равен нулю. Для значений  $\lambda$ , близких к единице, число частиц  $N_0$  велико и член, соответствующий  $\varepsilon = 0$  в (3.8), следует учесть отдельно. Суммирование остальных членов можно выполнить с помощью интегрирования. В довольно хорошем приближении в качестве нижнего предела можно взять  $\varepsilon = 0$ . Таким образом получаем

$$n = n_0 + \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} G_{3/2}(\lambda), \quad (4.2)$$

где в соответствии с (3.16)

$$G_s(\lambda) = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{\lambda^l}{l^s}. \quad (4.3)$$

Заметим, что  $G_{3/2}(\lambda)$  является возрастающей функцией  $\lambda$ , принимающей в точке  $\lambda = 1$  наибольшее значение  $G_{3/2}(1) = 2,612^1$ .



Фиг. 4.4. Плотность числа частиц идеального бозе-газа, находящегося в низшем состоянии.

Введем температуру  $T_0$  с помощью соотношения

$$n = \frac{(2\pi mkT_0)^{3/2}}{h^3} G_{3/2}(1). \quad (4.4)$$

В силу соотношений (4.2) и (4.4) находим, что  $(n - n_0)/n < 1$  при  $T < T_0$ . Это означает, что частицы, находящиеся в низшем энергетическом состоянии, дают конечный вклад в полную плотность. Используя тот факт, что  $G_{3/2}(\lambda)$  представляет собой медленно меняющуюся функцию  $\lambda$ , получаем приближенно

$$\begin{aligned} n_1 &= n \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}, & n_0 &= n \left[1 - \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}\right], & T < T_0, \\ n_1 &= n, & n_0 &= 0, & T > T_0, \end{aligned} \quad (4.5)$$

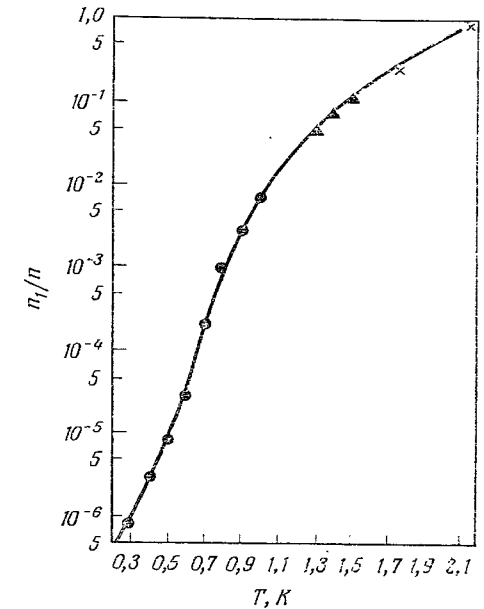
где  $n_1$  — плотность частиц в возбужденных состояниях. При температурах ниже  $T_0$  плотность  $n_0$  возрастает с понижением

<sup>1)</sup> Отсюда следует, что существует верхний предел числа частиц в возбужденных состояниях, равный  $[(2\pi mkT)^{3/2}/h^3]G_{3/2}(1)$  и убывающий с уменьшением температуры. — Прим. ред.

температуры и при 0 К становится равной полной плотности  $n$  (фиг. 4.4). Соответственно  $n_1$  уменьшается по закону  $T^{3/2}$  от значения  $n$ , отвечающего температуре  $T_0$ .

Эти теоретические результаты количественно не согласуются с экспериментальными данными по жидкому гелию. На фиг. 4.5 изображена температурная зависимость величины  $n_1/n$  по данным Ярнеля и др. [5]<sup>1)</sup>. Как можно заметить, зависимость этой величины от температуры не соответствует закону  $T^{3/2}$ , а является более сильной, а именно близка к закону  $T^{5,5}$ .

Поскольку при температуре  $T_0$  плотность  $n_0$  внезапно начинает возрастать, термодинамические функции идеального газа при этой температуре испытывают скачок. В частности, когда темпе-



Фиг. 4.5. Отношение  $n_1/n$ , полученное из экспериментов на жидком гелии. (По Ярнелю и др. [5].)

ратура падает ниже  $T_0$ , давление почти перестает зависеть от объема. Это происходит по той причине, что при температурах ниже  $T_0$  величину  $G_s(\lambda)$  можно заменить ее значением  $G_s(1)$ ; при этом уравнение (3.14) дает

$$\frac{p}{kT} = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} G_{3/2}(1) = n_1 \frac{G_{3/2}(1)}{G_{3/2}(1)}. \quad (4.6)$$

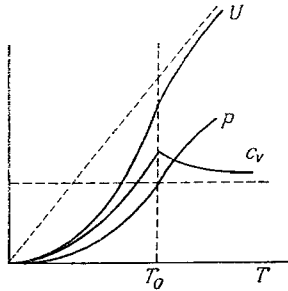
Согласно (4.6), давление является функцией только от температуры и не зависит от объема. При  $T > T_0$  величиной  $n_0$  можно пренебречь, и давление будет по-прежнему определяться уравнениями (3.14) и (3.15). Уравнение (4.6) дает меньшую величину давления, чем (3.14).

Внутреннюю энергию можно найти из уравнения (3.19). Затем, дифференцируя ее по температуре  $T$ , получаем теплоемкость. Наклон кривой зависимости теплоемкости от температуры при  $T = T_0$  обнаруживает скачок.

<sup>1)</sup> Об электронной теплоемкости см. [26].

Указанное различие свойств бозе-газа выше и ниже температуры  $T_0$  свидетельствует о наличии в точке  $T_0$  фазового перехода. Причиной этого перехода является накопление частиц в низшем состоянии, обусловленное статистикой Бозе — Эйнштейна. Упомянутое явление носит название *конденсации Бозе — Эйнштейна* или просто бозе-конденсации.

Мы рассматривали идеальный бозе-газ. Однако описанное явление конденсации напоминает  $\lambda$ -переход в жидком гелии. Ядра обычного гелия ( $\text{He}^4$ ) состоят из двух нейтронов и двух протонов и, следовательно, подчиняются статистике Бозе — Эйнштейна. В жидком гелии  $\lambda$ -переход соответствует температуре 2,18 К, что весьма близко к значению температуры  $T_0 = 3,13$  К



Фиг. 4.6. Схематические кривые, иллюстрирующие свойства идеального бозе-газа.

пайденному из соотношения (4.4). Кривая температурной зависимости теплоемкости имеет в  $\lambda$ -точке скачок, напоминающий греческую букву  $\lambda$ .

Однако между  $\lambda$ -переходом и бозе-конденсацией идеального газа существует различие. Теплоемкость жидкого гелия логарифмически расходится в  $\lambda$ -точке, а значит, фазовый переход является переходом второго рода, тогда как в идеальном бозе-газе мы имеем фазовый переход третьего рода. Тем не менее существенная роль статистики Бозе в  $\lambda$ -переходе совершенно очевидна, поскольку в жидком  $\text{He}^3$ , который подчиняется статистике Ферми — Дирака, подобного перехода не наблюдается.

На фиг. 4.6 схематически изображены кривые температурной зависимости внутренней энергии  $U$ , давления  $p$  и теплоемкости  $C_V$  идеального бозе-газа.

При изучении бозе-газа мы часто встречаем функцию  $G_s(\lambda)$ . Рассмотрим свойства этой функции вблизи критической температуры. Для этого произведем замену независимой переменной [6]

$$\lambda = e^{-\alpha} \quad (4.7)$$

и применим преобразование Меллина к функции  $G_s(\alpha)$ <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Автор использует прежнее обозначение  $G_s(\alpha)$  для новой функции  $G_s(e^{-\alpha})$ . — Прим. перев.

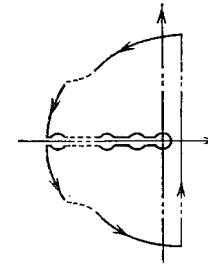
В результате получим

$$\mathcal{G}_s(q) = \int_0^\infty \sum_{n=1}^\infty n^{-s} e^{-n\alpha} \alpha^{q-1} d\alpha = \Gamma(q) \zeta(q+s), \quad (4.8)$$

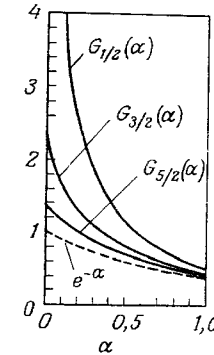
где  $\zeta(q+s)$  — дзета-функция Римана. Обратное преобразование имеет вид

$$G_s(\alpha) = \frac{1}{2\pi i} \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} \mathcal{G}_s(q) \alpha^{-q} dq. \quad (4.9)$$

Возможный выбор контура интегрирования с обходом полюсов подынтегрального выражения показан на фиг. 4.7. Учитывая,



Фиг. 4.7. Контур интегрирования в формуле обратного преобразования Меллина (4.9).



Фиг. 4.8. Функции Бозе  $G_s(\alpha)$  для  $1 \geq \alpha \geq 0$ .

что  $\zeta(q+s)$  имеет полюс в точке  $s = 1 - q$  с вычетом 1, а полюса  $\Gamma(s)$  расположены в точках  $s = -n$ , вычеты в которых равны  $(-1)^n/n!$ , получаем

$$G_s(\alpha) = \Gamma(1-s) \alpha^{s-1} + \sum_{n=0}^\infty \frac{(-1)^n}{n!} \zeta(s-n) \alpha^n. \quad (4.10)$$

Дифференцирование этого соотношения по  $\alpha$  дает

$$\frac{\partial^n G_s(\alpha)}{\partial \alpha^n} = (-1)^n G_{s-n}(\alpha). \quad (4.11)$$

При  $\alpha \rightarrow 0$  функция  $G_s(\alpha)$  имеет особенность вида  $\alpha^{-|s-1|}$ , если  $s < 1$ , логарифмическую особенность  $\ln(1/\alpha)$ , если  $s = 1$ , и, наконец, стремится к  $\zeta(s)$ , если  $s > 1$ . Для  $s$  из интервала  $1 < s \leq 2$  тангенс угла наклона функции  $G_s(\alpha)$  бесконечен в точке  $\alpha = 0$ . Вдоль отрицательной полуоси  $-\infty < \alpha \leq 0$  следует

произвести разрез комплексной плоскости  $\alpha$ , разделяющий различные ветви  $G_s(\alpha)$ .

Для не слишком больших  $s > 0$  ряд (4.10) быстро сходится вблизи  $\alpha = 0$ . Таким образом, для  $\alpha \leq 1$  имеем разложения

$$\begin{aligned} G_{1/2}(\alpha) &= 1,77\alpha^{-1/2} - 1,46 + 0,208\alpha - 0,0128\alpha^2, \\ G_{3/2}(\alpha) &= -3,54\alpha^{1/2} + 2,61 + 1,46\alpha - 0,104\alpha^2 + 0,00425\alpha^3, \\ G_{5/2}(\alpha) &= 2,36\alpha^{3/2} + 1,34 - 2,61\alpha - 0,730\alpha^2 + 0,0347\alpha^3. \end{aligned} \quad (4.12)$$

Эти разложения могут быть полезными при исследовании свойств бозе-газа вблизи точки конденсации, которая соответствует значению  $\alpha = 0$ . Иногда может также оказаться удобным интегральное представление

$$\begin{aligned} G_s(\alpha) &= \frac{1}{\Gamma(s)} \int_0^\infty \frac{x^{s-1}}{e^{x+\alpha}-1} dx = \\ &= \frac{1}{\Gamma(s)} \left\{ \int_1^\infty \left[ \frac{1}{x-e^{-\alpha}} - \frac{1}{x} (\ln x)^{s-1} \right] dx \right\}. \end{aligned} \quad (4.13)$$

На фиг. 4.8 изображены функции Бозе  $G_s(\alpha)$  на интервале  $1 \geq \alpha \geq 0$ .

### § 5. Фононы и ротоны

В 1941 г. Ландау [7] объяснил необычные свойства He II видом его энергетического спектра. Позднее, в 1947 г. он уточнил форму этого спектра [8] в целях объяснения эксперимента Пешкова [9] по распространению второго звука в жидком гелии<sup>1)</sup>.

Основываясь на том обстоятельстве, что He II нельзя считать газом и в то же время его теплоемкость при низких температурах пропорциональна  $T^3$ , Ландау высказал предположение о существовании в He II фононных возбуждений. Фононная часть спектра определяется выражением

$$\varepsilon(p) = cp, \quad p \ll p_0, \quad (5.1)$$

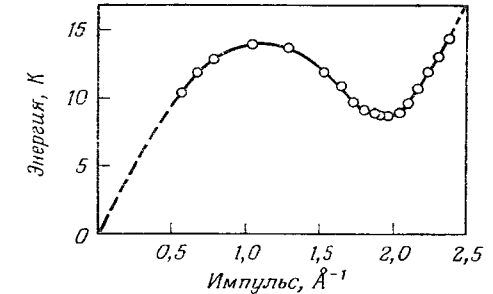
где  $c$  — скорость звука. При более высоких температурах в He II могут существовать вихревые движения небольших скоплений атомов гелия. Ландау рассматривал такие движения как элементарные возбуждения и ввел для них энергетический спектр, подобный спектру свободных частиц, который отсчитывается от некоторой конечной энергии  $\Delta$  и некоторого импульса  $p_0$ :

$$\varepsilon(p) = \Delta + \frac{(p-p_0)^2}{2m_{\text{эфф}}}, \quad p \sim p_0. \quad (5.2)$$

<sup>1)</sup> Подобную форму энергетического спектра теоретически получил Н. Н. Боголюбов [27] в 1947 г. для фононов в слабо неидеальном бозе-газе. — Прим. ред.

Здесь  $m_{\text{эфф}}$  — эффективная масса элементарных возбуждений, которые называются *ротонами*<sup>1)</sup>.

Обе части энергетического спектра (5.1) и (5.2) в действительности оказываются связанными между собой. Этот спектр был определен по дифракции нейтронов и другими методами. На



Фиг. 4.9. Энергетический спектр жидкого гелия при температуре 1,1 К. (По Ярнелю и др. [5].)

фиг. 4.9 приведены результаты прямого измерения спектра с помощью неупругого рассеяния нейтронов при температуре 1,1 К. Для трех параметров формулы (5.2) найдены следующие значения:

$$\begin{aligned} \frac{p_0}{\hbar} &= (1,92 \pm 0,01) \text{ \AA}^{-1}, \\ \frac{\Delta}{k} &= (8,65 \pm 0,04) \text{ К}, \\ m_{\text{эфф}} &= (0,16 \pm 0,01) m, \end{aligned} \quad (5.3)$$

где  $m$  — масса атома гелия. В силу взаимодействия элементарных возбуждений энергетическая щель  $\Delta$  слабо зависит от температуры. Для описания этой зависимости было предложено следующее эмпирическое соотношение:

$$\frac{\Delta}{k} = 8,68 - 0,0084T^7 \text{ К}. \quad (5.4)$$

Энергетический спектр элементарных возбуждений определяет термодинамику He II. Так как предполагается, что фононы и ротоны подчиняются статистике Бозе, их числа описываются выражениями

$$\begin{aligned} N_p &= \frac{4\pi V}{h^3} \int \frac{p^2 dp}{e^{cp/\hbar T} - 1}, \\ N_r &= \frac{4\pi V}{h^3} \int \frac{p^2 dp}{\exp \left\{ \frac{\Delta}{kT} + \frac{(p-p_0)^2}{2m_{\text{эфф}}kT} \right\} - 1}. \end{aligned} \quad (5.5)$$

<sup>1)</sup> В действительности ротонный участок спектра (5.2) не связан с вихревыми движениями, а его название имеет лишь исторический смысл. — Прим. ред.

Знаменатели подынтегральных выражений в (5.5) не содержат абсолютной активности [см. замечание после формул (3.9)].

При низких температурах термодинамические свойства в основном определяются фононами с малыми импульсами. Поэтому интегрирование в формуле для числа фононов можно распространить до бесконечности:

$$N_p = 4\pi \left(\frac{kT}{\hbar c}\right)^3 V \int_0^{\infty} \frac{x^2 dx}{e^x - 1} = \frac{V}{\pi^2} \left(\frac{kT}{\hbar c}\right)^3 \zeta(3), \quad (5.6)$$

где  $\zeta(3) = 1,202$ . Учитывая, что  $\zeta(4) = \pi^4/90$ , находим фононный вклад в свободную энергию

$$F_p = 4\pi kT \left(\frac{kT}{\hbar c}\right)^3 V \int_0^{\infty} \ln(1 - e^{-x}) x^2 dx = -\frac{\pi^4 kT}{90 \zeta(3)} N_p. \quad (5.7)$$

Отсюда для теплоемкости  $C_{Vp}$  имеем

$$C_{Vp} = \frac{2\pi^4 k}{15 \zeta(3)} N_p. \quad (5.8)$$

Для вычисления ротонного вклада учтем, что  $\Delta \gg kT$ . Приближенное вычисление интеграла для  $N_r$  дает

$$N_r = \frac{4\pi V}{\hbar^3} \exp\left(-\frac{\Delta}{kT}\right) \int \left\{ \exp\left[-\frac{(p-p_0)^2}{2m_{\text{эфф}} kT}\right] \right\} p^2 dp. \quad (5.9)$$

Поскольку основной вклад в интеграл по импульсам определяется областью  $p \sim p_0$ , пределы интегрирования можно и в этом случае распространить до бесконечности, что приводит к следующему приближенному выражению:

$$N_r = \frac{2(m_{\text{эфф}} kT)^{3/2} p_0^3 V}{(2\pi)^{3/2} \hbar^3} e^{-\Delta/kT}. \quad (5.10)$$

Ротонный вклад в свободную энергию и теплоемкость можно записать через  $N_r$  в виде

$$F_r = -kT N_r, \quad (5.11)$$

$$C_{Vr} = kN_r \left[ \frac{3}{4} + \frac{\Delta}{kT} + \left(\frac{\Delta}{kT}\right)^2 \right]. \quad (5.12)$$

Эти результаты согласуются с экспериментом.

## § 6. Теплоемкость ферми-газа и ферми-жидкости

Функция распределения идеального ферми-газа определяется выражением (3.9), которое мы здесь приводим снова:

$$f^{(0)}(\varepsilon) = \frac{1}{\exp[(\varepsilon - \mu)/kT] + 1}. \quad (6.1)$$

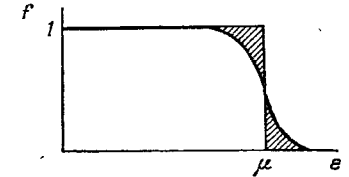
При температуре 0 К эта функция принимает значения

$$f^{(0)}(\varepsilon) = \begin{cases} 1, & \varepsilon < \varepsilon_0, \\ 0, & \varepsilon > \varepsilon_0, \end{cases} \quad (6.2)$$

где  $\varepsilon_0$  — химический потенциал при 0 К. В силу (3.8) имеем

$$\varepsilon_0 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3n}{4\pi g}\right)^{2/3}, \quad (6.3)$$

где  $g$  — степень вырождения уровня, связанная со спином. Для электронов  $g = 2$ , а для бесспиновых частиц следует положить



Фиг. 4.10. Распределение Ферми при низких температурах.

$g = 1$ . В случае одновалентных металлов значение  $\varepsilon_0$  приблизительно равно 10 эВ, что соответствует 11 606 К. Часто вместо  $\varepsilon_0$  употребляют величину  $k_0$ , которая определяется соотношениями

$$\varepsilon_0 = \frac{\hbar^2}{2m} k_0^2, \quad k_0 = 2\pi \left(\frac{3N}{4\pi Vg}\right)^{1/3}. \quad (6.4)$$

Здесь  $k_0$  — радиус сферы Ферми, которая задается в  $k$ -пространстве функцией (6.2).

Внутренняя энергия при 0 К, т. е. нулевая энергия, равна

$$U_0 = \frac{3}{5} N \varepsilon_0. \quad (6.5)$$

Функция распределения (6.2) и нулевая энергия определяются принципом Паули, согласно которому в одном и том же энергетическом состоянии не может находиться более одного электрона. Используя (6.5) и универсальное соотношение (3.19), получаем нулевое давление

$$p_0 = \frac{2}{5} n \varepsilon_0 = cV^{-5/3}, \quad (6.6)$$

где  $c$  — коэффициент пропорциональности.

При температурах, отличных от 0 К, фермиевская функция распределения уже теряет свою ступенчатую форму. Частицы, состояния которых соответствуют заштрихованной области энергий, меньших  $\mu$  на фиг. 4.10, переходят в возбужденные состояния с энергиями выше  $\mu \sim \varepsilon_0$ . Элементарная оценка площади заштрихованной области показывает, что примерно  $NkT/\varepsilon_0$  частиц находятся в состояниях с энергиями выше  $\varepsilon_0$ . Так как энергия возбуж-

дения порядка  $kT$ , то нетрудно прийти к выводу, что приращение внутренней энергии пропорционально  $(kT)^2$ .

Более точный расчет, подтверждающий этот факт, принадлежит Зоммерфельду [10]. Рассмотрим интегралы, определяющие внутреннюю энергию и число фермионов:

$$U = \frac{3}{2} N \left( \frac{1}{\varepsilon_0} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} \varepsilon^{3/2} f^{(0)}(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (6.7)$$

$$N = \frac{3}{2} N \left( \frac{1}{\varepsilon_0} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} \varepsilon^{1/2} f^{(0)}(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (6.8)$$

Эти интегралы можно записать в виде

$$J = \int_0^{\infty} \phi(\varepsilon) f^{(0)}(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (6.9)$$

где  $\phi(\varepsilon)$  предполагается медленно меняющейся функцией  $\varepsilon$ .

Отметим, что производная  $df^{(0)}/d\varepsilon$  имеет острый максимум в точке  $\varepsilon = \mu$ , в которой

$$-\left[ \frac{\partial (\ln f^{(0)})}{\partial (\ln \varepsilon)} \right]_{\varepsilon=\mu} = \frac{1}{2} \frac{\mu}{kT} \gg 1. \quad (6.10)$$

При низких температурах, т. е. вблизи 0 К,  $\mu$  почти не отличается от  $\varepsilon_0$ .

Интегрируя (6.9) по частям, находим

$$J = -kT \int_{-\infty}^{\infty} \phi_1(x) \frac{df^{(0)}(x)}{dx} dx, \quad (6.11)$$

где

$$\phi_1(x) = \int_0^x \phi(x) dx, \quad x = \frac{\varepsilon - \mu}{kT}, \quad (6.12)$$

и где нижний предел интегрирования  $-\mu/kT$  заменен на  $-\infty$ .

Разлагая  $\phi_1(x)$  около нуля

$$\phi_1(x) = \phi_1(0) + x \left( \frac{d}{dx} \phi_1 \right)_0 + \frac{1}{2} x^2 \left( \frac{d^2}{dx^2} \phi_1 \right)_0 + \dots, \quad (6.13)$$

и используя формулы

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{x^{2m} dx}{(1+e^x)(1+e^{-x})} = 2(2m!) \sum_j \frac{(-1)^{j+1}}{j^{2m}}, \quad (6.14)$$

$$\sum_{j=1}^{\infty} \frac{(-1)^{j+1}}{j^2} = \frac{\pi^2}{12}, \quad \sum_{j=1}^{\infty} \frac{(-1)^{j+1}}{j^4} = \frac{7\pi^4}{720},$$

находим

$$J = \int_0^{\mu} \phi(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \left( \frac{d^2 \phi}{d\varepsilon^2} \right)_{\varepsilon=\mu} + \frac{7\pi^4}{360} (kT)^4 \left( \frac{d^4 \phi}{d\varepsilon^4} \right)_{\varepsilon=\mu} + \dots \quad (6.15)$$

С помощью этого результата легко получить следующие приближенные выражения:

$$N = N \left( \frac{\mu}{\varepsilon_0} \right)^{3/2} \left[ 1 + \frac{\pi^2}{8} \left( \frac{kT}{\varepsilon_0} \right)^2 \right],$$

$$U = \frac{3}{5} N \varepsilon_0 \left[ 1 + \frac{5}{12} \pi^2 \left( \frac{kT}{\varepsilon_0} \right)^2 \right],$$

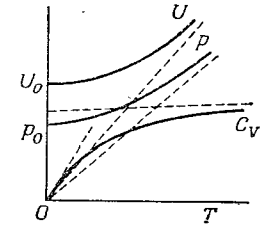
$$C_V = N \frac{\pi^2}{2} \frac{k^2 T}{\varepsilon_0} \left[ 1 - \frac{3}{10} \pi^2 \left( \frac{kT}{\varepsilon_0} \right)^2 \right],$$

$$p = \frac{2}{5} n \varepsilon_0 \left[ 1 + \frac{5}{12} \pi^2 \left( \frac{kT}{\varepsilon_0} \right)^2 \right]. \quad (6.16)$$

Эти результаты схематически изображены на фиг. 4.11.

Выражения (6.16) показывают, что внутренняя энергия пропорциональна  $(kT)^2$ , а теплоемкость пропорциональна  $k^2 T/\varepsilon_0$  и что давление не обращается в нуль при абсолютном нуле

Фиг. 4.11. Схематические кривые, иллюстрирующие свойства идеального ферми-газа.



температуры. Согласно определению (6.6), величина  $2/5 n \varepsilon_0$  есть нулевое давление. Для одновалентных металлов это давление имеет порядок 200 000 атм. Однако такое огромное давление компенсируется силами притяжения со стороны ионов, поэтому электроны остаются в металле, а не разлетаются из него.

Линейная зависимость теплоемкости от температуры является одним из наиболее существенных результатов квантовой статистики. Экспериментальный коэффициент пропорциональности  $\gamma$  в выражении

$$\frac{C_V}{N} = c_V = \gamma T \quad (\text{на один атом}) \quad (6.17)$$

несколько выше своего теоретического значения

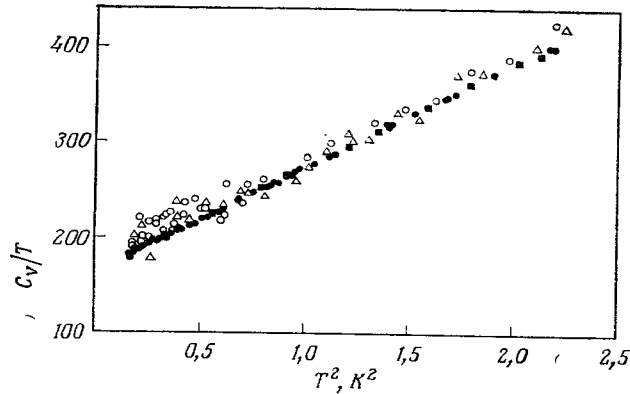
$$\gamma = \frac{\pi^2}{2} \frac{k^2}{\varepsilon_0} z. \quad (6.18)$$

Здесь  $z$  — число валентных электронов на один атом,  $k$  — постоянная Больцмана. Для одного моля одновалентного металла, в котором  $z = 1$ , коэффициент пропорциональности равен

$$\gamma_m = 3,25 \cdot 10^{-5} V_m^{2/3} n^{1/3} \frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{К}^2}, \quad (6.19)$$

где  $V_m$  — молярный объем,  $n$  — число молей.

На фиг. 4.12 представлены результаты измерений удельной теплоемкости чистого золота, полученные Мартином [3]. Здесь



Фиг. 4.12. Экспериментальная удельная теплоемкость электронного газа в золоте. (По Мартину [3].)

Величина  $C_V/T$  выражена в мккал/К<sup>2</sup>·г·атом.

удельная теплоемкость, отнесенная к  $T$ , изображена в зависимости от  $T^2$ , поскольку вклад, обусловленный решеткой, пропорционален  $T^3$ . Результаты ложатся на прямую, точка пересечения которой с осью ординат определяет величину  $\gamma$ . Мартин получил следующие значения  $\gamma$  (в мккал/К<sup>2</sup>·г·атом) и постоянной Дебая при 0 К:

Cu	$\gamma = 165,2 \pm 0,8,$	$\vartheta = 345,8 \pm 1,2,$
Ag	$\gamma = 153,1 \pm 0,9,$	$\vartheta = 227,3 \pm 0,6,$
Au	$\gamma = 165,1 \pm 1,0,$	$\vartheta = 162,3 \pm 0,5.$

В табл. 4.1 приведены отношения экспериментальных и теоретических значений  $\gamma$ . Следует отметить, что экспериментальные значения  $\gamma$  обычно больше теоретических. Для натрия  $\gamma$  превышает почти на 20% значение, рассчитанное для свободных электронов.

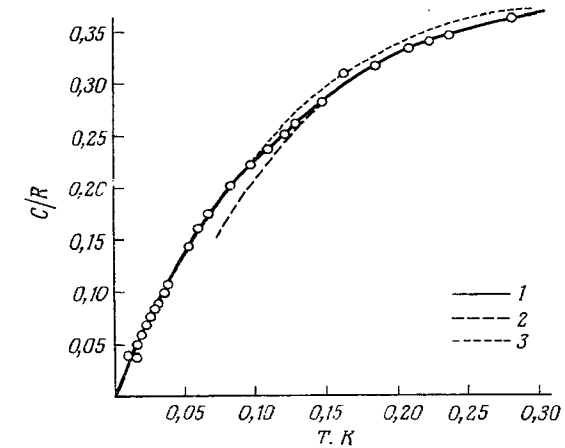
На фиг. 4.13 изображена теплоемкость жидкого He<sup>3</sup>, который также подчиняется статистике Ферми [11]. Из этого графика, построенного в крупном масштабе, видно, что ниже температуры 0,04 К теплоемкость почти пропорциональна  $T$ .

Таблица 4.1

Значения постоянных в выражении для электронной теплоемкости

	Cu	Ag	Au	Li	Na	K
$\varepsilon_0$ , эВ	7,04	5,51	5,51	4,76	3,20	2,12
$\gamma/\gamma_{\text{своб}}$	1,38	1,01	1,09	2,32	1,22	1,10

Такую линейную зависимость можно объяснить на основе теории ферми-жидкости Ландау [12]. Возбуждения в ферми-жидкостях, таких, как жидкий He<sup>3</sup>, не обязательно являются



Фиг. 4.13. Теплоемкость жидкого He<sup>3</sup>, отнесенная к газовой постоянной (По Андерсону и др. [11].)

1 — данные Андерсона и др.; 2 — данные Брюэра и др.; 3 — данные Стройжэна и др.

невзаимодействующими. Однако, если взаимодействия включаются очень медленно (адиабатически), энергетические состояния все еще можно классифицировать как состояния свободных частиц (квазичастиц).

Если каждому состоянию  $i$  отвечает  $N_i$  квазичастиц, энтропию можно подсчитать из комбинаторных соображений, что дает

$$S = -k \sum_i [N_i (\ln N_i) + (1 - N_i) \ln (1 - N_i)]. \quad (6.20)$$

Предположим, что приращение энергии можно записать в виде

$$\delta E = \sum_i \varepsilon_i \delta N_i. \quad (6.21)$$



Если полное число квазичастиц равно числу атомов, то имеем

$$N = \sum_i N_i. \quad (6.22)$$

Распределение чисел  $N_i$ , реализующее максимум энтропии при заданных  $E$  и  $N$ , можно найти методом лагранжевых множителей. В результате получим следующее распределение:

$$N_i = \frac{1}{\exp[(\varepsilon_i - \mu)/kT] + 1}, \quad (6.23)$$

которое соответствует распределению Ферми с тем лишь отличием, что в данном случае  $\varepsilon_i$  может зависеть от температуры.

При очень низких температурах, когда число квазичастиц чрезвычайно мало, теплоемкость можно найти, дифференцируя внутреннюю энергию, в которую вместо величины  $\varepsilon_i$  подставлено ее значение при нулевой температуре  $\varepsilon_i^0$ . Таким образом, имеем

$$\frac{\partial U}{\partial T} = \sum \varepsilon_i^0 \frac{\partial N_i}{\partial T}, \quad (6.24)$$

и вычисление теплоемкости проводится так же, как в случае свободных фермионов, что приводит к результату (6.17). Если эффективная масса квазичастицы есть  $m^*$  и  $g = 2$ , то получаем

$$\frac{C_V}{N} = \left(\frac{V\pi}{3N}\right)^{2/3} \frac{m^*}{\hbar^2} k^2 T. \quad (6.25)$$

Сравнение с экспериментом дает для  $m^*$  при нулевом давлении значение  $2,88 m_3$ , где  $m_3$  — масса атома  $\text{He}^3$ :

$$m_3 = 5,007 \cdot 10^{-24} \text{ г.}$$

В большинстве измерений теплоемкости жидкого  $\text{He}^3$  температура определялась в магнитной температурной шкале  $T^*$ , для чего использовался порошок из нитратов церия и магния. Эта температура совпадает с температурой по абсолютной шкале вплоть до 3 мК. Ниже 3 мК появляется расхождение, однако, как показывают оценки, оно не превышает нескольких десятых миллиградуса.

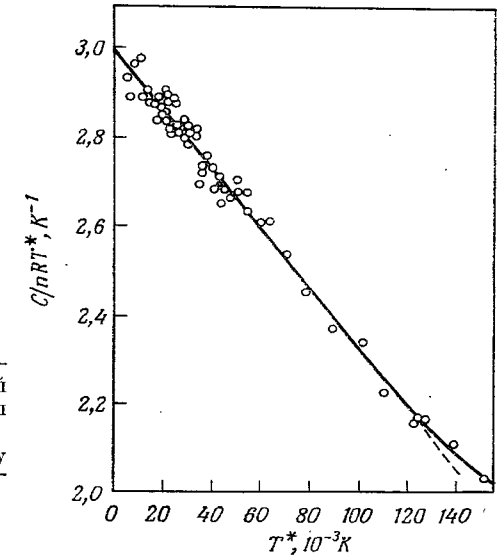
На фиг. 4.14 приведен график зависимости теплоемкости жидкого  $\text{He}^3$  от магнитной температуры  $T^*$  [12]. По оси ординат отложена приведенная теплоемкость  $C/nR$  (где  $n$  — число молей), деленная на  $T^*$ . В пределах экспериментальной ошибки отношение  $C/nRT^*$  линейно меняется с температурой  $T^*$  в области от самых низких температур до 125 мК. Лишь в окрестности точки 125 мК экспериментальные точки лежат несколько выше продолжения первоначальной прямой. Результаты можно описать соотношением

$$\frac{C}{nRT^*} = A - BT^*, \quad (6.26)$$

в котором постоянные  $A$  и  $B$  составляют соответственно  $4,63 \text{ К}^{-1}$  и  $22,5 \text{ К}^{-2}$ . Для температур выше 50 мК экспериментальные данные описываются также соотношением

$$\frac{C}{nRT} = A + \Gamma T^2 \ln\left(\frac{T}{\theta}\right), \quad (6.27)$$

где  $\Gamma$  и  $\theta$  — постоянные. Существуют теории, подтверждающие соотношения (6.26) и (6.27) [13].



Фиг. 4.14. Зависимость теплоемкости жидкого  $\text{He}^3$  от магнитной температуры  $T^*$ . (По Мота и др. [12].)

При очень низких температурах эту зависимость можно описать соотношением  $C/nRT^* = \gamma - \beta T^*$ .

## § 7. Элементарная теория явлений переноса в вырожденных газах

Квантовые газы могут отличаться от классических не только своими равновесными свойствами, рассмотренными в предыдущем параграфе, но и характером процессов переноса. Мы исследуем это различие с помощью элементарного метода, описанного в гл. 1, § 6 [14].

### 1. Бозе-газ

Изучим влияние конденсации Бозе — Эйнштейна на процессы переноса. Частицы, находящиеся в низшем энергетическом состоянии, имеют равный нулю импульс и поэтому не могут осуществлять перенос физических величин. Средняя скорость частиц в возбуж-

денных состояниях равна

$$\bar{v} = \left( \frac{2kT}{m\pi} \right)^{1/2} \frac{\pi^2}{3G_{3/2}(1)} = 1,26 \left( \frac{2kT}{m\pi} \right)^{1/2}. \quad (7.1)$$

Эта величина лишь немногим меньше средней скорости для максвелловского газа [см. формулу (1.3.1)]. Средняя длина свободного пробега  $l$  обратно пропорциональна плотности. Положим

$$l = \frac{1}{Qn}, \quad (7.2)$$

где  $Q$  — эффективное сечение, равное по порядку величины квадрату молекулярного диаметра. При низких температурах для модели твердых сферических частиц имеем  $Q \approx 4\pi a^2$ , т. е.  $Q$  приблизительно в 4 раза превосходит сечение в классическом случае [ср. с формулой (1.5.2)]. Таким образом, вязкость при температурах  $T < T_0$  определяется выражением

$$\eta = \frac{\pi^2}{9} \left( \frac{2mkT}{\pi} \right)^{1/2} \frac{n_1}{nQG_{3/2}(1)}. \quad (7.3)$$

Здесь мы использовали соотношение (4.6.3).

Аналогичным образом вычисляется коэффициент теплопроводности. Согласно соотношениям (3.19) и (4.6) для внутренней энергии, приходящейся на одну частицу, имеем

$$\frac{U}{N_1} = \frac{3}{2} kT \frac{G_{5/2}(1)}{G_{3/2}(1)}. \quad (7.4)$$

Эту энергию переносят возбужденные частицы, плотность которых есть  $n_1$ . С помощью соотношений (4.6.6) и (7.4) находим для коэффициента теплопроводности

$$\kappa = \frac{\pi^2}{3} k \left( \frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} \frac{n_1}{nQ} \frac{G_{5/2}(1)}{G_{3/2}^2(1)}. \quad (7.5)$$

Поскольку  $n_1/n$  зависит от температуры, как это можно видеть из формулы (4.5), температурная зависимость вязкости и коэффициента теплопроводности имеет иной вид, чем в случае максвелловского газа.

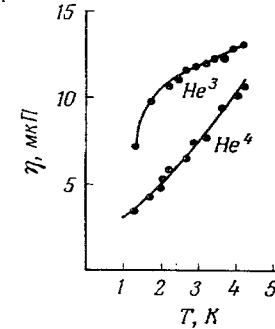
## 2. Ферми-газ

При 0 К средняя скорость фермионов равна

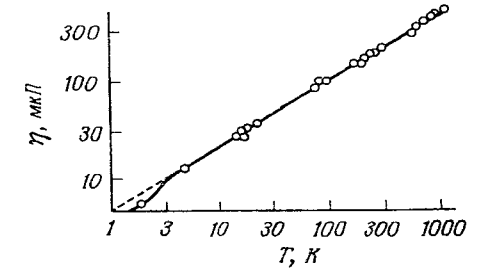
$$\bar{v} = \frac{3}{4} \left( \frac{2\varepsilon_0}{m} \right)^{1/2}. \quad (7.6)$$

С другой стороны, средняя длина свободного пробега фермионов при абсолютном нуле температуры равна бесконечности, поскольку все уровни энергии, лежащие ниже  $\varepsilon_0$ , заполнены и частицы не

могут переходить в другие состояния. При небольшом повышении температуры возникают свободные энергетические уровни ниже  $\varepsilon_0$  и возбужденные частицы, число которых пропорционально  $kT/\varepsilon_0$ . Средняя длина свободного пробега обратно пропорциональна



Фиг. 4.15. Вязкость газообразных He<sup>3</sup> и He<sup>4</sup>. (По Беккеру и др. [15].)



Фиг. 4.16. Вязкость газообразного He<sup>4</sup> в широком интервале температур.

Прямая линия соответствует закону  $\eta = 5,023 T^{0,447}$  мкП. Штриховая линия является экстраполяцией прямолинейного участка.

числу возбужденных частиц и вероятности их перехода в другие состояния, причем последняя пропорциональна числу незанятых уровней. Таким образом, имеем

$$l = \frac{1}{nQ} \left( \frac{\varepsilon_0}{kT} \right)^2. \quad (7.7)$$

Для средней скорости в первом приближении остается справедливой формула (7.6). Для вязкости получаем

$$\eta = \frac{1}{4} \left( \frac{\varepsilon_0}{kT} \right)^2 \frac{(2\varepsilon_0 m)^{1/2}}{Q}. \quad (7.8)$$

Итак, вязкость вблизи 0 К пропорциональна  $T^{-2}$ .

Из (6.17) находим удельную теплоемкость

$$c_V = \frac{\pi^2}{2} \frac{k^2 T}{m\varepsilon_0} \quad (\text{на один атом и на единицу массы}). \quad (7.9)$$

Таким образом, коэффициент теплопроводности пропорционален  $T^{-1}$ :

$$\kappa = \frac{\pi^2}{8} k \left( \frac{\varepsilon_0}{kT} \right) \frac{(2\varepsilon_0)^{1/2}}{Q m^{1/2}}. \quad (7.10)$$

На фиг. 4.15 приводятся экспериментальные данные Беккера и др. [15] по вязкости газообразного He<sup>3</sup>. Для сравнения рядом нанесены данные по вязкости газообразного He<sup>4</sup>. Чтобы исключить сжижение газов, эксперимент проводился при пониженном давлении.

На фиг. 4.16 изображена вязкость  $\text{He}^4$  в широком интервале температур [15—17]. Для прямолинейного участка находим

$$\eta = 5,023T^{0,647} \text{ мкП.} \quad (7.11)$$

Показатель степени больше 0,5, что указывает на влияние межмолекулярных сил.

### § 8. Эффект де Гааза — ван Альфена

В 1930 г. де Гааз и ван Альфен обнаружили, что магнитная восприимчивость висмута не остается постоянной, как ранее ожидалось, а мепяется в зависимости от магнитного поля, причем это изменение носит характер осцилляций. Это поистине удивительное явление, которое наблюдается лишь при очень низких температурах, получило название *эффекта де Гааза — ван Альфена*. Ландау, опираясь на низкотемпературный характер этого эффекта, показал в 1930 г., что его теоретическое объяснение должно основываться на квантовании в магнитном поле состояний свободных электронов. Около 1952 г. в работе Лифшица (и более поздней работе Лифшица и Косевича [18]) и независимо в работе Онсагера [19] были исследованы свойства металлов с произвольной энергетической поверхностью. Эти исследования показали, что период осцилляций де Гааза — ван Альфена обратно пропорционален площади сечения поверхности Ферми плоскостью, перпендикулярной полю. С тех пор было выполнено множество теоретических исследований эффекта де Гааза — ван Альфена [20—22].

Благодаря этим исследованиям эффект де Гааза — ван Альфена стал одним из наиболее мощных методов изучения структуры поверхности Ферми в металлах.

В магнитном поле, параллельном оси  $z$ , свободный электрон может свободно двигаться вдоль этой оси, но совершает циклотронное вращение в плоскости  $xy$ , перпендикулярной магнитному полю. Энергия такого электрона имеет вид

$$\varepsilon_n(k_z) = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_0 + \frac{\hbar^2}{2m} k_z^2, \quad (8.1)$$

где  $\omega_0 = eH/mc$  — циклотронная частота.

В плоскости  $(k_x, k_y)$  энергия квантована. Плотность числа состояний в этой плоскости равна

$$\frac{1}{4\pi^2} dk_x dk_y = \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right) \left\{ \pi d \left[ \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2) \right] \right\},$$

откуда получаем следующее выражение для плотности состояний на энергетический интервал между  $\varepsilon_n$  и  $\varepsilon_{n+1}$ :

$$\frac{1}{4\pi^2} \frac{2m\pi}{\hbar^2} \hbar\omega_0 = \frac{eH}{\hbar c}, \quad (8.2)$$

так как кинетическая энергия в этой плоскости есть

$$\frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2) = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_0. \quad (8.3)$$

Величина  $\pi (k_x^2 + k_y^2)$  дает площадь перпендикулярного к направлению  $k_z$  сечения энергетической поверхности. Мы вскоре увидим, что магнитная восприимчивость при низких температурах определяется величиной  $\varepsilon_0/\omega_0\hbar$ . Поэтому эффект де Гааза — ван Альфена можно использовать для определения сечения поверхности Ферми<sup>1)</sup>. Хотя мы рассмотрим лишь случай сферической поверхности Ферми, выводы, к которым мы в итоге придем, справедливы и для более общих случаев, что делает рассматриваемый эффект в высшей степени полезным.

Будем вычислять восприимчивость в предположении, что

$$\varepsilon_0 \gg \omega_0\hbar > kT, \quad (8.4)$$

где  $\varepsilon_0$  — энергия Ферми. Это предположение является необходимым условием возникновения эффекта де Гааза — ван Альфена. Подставляя в (8.4) численные значения, получаем условие для магнитного поля

$$H \sim 10^4 T \text{ Э.} \quad (8.5)$$

Как мы увидим, основной период осцилляций  $\Delta H$  магнитной восприимчивости удовлетворяет условию

$$\frac{\Delta H}{H} \sim \frac{\omega_0\hbar}{\varepsilon_0} \sim 10^{-4}. \quad (8.6)$$

Соотношения (8.5) и (8.6) показывают, что магнитное поле должно быть очень большим и однородным, а температура — очень низкой.

Энергия Ферми зависит от плотности электронов и от магнитного поля. Пренебрегая зависимостью от поля, проведем приближенное вычисление восприимчивости. Для этой цели будем рассматривать очень низкие температуры и большие плотности электронов. Большую статистическую сумму [см. (3.7)] можно аппроксимировать следующим образом:

$$\ln \Xi = 2 \sum_i \ln (1 + \lambda e^{-\beta\varepsilon_i}) \approx 2 \sum_i \beta (\varepsilon_0 - \varepsilon_i), \quad \lambda \rightarrow \infty, \quad (8.7)$$

где весовой множитель 2 обусловлен электронными спинами. При выводе приближенного выражения (8.7) мы использовали тот факт, что  $\lambda = e^{\beta\varepsilon_0}$ , и пренебрегли единицей под знаком логарифма. В суммирование по  $i$  входит как суммирование по дискретным состояниям Ландау  $n$ , так и интегрирование по  $k$ . Выполняя

<sup>1)</sup> См. [28, гл. 11]. — *Прим. ред.*

интегрирование по  $k_z$  в области

$$|k_z|^2 < \frac{\varepsilon_0 - (n + 1/2) \hbar \omega_0}{\hbar^2/2m},$$

находим

$$\begin{aligned} \ln \Xi &= \frac{2\beta V e H}{c \hbar (2\pi)} \sum_{n=0}^{\infty} \int dk_z \left[ \varepsilon_0 - \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_0 - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} \right] = \\ &= \frac{2^{5/2}}{3(2\pi^2)} (\beta \hbar \omega_0) \left( \frac{\mu_B H}{\hbar^2/2m} \right)^{3/2} V \sum_n \left[ \alpha - \left( n + \frac{1}{2} \right) \right]^{3/2}, \end{aligned} \quad (8.8)$$

где  $\alpha$  — безразмерный параметр и  $\mu_B$  — магнетон Бора:

$$\alpha = \frac{\varepsilon_0}{\hbar \omega_0}, \quad \mu_B = \frac{e \hbar}{2mc}. \quad (8.9)$$

Чтобы выполнить суммирование по  $n$ , воспользуемся следующими соотношениями:

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^{\infty} f\left(n + \frac{1}{2}\right) &= \sum_{n=0}^{\infty} \int_0^{\infty} f(x) \delta\left[x - \left(n + \frac{1}{2}\right)\right] dx = \\ &= \int_0^{\infty} dx f(x) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{2\pi i q x}}{2i \sin \pi q} dq = \\ &= \sum_{l=-\infty}^{\infty} (-1)^l \int_0^{\infty} f(x) e^{2\pi i l x} dx, \quad n \geq 0. \end{aligned} \quad (8.10)$$

В частности, если  $f(x) = (\alpha - x)^{3/2}$  и  $l \neq 0$ , то имеем

$$\begin{aligned} \int_0^{\alpha} (\alpha - x)^{3/2} \cos 2\pi l x dx &= \frac{3}{2} \frac{\alpha^{1/2}}{(2\pi l)^2} - \frac{3}{4(2\pi l)^2} \int_0^{\alpha} \frac{\cos 2\pi l x}{(\alpha - x)^{1/2}} dx = \\ &= \frac{3}{2} \frac{\alpha^{1/2}}{(2\pi l)^2} - \frac{3 \cos(2\pi l \alpha - \pi/4)}{16\pi^2 2^{1/2} l^{5/2}}. \end{aligned}$$

С помощью этих соотношений приводим выражение (8.8) к виду

$$\begin{aligned} \frac{1}{V\beta} \ln \Xi &= \frac{2^{3/2}}{3\pi^2} \left( \frac{\mu_B H}{\hbar^2/2m} \right)^{3/2} \times \\ &\times \hbar \omega_0 \left[ \frac{2}{5} \alpha^{5/2} - \frac{\alpha^{1/2}}{16} - \frac{3}{2^{1/2} 8\pi^2} \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^l \frac{\cos(2\pi l \alpha - \pi/4)}{l^{5/2}} \right]. \end{aligned} \quad (8.11)$$

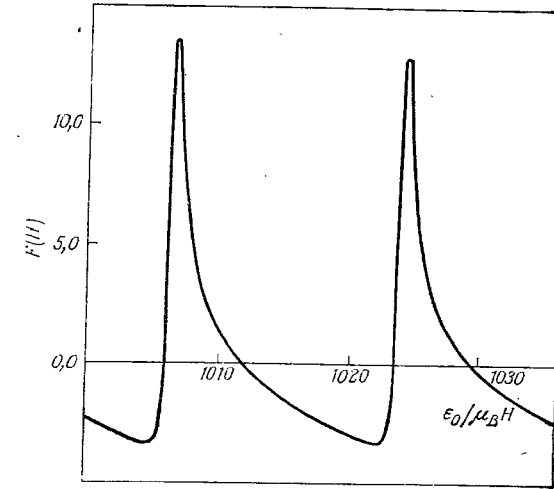
Восприимчивость получаем из формулы

$$\chi = \frac{1}{V H \beta} \left[ \frac{\partial \ln \Xi}{\partial H} \right]. \quad (8.12)$$

При дифференцировании выражения (8.11) возникает несколько членов. Мы выпишем только осциллирующий член, дающий максимальный вклад:

$$\chi_{\text{осц}} = -\frac{1}{2^{3/2} \pi^2} \left( \frac{e^2}{c \hbar} \right) \frac{\varepsilon_0}{(mc^2 \mu_B H)^{1/2}} \sum_l \frac{(-1)^l \sin(2\pi l \alpha - \pi/4)}{l^{3/2}}. \quad (8.13)$$

Отсюда видно, что основная частота определяется величиной  $\alpha = \varepsilon_0/\hbar \omega_0$ . Множитель  $e^2/c \hbar$  есть постоянная тонкой структуры, равная  $1/137,04$ .



Фиг. 4.17. Теоретическая кривая, характеризующая эффект де Гааза — ван Альфена.

По оси ординат отложена величина  $F(H)$ , описываемая выражением (8.14), а по оси абсцисс — величина  $\varepsilon_0/\mu_B H$  при температуре  $T=1,0$  К. Энергия Ферми  $\varepsilon_0 = p_0^2/2m$  соответствует значению  $r_s = \hbar(9\pi/4)^{1/3}/p_0 a_0 = 4,0$ , где  $a_0$  — боровский радиус.

При выводе формулы (8.13) мы пользовались приближением (8.7). В более общем случае, если не использовать это приближение и учитывать спин электрона, то получается выражение, в котором вместо величины  $\mu_B H/\pi^2 k T l$  появляется величина  $\cos(\pi g l/2) [\text{sh}(\pi^2 k T l/\mu_B H)]^{-1}$ , где  $g$  — фактор Ланде. Это выражение имеет вид

$$\begin{aligned} \chi_{\text{осц}} &= \frac{1}{2^{3/2} \pi^2} \left( \frac{e^2}{c \hbar} \right) \frac{\varepsilon_0^{1/2}}{(mc^2)^{1/2}} F(H), \\ F(H) &= \frac{\pi \varepsilon_0^{1/2}}{(\mu_B H)^{1/2}} \frac{k T}{\mu_B H} \sum_l (-1)^{l+1} \frac{\cos(\pi g l/2) \sin(2\pi l \alpha - \pi/4)}{l^{1/2} \text{sh}(\pi^2 k T l/\mu_B H)} \end{aligned} \quad (8.14)$$

Величина  $F(H)$ , входящая в это выражение, изображена на фиг. 4.17 в зависимости от  $\varepsilon_0/\mu_B H$  для  $g = 2$  и  $T = 1$  К. Энергия Ферми  $\varepsilon_0$  выбрана такой, чтобы величина  $r_s = (9\pi/4)^{1/3} \hbar/p_0 a_0$  была равна 4. Здесь  $r_s$  — безразмерный параметр, который будет обсуждаться в гл. 14;  $p_0$  — граничный импульс Ферми и  $a_0$  — боровский радиус. Как можно видеть из графика, амплитуда слабо затухает при увеличении  $\varepsilon_0/\mu_B H$  [23].

### § 9<sup>†</sup>. Парастатистика

Обычно под квантовой статистикой подразумевается либо статистика Бозе, либо статистика Ферми. Однако можно рассмотреть и другую, до некоторой степени искусственную статистику, которая является гибридом статистик Бозе и Ферми. В рамках этой так называемой *парастатистики* в каждом энергетическом состоянии может находиться не более некоторого конечного числа, скажем  $p$ , частиц. При  $p = 1$  имеем статистику Ферми — Дирака; если же  $p \rightarrow \infty$ , получим статистику Бозе — Эйнштейна.

Функцию распределения для частиц, подчиняющихся парастатистике, можно получить рассмотренным в гл. 3, § 1, методом Больцмана, точно так же как и в случаях статистик Бозе и Ферми. Пусть  $n_i(r)$  есть вероятность того, что в  $i$ -м энергетическом состоянии находится  $r$  частиц. Поскольку в каждом состоянии может находиться не более  $p$  частиц, введем для  $i$ -го состояния постоянный весовой множитель

$$g_i = \sum_{r=0}^p n_i(r). \quad (9.1)$$

Полное число частиц в  $i$ -м состоянии равно

$$N_i = \sum_{r=0}^p r n_i(r). \quad (9.2)$$

Наиболее вероятную функцию распределения можно получить, находя максимум числа способов распределения частиц по всем возможным энергетическим состояниям при условиях постоянства полного числа частиц и полной энергии. Обозначая число таких способов через  $W$ , как и в гл. 3, § 1, находим

$$W = \prod_i \frac{g_i!}{n_i(0)! n_i(1)! \dots n_i(p)!}. \quad (9.3)$$

Здесь же выпишем дополнительные условия

$$N = \sum_i N_i, \quad U = \sum_i N_i \varepsilon_i. \quad (9.4)$$

Применяя метод лагранжевых множителей и формулу Стирлинга, приходим для «равновесной» функции распределения  $f_P^0(x) = n_i/g_i$  к следующему выражению:

$$f_P^0(x) = \frac{1}{e^{\alpha+x} - 1} - \frac{p+1}{e^{(p+1)(\alpha+x)} - 1}, \quad (9.5)$$

где  $x = \varepsilon_i/kT$  и  $\alpha = -\mu/kT$ . Процедура введения температуры и идентификация лагранжевого множителя  $\alpha$  остаются такими же, как и раньше.

Функция распределения (9.5) для случая парастатистики удовлетворяет необходимым требованиям:

$$f_P^{(0)}(x) = \begin{cases} f_{BE}^{(0)}(x), & p \rightarrow \infty, \\ f_{FD}^{(0)}(x), & p = 1. \end{cases} \quad (9.6)$$

Она обладает также двумя интересными предельными свойствами:

1)  $\alpha + x = 0$ . В этом пределе функция  $f_P^{(0)}$  не обращается в бесконечность, а оказывается конечной:

$$\lim_{\alpha+x \rightarrow 0} f_P^{(0)}(x) = \frac{1}{2} p. \quad (9.7)$$

Этот случай соответствует конденсации Бозе — Эйнштейна.

2)  $T \rightarrow 0$ . При этом имеем

$$\lim_{T \rightarrow 0} f_P^{(0)}(x) = \begin{cases} p, & \varepsilon < \varepsilon_0, \\ 0, & \varepsilon > \varepsilon_0, \end{cases} \quad (9.8)$$

где величина

$$\varepsilon_0 = \left( \frac{6n}{\pi p} \right)^{2/3} \left( \frac{\hbar^2}{8m} \right) \quad (9.9)$$

соответствует энергии Ферми.

Для внутренней энергии  $U$  и плотности числа частиц  $n$  имеем

$$U = \frac{3}{2} N k T \frac{G_{5/2}(\lambda)}{G_{3/2}(\lambda)}, \quad (9.10)$$

$$n = \left( \frac{2\pi m k T}{\hbar^2} \right)^{3/2} G_{3/2}(\lambda), \quad (9.11)$$

где  $\lambda = e^{-\alpha}$  и

$$G_{3/2}(\lambda) = \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_0^\infty x^{1/2} f_P^{(0)}(x) dx, \quad (9.12)$$

$$G_{5/2}(\lambda) = \frac{4}{3\pi^{1/2}} \int_0^\infty x^{3/2} f_P^{(0)}(x) dx.$$

Связь между парастатистикой и спином аналогична такой связи в обычных статистиках. В зависимости от того, целым или

полуцелым является спин, будем иметь парабозоны или парафермионы. Парабозоны  $p$ -го порядка могут быть антисимметричными при перестановке не более чем  $p$  частиц. Аналогично парафермионы  $p$ -го порядка могут оказаться симметричными относительно перестановок не более чем  $p$  частиц.

Теория парастатистики еще только ждет своей подробной разработки. Тем не менее она привлекает внимание, поскольку существует предположение, что кварки, по-видимому, являются парафермионами третьего порядка [24, 25].

### ЗАДАЧИ

1. Используя формулу для вероятности заполнения некоторого состояния в большом каноническом ансамбле, показать, что для электрона распределение вероятностей по энергетическим состояниям при температуре  $T$  имеет вид

$$f(E) = \frac{1}{1 + 1/2 e^{\beta(E-\mu)}}.$$

Предполагается, что электростатическое взаимодействие двух электронов с противоположными спинами настолько велико, что состояние обычно занято самое большее одним электроном.

2. Рассмотреть температурную зависимость удельной теплоемкости одномерного электронного газа при очень низких температурах.

3. Энергия релятивистских частиц имеет вид

$$\varepsilon = c [p^2 + (mc)^2]^{1/2}.$$

Полагая  $p = mc \operatorname{sh} \theta$ , убедиться, что полное число частиц, внутренняя энергия и давление газа релятивистских фермионов (со спином  $1/2$ ) соответственно равны

$$N = 8\pi \left(\frac{mc}{h}\right)^3 V \int_0^\infty \frac{\operatorname{sh}^2 \theta \operatorname{ch} \theta d\theta}{\exp(-\beta\mu + \beta mc^2 \operatorname{ch} \theta) + 1},$$

$$U = 8\pi \left(\frac{mc}{h}\right)^3 mc^2 V \int_0^\infty \frac{\operatorname{sh}^2 \theta \operatorname{ch}^2 \theta d\theta}{\exp(-\beta\mu + \beta mc^2 \operatorname{ch} \theta) + 1},$$

$$p = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{mc}{h}\right)^3 mc^2 \int_0^\infty \frac{\operatorname{sh}^4 \theta d\theta}{\exp(-\beta\mu + \beta mc^2 \operatorname{ch} \theta) + 1}.$$

4. Показать, что давление и внутренняя энергия полностью вырожденного релятивистского ферми-газа определяются выражениями

$$p = \frac{\pi c}{h^3} \left[ p_0 \left( \frac{2}{3} p_0^2 - m^2 c^2 \right) (p_0^2 + m^2 c^2)^{1/2} + (mc)^4 \operatorname{Ar} \operatorname{sh} \frac{p_0}{mc} \right],$$

$$U = \frac{\pi c}{h^3} V \left[ p_0 (2p_0^2 + m^2 c^2) (p_0^2 + m^2 c^2)^{1/2} - (mc)^4 \operatorname{Ar} \operatorname{sh} \frac{p_0}{mc} \right],$$

где  $p_0 = \hbar k_0$  — граничный импульс Ферми.

5. Показать, что удельная теплоемкость, приходящаяся на один атом вырожденного ультрарелятивистского ферми-газа ( $\varepsilon = cp$ ), приближенно

определяется формулой

$$c_V = k \frac{2\pi^{7/3} kT}{3^{1/3} \hbar c n^{1/3}}.$$

6. Показать, что тангенс угла наклона кривой температурной зависимости удельной теплоемкости  $c_V(T)$  идеального бозе-газа конечен в точке конденсации.

7. Вязкость He II при температурах выше 0,8 К обусловлена главным образом столкновениями фононов с ротонами. Пусть скорость фононов равна константе, их плотность пропорциональна  $T^4$ , а плотность ротонов пропорциональна  $T^{1/2} e^{-\Delta/\hbar T}$ . Показать, что фононная часть коэффициента вязкости определяется соотношением

$$\eta_p \sim \frac{T^{7/2} e^{\Delta/\hbar T}}{\sigma(T)},$$

где  $\sigma(T)$  — сечение рассеяния фононов на ротонах.

8. Предположим, что рассеяние фононов в предыдущей задаче можно считать подобным рассеянию длинных звуковых волн на твердых шариках или релеевскому рассеянию света на частицах пыли в воздухе. Какова при этом температурная зависимость сечения рассеяния?

9. Определить род фазового перехода в идеальном бозе-газе.

10. Пусть в объеме  $V$  при температуре 0 К имеется  $N$  свободных электронов, взаимодействующих с однородным магнитным полем  $H$ .

а) Определить числа электронов со спинами, параллельными и антипараллельными магнитному полю.

б) Определить магнитную восприимчивость. Энергия свободного электрона в магнитном поле имеет вид

$$\varepsilon_n = \frac{(n + 1/2) e\hbar}{mc} H + \frac{p_z^2}{2m}.$$

Для данных  $n$  и  $p_z$  число энергетических состояний равно

$$\frac{eH}{ch^2} V dp_z,$$

где  $V$  — полный объем и  $p_z$  — импульс в направлении магнитного поля.

11. Используя выражения, приведенные в тексте предыдущей задачи, получить статистическую сумму свободного электрона в магнитном поле.

12. Показать, что свободная энергия на единицу объема газа свободных фермионов равна

$$F_1 - n\mu = -2kT \sum_i \ln [1 + e^{(\mu - \varepsilon_i)/kT}].$$

13. Преобразование Лапласа статистической суммы  $Z(\beta)$  канонического ансамбля и обращение этого преобразования определяются формулами

$$\frac{Z(\beta)}{\beta^2} = \int_0^\infty \tilde{Z}(\varepsilon) e^{-\beta\varepsilon} d\varepsilon,$$

$$\tilde{Z}(\varepsilon) = \frac{1}{2\pi i} \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} e^{\gamma\varepsilon} \frac{Z(\gamma)}{\gamma^2} d\gamma.$$

Показать, что свободная энергия, выражение для которой дано в предыдущей задаче, связана с  $\tilde{Z}(\epsilon)$  следующим соотношением:

$$F_1 - n\mu = \int_0^{\infty} \tilde{Z}(\epsilon) \frac{\partial^2}{\partial \epsilon^2} \{-2kT \ln [1 + e^{(\mu - \epsilon)/kT}]\} d\epsilon = 2 \int_0^{\infty} \tilde{Z}(\epsilon) \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \epsilon} d\epsilon,$$

где  $f^{(0)}$  — функция распределения Ферми.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Einstein A., Ann. Phys., 22, 180, 800 (1907).
2. Debye P., Ann. Phys., 39, 789 (1912).
3. Martin D. L., Phys. Rev., 141, 576 (1966); 170, 650 (1968).
4. London F., Phys. Rev., 54, 947 (1938).
5. Yarnell J. L., Bendt G. P., Bendt P. J., Kerr E. C., Phys. Rev., 113, 1379, 1386 (1959).
6. Robinson J. E., Phys. Rev. Lett., 83, 678 (1951).
7. Landau Л. Д., Journ. Phys. USSR, 5, 71 (1941); ЖЭТФ, 11, 592 (1941).
8. Landau Л. Д., Journ. Phys. USSR, 11, 91 (1947).
9. Пешков В. П., ДАН СССР, 45, 365 (1946).
10. Sommerfeld A., Zs. Phys., 47, 1 (1928).
11. Anderson A. C., Reese W., Wheatley J. C., Phys. Rev., 130, 495 (1963).
12. Mota A. C. et al., Phys. Rev., 177, 266 (1969).
13. Doniach S., Engelsberg W., Phys. Rev. Lett., 17, 750 (1966).
14. Isihara A., Kihara T., Theory of Gases, Tokyo, 1953.
15. Becker E. W., Misenta R., Schmeissner F., Zs. Phys., 137, 126 (1954).
16. Van Itterbeek A., Schapink F. W., van der Berg G. J., van Beeg H. J. M., Physica, 10, 465 (1943).
17. Fokkens K. et al., Physica, 30, 2153 (1964).
18. Луфшиц И. М., Косевич А. М., ЖЭТФ, 29, 730 (1955).
19. Onsager L., Phil. Mag., 43, 1006 (1952).
20. Dingle R. B., Proc. Roy. Soc., A211, 500 (1952).
21. Pippard A. B., Rep. 10th Solvey Congr., 1955, p. 123.
22. Luttinger J. M., Phys. Rev., 121, 1251 (1961).
23. Isihara A., Tsai J., Wadati M., Phys. Rev., 3A, 990 (1971).
24. Greeberg O. W., Phys. Rev. Lett., 13, 598 (1964).
25. Green H. S., Phys. Rev., 138, 270 (1953).
26. Daunt J. G., в книге Progress in Low Temperature Physics, ed. C. J. Gorter, Amsterdam, 1957.
- 27\*. Боголюбов Н. Н., Изв. АН СССР, Сер. физ., 11, № 1, 77 (1947).
- 28\*. Киттель Ч., Квантовая теория твердых тел., М., 1967.

## КЛАССИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ С ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ

### Глава 5

#### РАЗЛОЖЕНИЕ ПО СВЯЗНЫМ ГРУППАМ

В 1927 г. Урселл в своей диссертации показал, как с помощью группового разложения статистической суммы неидеального газа можно осуществить микроскопический вывод уравнения Ван-дер-Ваальса. Затем, около 1937 г., Майер, Кан, Уленбек и другие значительно обобщили теорию Урселла и разработали основы теории так называемых разложений по связным группам. В настоящее время подобные групповые разложения широко используются при анализе задач многих тел в теории жидкостей и твердого тела.

В этой главе мы будем придерживаться исторического развития теории. Сначала будет выведено групповое разложение, а затем построено разложение по плотности для уравнения состояния неидеального газа. (Те читатели, которые хотели бы сразу приступить к рассмотрению разложений по плотности, могут начать чтение с § 5.)

В конце главы рассмотрены явление конденсации и некоторые применения теории групповых разложений.

#### § 1. Второй вириальный коэффициент

Если гамильтониан имеет вид (3.3.1), то в статистической сумме классической системы (3.3.8) можно сначала выполнить интегрирование по импульсам. В результате получим

$$Z_N = \left( \frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3N/2} Q_N,$$

$$Q_N = \frac{1}{N!} \int \dots \int \exp \left[ -\frac{\Phi(\mathbf{r}^N)}{kT} \right] d\mathbf{r}^N, \quad (1.1)$$

$$d\mathbf{r}^N = d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N.$$

Величина  $Q_N$ , определяемая межмолекулярными потенциалами, играет наиболее важную роль в теоретических исследованиях неидеальных газов; она называется *конфигурационным интегралом*.

Показать, что свободная энергия, выражение для которой дано в предыдущей задаче, связана с  $\tilde{Z}(\varepsilon)$  следующим соотношением:

$$F_1 - n\mu = \int_0^{\infty} \tilde{Z}(\varepsilon) \frac{\partial^2}{\partial \varepsilon^2} \{-2kT \ln [1 + e^{(\mu - \varepsilon)/kT}]\} d\varepsilon = 2 \int_0^{\infty} \tilde{Z}(\varepsilon) \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \varepsilon} d\varepsilon,$$

где  $f^{(0)}$  — функция распределения Ферми.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Einstein A., Ann. Phys., 22, 180, 800 (1907).
2. Debye P., Ann. Phys., 39, 789 (1912).
3. Martin D. L., Phys. Rev., 141, 576 (1966); 170, 650 (1968).
4. London F., Phys. Rev., 54, 947 (1938).
5. Yarnell J. L., Bendt G. P., Bendt P. J., Kerr E. C., Phys. Rev., 113, 1379, 1386 (1959).
6. Robinson J. E., Phys. Rev. Lett., 83, 678 (1951).
7. Ландау Л. Д., Journ. Phys. USSR, 5, 71 (1941); ЖЭТФ, 11, 592 (1941).
8. Ландау Л. Д., Journ. Phys. USSR, 11, 91 (1947).
9. Пешков В. П., ДАН СССР, 45, 365 (1946).
10. Sommerfeld A., Zs. Phys., 47, 1 (1928).
11. Anderson A. C., Reese W., Wheatley J. C., Phys. Rev., 130, 495 (1963).
12. Mota A. C. et al., Phys. Rev., 177, 266 (1969).
13. Doniach S., Engelsberg W., Phys. Rev. Lett., 17, 750 (1966).
14. Ishihara A., Kihara T., Theory of Gases, Tokyo, 1953.
15. Becker E. W., Misenta R., Schmeissner F., Zs. Phys., 137, 126 (1954).
16. Van Itterbeek A., Schapink F. W., van der Berg G. J., van Beeg H. J. M., Physica, 10, 465 (1943).
17. Fokkens K. et al., Physica, 30, 2153 (1964).
18. Луфшиц И. М., Косевич А. М., ЖЭТФ, 29, 730 (1955).
19. Onsager L., Phil. Mag., 43, 1006 (1952).
20. Dingle R. B., Proc. Roy. Soc., A211, 500 (1952).
21. Pippard A. B., Rep. 10th Solvey Congr., 1955, p. 123.
22. Luttinger J. M., Phys. Rev., 121, 1251 (1961).
23. Ishihara A., Tsai J., Wadati M., Phys. Rev., 3A, 990 (1971).
24. Greeberg O. W., Phys. Rev. Lett., 13, 598 (1964).
25. Green H. S., Phys. Rev., 138, 270 (1953).
26. Daunt J. G., в книге Progress in Low Temperature Physics, ed. C. J. Gorter, Amsterdam, 1957.
- 27\*. Боголюбов Н. Н., Изв. АН СССР, Сер. физ., 11, № 1, 77 (1947).
- 28\*. Киттель Ч., Квантовая теория твердых тел., М., 1967.

## КЛАССИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ С ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ

### Глава 5

#### РАЗЛОЖЕНИЕ ПО СВЯЗНЫМ ГРУППАМ

В 1927 г. Урселл в своей диссертации показал, как с помощью группового разложения статистической суммы неидеального газа можно осуществить микроскопический вывод уравнения Ван-дер-Ваальса. Затем, около 1937 г., Майер, Кан, Уленбек и другие значительно обобщили теорию Урселла и разработали основы теории так называемых разложений по связным группам. В настоящее время подобные групповые разложения широко используются при анализе задач многих тел в теории жидкостей и твердого тела.

В этой главе мы будем придерживаться исторического развития теории. Сначала будет выведено групповое разложение, а затем построено разложение по плотности для уравнения состояния неидеального газа. (Те читатели, которые хотели бы сразу приступить к рассмотрению разложений по плотности, могут начать чтение с § 5.)

В конце главы рассмотрены явление конденсации и некоторые применения теории групповых разложений.

#### § 1. Второй вириальный коэффициент

Если гамильтониан имеет вид (3.3.4), то в статистической сумме классической системы (3.3.8) можно сначала выполнить интегрирование по импульсам. В результате получим

$$Z_N = \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3N/2} Q_N,$$

$$Q_N = \frac{1}{N!} \int \dots \int \exp \left[ -\frac{\Phi(\mathbf{r}^N)}{kT} \right] d\mathbf{r}^N, \quad (1.1)$$

$$d\mathbf{r}^N = d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N.$$

Величина  $Q_N$ , определяемая межмолекулярными потенциалами, играет наиболее важную роль в теоретических исследованиях неидеальных газов; она называется *конфигурационным интегралом*.



Ниже мы попытаемся вычислить конфигурационный интеграл  $Q_N$ . Прежде чем переходить к общей теории, сначала получим уравнение состояния Ван-дер-Ваальса. В качестве  $\Phi(\mathbf{r}^N)$  выберем парный потенциал

$$\Phi(\mathbf{r}^N) = \sum_{i < j} \phi(r_{ij}) \quad (1.2)$$

и определим функции  $f$ :

$$e^{-\phi(r_{ij})/kT} = 1 + f_{ij}. \quad (1.3)$$

Таким образом,

$$e^{-\Phi/kT} = \prod_{i < j} (1 + f_{ij}). \quad (1.4)$$

При увеличении расстояния между частицами или при возрастании температуры функции  $f$  достаточно быстро приближаются к нулю. Предполагая малость функций  $f$ , разложим уравнение (1.4) по степеням  $f$ :

$$e^{-\Phi/kT} = 1 + \sum_{i < j} f_{ij} + \sum_{i < j, k < l} f_{ij} f_{kl} + \dots \quad (1.5)$$

Поскольку функция  $f_{ij}$  зависит лишь от относительного положения  $i$ -й и  $j$ -й молекул, получаем

$$\int f_{ij} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N = V^{N-2} \int f_{ij} d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j = V^{N-1} \int f(r) 4\pi r^2 dr. \quad (1.6)$$

Оценивая несколько высших членов с помощью произведения подобных интегралов, находим

$$Q_N = \frac{1}{N!} V^N \left( 1 + \frac{N}{V} b_2 \right)^N, \quad (1.7)$$

где число сочетаний  $C_N^s$  мы положили равным  $N^s/s!$  и где

$$b_2 = \frac{1}{2} \int_0^\infty f(r) 4\pi r^2 dr. \quad (1.8)$$

Здесь верхний предел интегрирования распространен до  $\infty$ , поскольку функция  $f(r)$  при больших значениях  $r$  очень быстро стремится к нулю. Величина  $-b_2$  называется *вторым вириальным коэффициентом*.

Уравнение состояния, соответствующее конфигурационному интегралу (1.7), можно приближенно представить в виде

$$p = \frac{NkT}{V} \left[ 1 - \frac{b_2}{v} \right] \quad \left( v = \frac{V}{N} \right). \quad (1.9)$$

Чтобы с помощью этого уравнения рассчитать давление  $p$ , необходимо знать явный вид потенциала. Ниже вычисляются значения  $b_2$  для некоторых простых потенциалов.

### 1. Жесткие сферические молекулы со слабым притяжением.

Зададимся следующей формой межмолекулярного потенциала:

$$\phi(r) = \begin{cases} -\phi_0 \left( \frac{r_0}{r} \right)^m & \text{при } r_0 \leq r < \infty, \\ \infty & \text{при } 0 \leq r < r_0. \end{cases} \quad (1.10)$$

В этом случае находим приближенно

$$b_2 = \frac{a}{kT} - b, \quad (1.11)$$

где

$$b = \frac{2\pi}{3} r_0^3 = 4v_0, \quad a = \frac{12}{m-3} \phi_0 v_0, \quad (1.12)$$

$v_0$  — молекулярный объем. Подставляя (1.11) в (1.9), замечаем, что наше приближенное уравнение состояния соответствует разложению уравнения Ван-дер-Ваальса

$$\left( p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = kT \quad (1.13)$$

по степеням  $1/v$  до члена  $1/v^2$ . Формулы (1.12) позволяют определить значения параметров  $a$  и  $b$  в уравнении Ван-дер-Ваальса.

### 2. Модель Леннарда-Джонса

Потенциал Леннарда-Джонса имеет вид

$$\phi(r) = \phi_0 \left[ \left( \frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 \right], \quad (1.14)$$

где  $\phi_0$  соответствует минимальному значению  $\phi$  при  $r = r_0$ .

Второй вириальный коэффициент получается путем вычисления интеграла [нетрудно убедиться, что эта формула совпадает с (1.8)]

$$b_2 = \frac{2\pi}{3} \int_0^\infty \frac{1}{kT} \frac{d\phi}{dr} e^{-\phi(r)/kT} r^3 dr. \quad (1.15)$$

Этот интеграл можно найти, разлагая подынтегральную экспоненту в ряд по степеням притягивающей части потенциала. В результате имеем

$$b_2 = \frac{2\pi}{3} r_0^3 I \left( \frac{\phi_0}{kT} \right), \quad (1.16)$$

где

$$I(x) = \frac{1}{4} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2^n}{n!} \Gamma \left( \frac{2n-1}{4} \right) x^{(2n+1)/4}. \quad (1.17)$$

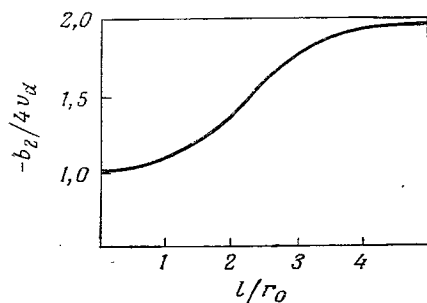
Температура, при которой  $b_2$  обращается в нуль, называется температурой Бойля. Она равна

$$T_B = 3,44 \frac{\phi_0}{k}. \quad (1.18)$$

Из выражения (1.16) следует, что для всех газов с потенциалом Леннарда-Джонса отношение  $b_2/r_0^3$  является универсальной функцией от  $\phi_0/kT$ . Этот результат, представляющий собой пример закона соответственных состояний [1], подтверждается экспериментально. Вообще говоря, величина  $-b_2$  становится отрицательной при низких температурах.

### 3†. Гантелеобразная молекула

В качестве упрощенной модели двухатомной молекулы рассмотрим жесткую гантель, состоящую из двух жестких сфер радиусом



Фиг. 5.1. Точные значения второго вириального коэффициента для жестких гантелеобразных молекул.

$r_0$ , центры которых находятся на расстоянии  $l$  друг от друга. Взаимодействие таких молекул зависит от их взаимной ориентации, поэтому  $b_2$  можно получить, интегрируя функцию  $f$  по всем относительным расстояниям и углам между двумя гантелями. Второй вириальный коэффициент можно найти путем подсчета конфигураций, в которых две гантели соприкасаются друг с другом (в этом случае  $f = -1$ , во всех прочих  $f = 0$ ).

Точное значение второго вириального коэффициента для жестких гантелей приведено на фиг. 5.1 [2]. По оси ординат отложена величина  $-b_2/4v_0$ , где  $v_0$  — объем гантели, а по оси абсцисс — отношение  $l/r_0$ . Интересно отметить, что  $-b_2$  в пределе малых  $l$  плавно переходит в значение второго вириального коэффициента для газа жестких сфер, а в пределе больших  $l$  стремится к удвоенному значению этого коэффициента. При этом отношение  $-b_2/4v_0$  приближается к двум — числу сфер в гантеле.

### 4†. Жесткие выпуклые молекулы

Второй вириальный коэффициент для жестких выпуклых молекул был вычислен совершенно точно в общем виде [3]:

$$B = v_0 \left( 1 + \frac{\rho s}{v_0} \right); \quad (1.19)$$

здесь  $v_0$  и  $s$  — объем и площадь поверхности молекулы,  $\rho$  — ее средний радиус:

$$\rho = \frac{1}{4\pi} \int \frac{R_1 + R_2}{2} d\omega, \quad (1.20)$$

$R_1$  и  $R_2$  — главные радиусы кривизны,  $d\omega$  — элемент поверхности единичной сферы.

Вышеприведенная формула справедлива даже в том случае, когда молекула имеет пространственные углы. Математический аппарат, используемый при доказательстве, довольно сложен и поэтому не представлен в этой книге. Однако мы приведем общий метод расчета среднего радиуса таких молекул.

Для сравнения со сферическими молекулами удобно переписать выражение (1.19) следующим образом:

$$B = 4v_0 f, \quad f = \frac{1}{4} \left( 1 + \frac{\rho s}{v_0} \right). \quad (1.21)$$

Для твердых сфер коэффициент  $f$  равен единице. Для несферических молекул, вообще говоря,  $f$  больше единицы. Для достаточно вытянутых цилиндра или эллипсоида вращения  $f$  возрастает с увеличением высоты цилиндра или главной оси эллипсоида.

Таблица 5.1

Величины, связанные со вторыми вириальными коэффициентами для газов жестких молекул

	Сфера (радиус 1)	Куб (ребро 1)	Правильный тетраэдр (ребро 1)	Правильный октаэдр (ребро 1)	Круговой цилиндр (высота $l$ , радиус $a$ )	Круглый диск (радиус 1)	Отрезок прямой (длина 1)
$v_0$	$4\pi/3$	1	$\sqrt{2}/12$	$\sqrt{2}/3$	$\pi a^2 l$	0	0
$s$	$4\pi$	6	$\sqrt{3}$	$2\sqrt{3}$	$2\pi a(a+l)$	$2\pi$	0
$\rho$	1	$3/4$	$(3/2\pi) \arctg \sqrt{2}$	$(3/\pi) \arctg \sqrt{2}$	$(\pi a + l)/4$	$\pi/4$	$1/4$
$f$	1	1,375	1,926	1,330	$\frac{\pi a^2 + (\pi + 3)al + l^2}{8al}$	—	—

Строгое выражение для второго вириального коэффициента жестких эллипсоидальных молекул, обладающих вращательной симметрией, имеет вид

$$f = \frac{1}{4} \left[ 1 + \frac{3}{4} \left( 1 + \frac{1}{(1-\varepsilon^2)^{1/2}} \frac{\arcsin \varepsilon}{\varepsilon} \right) \left( 1 + \frac{1-\varepsilon^2}{2\varepsilon} \ln \frac{1+\varepsilon}{1-\varepsilon} \right) \right], \quad (1.22)$$

где  $\varepsilon$  — эксцентриситет.

В табл. 5.1 приведены значения коэффициента  $f$  и связанных с ним величин для газов жестких молекул.

#### 5<sup>†</sup>. Квантовые газы

Второй вириальный коэффициент квантового газа имеет вид

$$B = -b_2, \quad (1.23)$$

где  $b_2$  — второй групповой интеграл

$$b_2 = \frac{1}{2V} \int \int dx_1 dx_2 \left( \langle 1, 2 | e^{-\beta H_2} | 1, 2 \rangle - \langle 1 | e^{-\beta H_1} | 1 \rangle \langle 2 | e^{-\beta H_1} | 2 \rangle \right). \quad (1.24)$$

Здесь  $H_1$  и  $H_2$  — соответственно одночастичный и двухчастичный гамильтонианы, а угловые скобки обозначают матричный элемент, вычисленный с надлежащим образом симметризованными волновыми функциями.

В отсутствие взаимодействия для группового интеграла  $b_2$  имеем

$$b_2^0 = \begin{cases} 0 & \text{(для классических частиц),} \\ 2^{-5/2} \lambda^3 & \text{(для бозонов),} \\ -2^{-5/2} \lambda^3 & \text{(для фермионов),} \end{cases} \quad (1.25)$$

где  $\lambda = (h^2/2\pi m k T)^{1/2}$  — длина тепловой волны де Бройля. Наличие второго вириального коэффициента у идеального квантового газа соответствует уравнению состояния (4.3.17).

При наличии взаимодействия матричные элементы в (1.24) можно найти, представляя координаты двух частиц в виде координат центра масс и относительных координат. Интегрирование по первым приводит к появлению объемного множителя  $V$ , а по вторым — к множителю, зависящему от радиальных волновых функций. В результате получаем

$$b_2 - b_2^0 = 2^{3/2} \lambda^3 \left\{ \sum_l (2l+1) e^{\beta \varepsilon_l} + \frac{1}{\pi} \sum_l (2l+1) \times \int_0^\infty dk \frac{\partial \delta_l(k)}{\partial k} \exp\left(-\frac{\beta \hbar^2 k^2}{m}\right) \right\}, \quad (1.26)$$

где через  $\delta_l(k)$  обозначены фазовые сдвиги. Для классических частиц суммирование производится по всем неотрицательным целым  $l$ , для бозонов — по всем четным целым  $l$  (включая нуль), а для фермионов — по положительным нечетным целым  $l$ . Результат (1.26) был впервые получен Бетом и Уленбеком [4].

#### 6. Эффект Джоуля — Томсона

Второй вириальный коэффициент можно определить, измеряя давление газа. В другом методе используется так называемый эффект Джоуля — Томсона, состоящий в том, что при адиабатическом расширении газа его температура изменяется.

Изменение температуры газа при его адиабатическом расширении равно  $(\partial T/\partial p)_H$ , где

$$H = U + pV \quad (1.27)$$

— энтальпия. Беря полную производную от обеих частей этого равенства и используя уравнение (3.2.6), получаем

$$dH = T dS + V dp. \quad (1.28)$$

Поэтому

$$\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = -\frac{(\partial H/\partial p)_T}{(\partial H/\partial T)_p} = \frac{T (\partial V/\partial T)_p - V}{C_p}, \quad (1.29)$$

где  $C_p$  — теплоемкость при постоянном давлении.

Формула (1.29) является общей. В частном случае, когда уравнение состояния имеет вид

$$V = \frac{NkT}{p} + B(T),$$

из этой формулы находим

$$\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \frac{T^2}{C_p} \frac{d(B/T)}{dT}; \quad (1.30)$$

последнее соотношение может быть использовано при определении второго вириального коэффициента.

## § 2. Групповое разложение

### 1. Метод канонического ансамбля<sup>1)</sup>

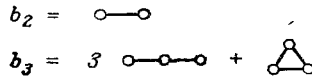
Рассмотрим более общий по сравнению с предыдущим параграфом вывод уравнения состояния. Имея в виду (1.1) и (1.5), опреде-

<sup>1)</sup> Подробнее см. [5, гл. 14]. — Прим. ред.

лим так называемые *групповые интегралы* [5]:

$$\begin{aligned} b_1 &= \frac{1}{V} \int d\mathbf{x}_1 = 1, \\ b_2 &= \frac{1}{2!V} \int \int f_{12} d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2, \\ b_3 &= \frac{1}{3!V} \int \int \int (f_{31}f_{21} + f_{32}f_{31} + f_{32}f_{21} + f_{21}f_{32}f_{31}) d\mathbf{r}^3, \\ &\dots \\ b_l &= \frac{1}{l!V} \int \int \dots \int \sum \prod f_{ij} d\mathbf{r}^l. \end{aligned} \quad (2.1)$$

В последний интеграл входит сумма произведений функций  $f$  для частиц, связанных друг с другом  $f$ -связями. Интегралы  $b_2, b_3, \dots$  могут быть изображены «связными графами» из 2, 3, ...



Фиг. 5.2. Графы, соответствующие групповым интегралам  $b_2$  и  $b_3$ .

молекул, как это сделано на фиг. 5.2, где точки и линии представляют соответственно молекулы и  $f$ -связи. Коэффициент  $b_l$  получается с помощью рассмотрения всех диаграмм из  $l$  молекул, в которых каждая молекула связана с другими по крайней мере одной линией.

Конфигурационный интеграл можно выразить через групповые интегралы  $b_l$ :

$$Q_N = \sum_{m_l} \prod_l \frac{(Vb_l)^{m_l}}{m_l!}, \quad (2.2)$$

где операции суммирования и перемножения производятся по всем целым  $l$  и  $m_l$ , удовлетворяющим условию

$$\sum_l l m_l = N. \quad (2.3)$$

При выводе выражения (2.2) использовалось то обстоятельство, что полное число способов разбиения  $N$  молекул [их неразличимость уже учтена множителем  $1/N!$  в определении  $Q$  (1.1)] на совокупность  $m_l$  групп, каждая из которых состоит из  $l$  молекул ( $m_1$  групп из 1 молекулы,  $m_2$  групп из 2 молекул и т. д.), равно

$$\frac{N!}{\prod m_l! (l!)^{m_l}},$$

а вклад в  $Q_N$  от каждого разбиения имеет вид

$$\frac{1}{N!} \prod (l! V b_l)^{m_l}.$$

Перемножая эти выражения и суммируя по всем совокупностям значений  $m_l$ , совместимых с условием (2.3), получаем (2.2).

Конфигурационный интеграл, определенный соотношением (2.2) совместно с дополнительным условием (2.3), можно представить в виде интеграла в комплексной плоскости

$$Q_N = \frac{1}{2\pi i} \oint \sum_{m_l} \prod_l \frac{(N v b_l z^l)^{m_l}}{m_l!} \frac{dz}{z^{N+1}} = \frac{1}{2\pi i} \oint \frac{e^{N v G_0(z, T; N)}}{z^{N+1}} dz, \quad (2.4)$$

где

$$G_0(z, T; N) = \sum_{l=1}^N l^s b_l z^l \quad (2.5)$$

(путь интегрирования охватывает точку  $z = 0$ ).

Если число  $N$  велико, этот интеграл можно вычислить методом перевала. Седловая точка отыскивается из условия равенства нулю производной по  $z$  от коэффициента при  $N$  в экспоненте подынтегрального выражения (2.4)<sup>1)</sup>:

$$v \frac{dG_0}{dz} - \frac{1}{z} = 0, \quad (2.6)$$

т. е.

$$G_1(z, T; N) = \frac{1}{v} = n, \quad (2.7)$$

где  $n$  — плотность.

Уравнение (2.6) может иметь несколько корней  $z_i, i = 1, 2, \dots$ . В точке перевала вторая производная от показателя экспоненты в (2.4) должна быть положительной. Эта производная выражается формулой

$$v \frac{d^2 G_0}{dz^2} + \frac{1}{z^2} = v \sum l^2 b_l z^{l-2} = v z^{-2} G_2(z, T; N). \quad (2.8)$$

Предполагая, что существует одна седловая точка, дающая максимальный вклад в  $Q_N$ , приходим к соотношению

$$Q_N = \frac{\exp(N v G_0)}{2\pi i z^{N+1}} \oint \exp\left[\frac{N v G_2(\xi - z)^2}{2z^2}\right] d\xi = \frac{\exp(N v G_0)}{z^N (2\pi N v G_2)^{1/2}}, \quad (2.9)$$

в котором  $G_0$  и  $G_2$  вычислены в седловой точке.

<sup>1)</sup> Его следует записать в форме  $(\exp\{N[vG_0 - \ln z]\})/z$ . — Прим. перев.

Пренебрегая членами порядка  $1/N$ , получаем уравнение состояния

$$\begin{aligned} p &= \frac{kT}{N} \frac{\partial \ln Q_N}{\partial v} = kT \frac{\partial}{\partial v} (vG_0 - \ln z) = \\ &= kTG_0 + kTv \sum_{l=1}^N \frac{\partial b_l}{\partial v} z^l = kT \sum_{l=1}^N (vb_l)' z^l, \end{aligned} \quad (2.10)$$

где штрих обозначает производную по  $v$ . Это уравнение называется *групповым разложением* уравнения состояния. Давление в таком разложении определяется рядом, состоящим из связных диаграмм. В правой части уравнения (2.10) содержатся члены, возникающие за счет зависимости коэффициента  $b_l$  от  $v$ . Эта зависимость, однако, слаба (исключение представляет область конденсации), поэтому уравнение (2.10) можно приближенно записать в виде

$$p = kTG_0 = kT \sum_{l=1}^N b_l z^l. \quad (2.11)$$

После дифференцирования получаем

$$\frac{\partial p}{\partial v} = -\frac{kT}{v^3} \frac{1}{G_2(z, T; N)}. \quad (2.12)$$

Поскольку в седловой точке  $G_2 > 0$ , то, как и должно быть,  $\partial p / \partial v < 0$ .

ЗАДАЧА

Показать, что если  $b_l$  зависит от  $v$ , то уравнение (2.12) следует заменить на

$$\frac{1}{kT} \frac{\partial p}{\partial v} = -\frac{1}{v^3 G_2} \left[ 1 + \sum_l^N l (v^2 b_l)' z^l \right]^2 + \frac{1}{v} \sum_{l=1}^N z^l (v^2 b_l)'. \quad (2.13)$$

## 2. Метод большого канонического ансамбля<sup>1)</sup>

Если зависимость групповых интегралов от объема можно пренебречь и ряд

$$G(z, T; \infty) = \sum_{l=1}^{\infty} b_l z^l \quad (2.14)$$

сходится, то большая статистическая сумма имеет вид

$$\Xi = \Xi(T, V; z) = \sum_{M=0}^{\infty} Q_M z^M = \exp \left( V \sum_{l=1}^{\infty} b_l z^l \right). \quad (2.15)$$

<sup>1)</sup> Подробнее см. книгу Хилла, гл. 5.— Прим. перев.

Далее, используя формулы (3.5.6) и (3.5.14), находим

$$N = \left[ \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \ln z} \right]_{T, V} \rightarrow N = V \sum_{l=1}^{\infty} l b_l z^l, \quad (2.16)$$

$$pV = kT \ln \Xi \rightarrow p = kT \sum_{l=1}^{\infty} b_l z^l. \quad (2.17)$$

Сравнение выражений (2.16) и (2.17) с первым и третьим из выражений (3.4.11) показывает, что  $z$  играет роль  $\lambda$ . Следовательно,  $z$  представляет собой активность (стр. 70). Исключая  $z$  из этих выражений, можно определить давление как функцию объема. Выражения (2.16) и (2.17), полученные с помощью большой статистической суммы, соответствуют выражениям (2.7) и (2.11), найденным с помощью статистической суммы канонического ансамбля.

Необходимо, однако, заметить, что использованный выше метод большого канонического ансамбля основан на предположении о независимости групповых интегралов  $b_l$  от объема и сходимости бесконечного группового ряда (2.14). К тому же, не касаясь вопроса о сходимости группового ряда, следует заметить, что невозможно поместить бесконечное число частиц в конечный сосуд. Например, если молекулы представляют собой жесткие сферы, то должно существовать максимальное число  $N_{\text{макс}}$  молекул в сосуде. В этом случае большая статистическая сумма имеет вид

$$\Xi = \sum_{M=0}^{N_{\text{макс}}} Q_M z^M. \quad (2.18)$$

С другой стороны,  $\ln \Xi$  представляет собой бесконечный ряд по степеням  $z$  и может быть выражен через новые коэффициенты  $b_l^+$ , которые, вообще говоря, отличаются от  $b_l$  (за исключением случая  $N_{\text{макс}} = \infty$ ):

$$\frac{1}{V} \ln \Xi = \sum_{l=1}^{\infty} b_l^+ z^l. \quad (2.19)$$

Для  $l < N_{\text{макс}}$  коэффициенты  $b_l^+$  определяются семиинвариантами Тилля:

$$\begin{aligned} Vb_1^+ &= Q_1, \\ Vb_2^+ &= Q_2 - \frac{1}{2} Q_1^2, \\ Vb_3^+ &= Q_3 - Q_1 Q_2 + \frac{1}{3} Q_1^3, \\ &\dots \end{aligned} \quad (2.20)$$

В общем виде

$$Vb_l^\dagger = \sum (-1)^{\sum n_i - 1} \left( \sum_i n_i - 1 \right)! \prod_i \frac{Q_i^{n_i}}{n_i!}, \quad (2.21)$$

где первая операция суммирования и операция взятия произведения производятся по всевозможным совокупностям неотрицательных целых чисел, удовлетворяющих условию

$$\sum_i in_i = l.$$

Обращая выражение (2.20), получаем формулу

$$Q_N = \sum_{m_l} \prod_l \frac{(Vb_l^\dagger)^{m_l}}{m_l!}, \quad (2.22)$$

которая совпадает с (2.2). Поэтому для  $l < N_{\text{макс}}$  имеем  $b_l^\dagger = b_l$ . Однако для  $l > N_{\text{макс}}$  коэффициенты  $b_l$  уже не определяются теми же семиинвариантами [просто потому, что ряд (2.18) конечен] и для  $M > N_{\text{макс}}$  конфигурационного интеграла не существует. Другими словами, предел  $\lim_{l \rightarrow \infty} b_l^\dagger$  может существенно отличаться от  $b_l$  при больших  $l$ .

### 3. Условная интерпретация

Групповому разложению для давления и плотности можно дать относительно простую интерпретацию, рассматривая взаимное расположение молекул как функцию температуры и плотности. При высоких температурах и низких плотностях газы являются почти идеальными. По мере уменьшения температуры и возрастания плотности в газах будут образовываться группы из двух, трех, четырех и т. д. молекул, до тех пор пока не возникнет жидкая фаза, в которой все молекулы связаны друг с другом.

В равновесных газах или жидкостях можно рассматривать статистическое распределение групп молекул как функцию температуры и плотности. Молекулы в связанной диаграмме, взаимодействуя между собой, создают образование, которое можно назвать «псевдомолекулой». Разумеется, ни одна из определенных таким образом псевдомолекул не является жесткой. При заданных температуре и плотности существует определенное статистическое распределение групп или псевдомолекул, и поэтому газ можно рассматривать как смесь таких псевдомолекул, которая в нашей условной интерпретации является идеальной, поскольку взаимодействие между псевдомолекулами отсутствует.

Предположим, что имеется  $m_l$  групп из  $l$  молекул. Очевидно, что  $\sum_l lm_l = N$  [как и в (2.3)]. Согласно закону Генри для смесей

идеальных газов, уравнение состояния имеет вид

$$pV = kT \sum m_l. \quad (2.23)$$

Величина  $m_l$  пропорциональна вероятности найти группу из  $l$  молекул. В большом каноническом ансамбле относительная вероятность обнаружить систему из  $l$  частиц равна  $z^l Q_l$ . Однако конфигурационный интеграл  $Q_l$  не соответствует определенной конфигурации молекул (т. е. конкретному связанному графу), в то время как  $m_l$  отвечает конфигурации, в которой  $l$  частиц связаны. Поэтому  $m_l$  следует записать в форме, подобной  $z^l Q_l$ , но учитывающей связность:

$$m_l = Vb_l z^l, \quad (2.24)$$

где объем  $V$  введен только для математического удобства. Отметим, что  $V$  не зависит от  $l$  и поэтому величина  $Vb_l$  играет роль вероятности найти группу, состоящую из  $l$  частиц. Уравнения (2.23) и (2.24) идентичны уравнениям (2.17) и (2.16), и, кроме того, выражение (2.24) согласовано с (2.3). Основываясь на формуле (2.23), можно принять такую интерпретацию, согласно которой группы ведут себя так, как будто они являются «молекулами».

Тем не менее эта интерпретация является условной, поскольку групповые интегралы  $b_l$  не обязательно положительны.

ЗАДАЧА

Показать, что формулу (2.24) можно получить путем максимизации по  $m_l$  членов ряда (2.2) для  $Q_N$  при ограничивающем условии (2.3).

### § 3. Вириальное разложение

Групповое разложение уравнения состояния было представлено в виде функции от активности  $z$ , которая должна быть определена из условия, что полное число частиц равно  $N$ . Решая уравнение (2.16) последовательными приближениями, можно найти  $z$  как функцию от  $v$  и затем получить из (2.17) давление как функцию от объема. Ниже описывается более изящный метод, причем в последующем изложении мы будем пренебрегать зависимостью групповых интегралов от объема.

Из формулы (2.7) видно, что при больших  $v$  активность  $z$  мала. Поскольку  $b_1 = 1$ , ясно, что в первом приближении  $z = 1/v$ . Поэтому предположим, что  $z$  имеет вид

$$z = w \exp \left( - \sum_{k=1}^{\infty} \beta_k w^k \right), \quad (3.1)$$

$$w = \frac{1}{v} = n.$$

Смысл коэффициентов  $\beta_k$  в этом выражении будет пояснен ниже, а пока, предположив, что  $z$  имеет вид (3.1), выясним следствия этого предположения.

Поскольку  $w = n = \sum l b_l z^l$  и так как  $l^2 b_l$  является коэффициентом при  $z^l$  в разложении  $zdw/dz$ , имеем

$$l^2 b_l = \frac{1}{2\pi i} \oint \frac{dz}{z^l} \frac{dw}{dz} = \frac{1}{2\pi i} \oint \frac{\exp\left(l \sum_k \beta_k w^k\right)}{w^l} dw. \quad (3.2)$$

Из этого выражения видно, что  $l^2 b_l$  является коэффициентом при  $w^{l-1}$  в разложении  $\exp\left(l \sum_k \beta_k w^k\right)$  по степеням  $w$ . Таким образом,

$$l^2 b_l = \sum_{m_k} \prod_k \frac{(l\beta_k)^{m_k}}{m_k!}, \quad (3.3)$$

где на сумму и на произведение наложено ограничение

$$\sum_k k m_k = l - 1. \quad (3.4)$$

Формула (3.3) задает  $b_l$  как функцию от  $\beta_k$ . Отметим, что эти два разложения, а именно  $Q_N$  по  $b_l$  и  $b_l$  по  $\beta_k$ , весьма похожи. Групповые интегралы  $b_l$  изображаются связными диаграммами. Как будет показано ниже, величины  $\beta_k$  соответствуют *неприводимым диаграммам* и называются *неприводимыми интегралами*. Из разложения (3.3) можно найти несколько первых коэффициентов  $\beta_l$ :

$$\begin{aligned} b_1 &= 1, & b_2 &= \frac{1}{2} \beta_1, & b_3 &= \frac{1}{2} \beta_1^2 + \frac{1}{3} \beta_2, \\ b_4 &= \frac{2}{3} \beta_1^3 + \beta_1 \beta_2 + \frac{1}{4} \beta_3, \dots \end{aligned} \quad (3.5)$$

При более подробном исследовании этих формул мы увидим, что  $\beta_k$  действительно соответствуют таким интегралам, которые не сводятся к более простым.

Теперь можно представить  $p$  как функцию от  $v$ . Если сначала записать

$$\begin{aligned} \frac{p}{kT} &= \sum_{l=1}^{\infty} b_l z^l = \int_0^z \frac{dz}{z} \sum_1^{\infty} l b_l z^{l-1} = \int_0^w \frac{dw}{w} \left(1 - \sum_k k \beta_k w^k\right) w = \\ &= w - \sum_k \frac{k}{k+1} \beta_k w^{k+1} \end{aligned} \quad (3.6)$$

и затем учесть равенство  $w = 1/v$ , то получим

$$\frac{pv}{kT} = 1 - \sum_k \frac{k}{k+1} \frac{\beta_k}{v^k} = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \dots \quad \left(v = \frac{V}{N}\right). \quad (3.7)$$

Величины  $B = -\beta_1/2$ ,  $C = -2\beta_2/3$ , ... называются соответственно вторым, третьим, ... *вириальными коэффициентами*<sup>1)</sup>.

ЗАДАЧИ

1. Показать, что

а) теплоемкость при постоянном объеме определяется формулой

$$C_V = Nk \left[ \frac{3}{2} + \sum_k \frac{1}{k+1} \left( \frac{\partial}{\partial T} T^2 \frac{\partial \beta_k}{\partial T} \right) v^{-k} \right]; \quad (3.8)$$

б) третий вириальный коэффициент имеет вид

$$C = -\frac{1}{3} \int \int f(r_{12}) f(r_{13}) f(r_{23}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (3.9)$$

2. Используя преобразование Фурье

$$f_{ij}(r_{ij}) = (2\pi)^{-3} \int \tilde{f}(k) \exp(ik \cdot r_{ij}) dk, \quad (3.10)$$

записать интеграл в уравнении (3.9) в  $k$ -пространстве.

#### § 4. Неприводимые интегралы

Групповые интегралы соответствуют связным графам. Некоторые члены в групповых интегралах могут быть сведены к более простым интегралам. Например, рассмотрим интеграл

$$J = \frac{1}{V} \int f_{12} f_{23} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3. \quad (4.1)$$

Заметим, что от  $\mathbf{r}_3$  в нем зависит только функция  $f_{23}$ , относительно которой можно предположить, что она быстро убывает с увеличением  $r_{23}$ . Вместо интегрирования по  $\mathbf{r}_3$  проведем сначала интегрирование по  $\mathbf{r}_{23}$ . Для функции  $f_{23}$ , соответствующей короткодействующим силам, за область интегрирования можно принять все пространство. Результат этого интегрирования не зависит от  $\mathbf{r}_2$ . Интегрирование функции  $f_{12}$  по  $\mathbf{r}_2$  приводит к такому же результату, не зависящему от  $\mathbf{r}_1$ . И, наконец, интеграл по  $\mathbf{r}_1$  равен  $V$ . Таким образом, весь интеграл приводится к виду

$$J = \frac{1}{V} \int f_{12} f_{23} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 = \left[ \int f(r) dr \right]^2 = \beta_1^2. \quad (4.2)$$

С помощью аналогичных рассуждений групповые интегралы можно разбить так, как это было сделано в формуле (3.5). Величины  $\beta_s$  являются неприводимыми интегралами в том смысле,

<sup>1)</sup> Простой вывод формулы (3.7) и общих выражений коэффициентов  $\beta_k$  через  $b_l$  методом теории вычетов дан в работе [18] (см. приложение I).—*Прим. перев.*

что их дальнейшее упрощение невозможно. В явной форме

$$\beta_1 = \frac{1}{4!V} \int f_{12} dx_1 dx_2 = \int f(r) dr, \quad (4.3)$$

$$\beta_2 = \frac{1}{2!V} \int f_{12} f_{23} f_{13} dx_1 dx_2 dx_3,$$

$$\beta_3 = \frac{1}{3!V} \int (3f_{12} f_{14} f_{23} f_{34} + 6f_{12} f_{13} f_{14} f_{23} f_{34} + \\ + f_{12} f_{13} f_{14} f_{23} f_{24} f_{34}) dx_1 dx_2 dx_3 dx_4, \\ \dots$$

Неприводимые интегралы, подобно групповым, можно изобразить графами. На фиг. 5.3 представлен интеграл  $\beta_3$ . Числа перед каждой диаграммой означают числа одинаковых графов, получающихся перестановками. Это именно те числа, которые появились

$$\beta_3 = 3 \text{ (diag 1)} + 6 \text{ (diag 2)} + \text{ (diag 3)}$$

Фиг. 5.3. Неприводимый интеграл  $\beta_3$ .

в формуле (4.3) для  $\beta_3$ . Мы видим, что каждая молекула связана с прочими более чем одной связью. Такой тип связи характерен для неприводимых диаграмм.

Групповые интегралы  $b_l$  могут быть выражены через произведения степеней неприводимых интегралов. Это выражение можно искать в виде [6]

$$V! b_l = \sum K(n_1, n_2, \dots) \prod_k (k! \beta_k)^{n_k} V, \quad (4.4)$$

где на сумму и произведение наложено ограничение  $\sum k n_k = l - 1$ . Неизвестную функцию  $K(n_1, n_2, \dots)$  найдем, рассматривая  $k + 1$  групповых диаграмм, образованных  $l_1, l_2, \dots, l_{k+1}$  молекулами. Выберем из каждой диаграммы по одной молекуле и, связывая их между собой, образуем один неприводимый групповой интеграл  $\beta_k$  (фиг. 5.4). Полное число молекул равно

$$l = \sum_{m=1}^{k+1} l_m,$$

и существует

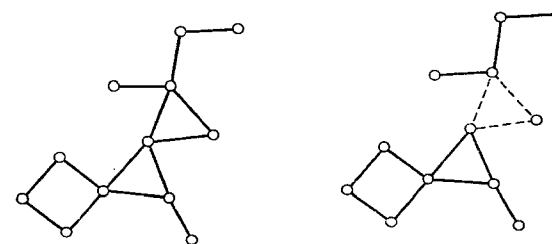
$$\frac{l!}{\prod_{m=1}^{k+1} l_m!}$$

способов разбиения всех молекул на  $k + 1$  подобных групп. Поскольку можно выбрать любую молекулу из любой группы, пол-

ное число неприводимых интегралов в составной группе должно быть пропорционально

$$l! \prod_{m=1}^{k+1} \frac{l_m K(\dots, n_{hm}, \dots)}{l_m!},$$

где  $n_{hm}$  — число неприводимых интегралов  $\beta_h$  в  $m$ -й группе. Ясно, что  $\sum_m n_{hm} = n_h$  является полным числом неприводимых интегралов в составной группе. В ней содержится  $n_k + 1$  неприводимых интегралов  $\beta_k$ . Поскольку перестановка молекул внутри составной



Фиг. 5.4. Разбиение группового интеграла  $b_l$ .

группы не приводит к новой конфигурации, получаем рекуррентную формулу для определения  $K$ :

$$(n_k + 1) (k + 1)! K(n_1, \dots, n_{k+1}, \dots) = \\ = \sum l! \prod_{m=1}^{k+1} \frac{l_m K(\dots, n_{hm}, \dots)}{l_m!}. \quad (4.5)$$

Нам, однако, не нужно пытаться решать это уравнение. Вместо этого воспользуемся производящей функцией

$$w = \sum_{l, n_k} \frac{K(n_1, n_2, \dots)}{(l-1)!} z^l \prod_k (k! \beta_k)^{n_k}, \quad (4.6)$$

$$\sum k n_k = l - 1,$$

и покажем, что получающаяся отсюда связь между  $w$  и  $z$  соответствует соотношению (3.1). Тогда соотношение (4.4) должно быть идентично соотношению (3.3) и  $K$  будет определено автоматически. Поэтому умножим левую и правую части соотношения

$$z^l \prod_k (k! \beta_k)^{n_k} = \prod_m z^{l_m} \prod_k (k! \beta_k)^{n_{km}}$$



на левую и правую части (4.5). Это дает

$$\frac{\partial w}{\partial \beta_k} = w^k \left( z \frac{\partial w}{\partial z} \right). \quad (4.7)$$

С другой стороны, для произвольного  $\lambda$  справедливо соотношение

$$w(z, \beta_k) = \lambda w \left( \frac{z}{\lambda}; \lambda^k \beta_k \right),$$

дифференцируя которое по  $\lambda$  и полагая затем  $\lambda = 1$ , находим

$$z \frac{dw}{dz} = w + \sum_k k \beta_k \frac{\partial w}{\partial \beta_k}. \quad (4.8)$$

Используя уравнения (4.7) и (4.8), можно показать, что (4.6) сводится к (3.1), в чем читатель может убедиться самостоятельно. Таким образом, величины  $\beta_k$ , введенные с помощью (3.1), действительно совпадают с неприводимыми интегралами (4.3).

Как мы видели, неприводимые интегралы играют важную роль в обращении группового разложения уравнения состояния при выводе вириального разложения. Далее, обратим внимание на то, что в рассмотрении не учитывалась конечность объема. Это важно делать тогда, когда полный объем сравним с объемом молекул. Для относительно большого, но конечного объема  $V$  можно оценить интеграл  $J$  в (4.2) следующим образом:

$$J \approx \beta_1^3 \left( 1 + \alpha \frac{v_0}{V} \right). \quad (4.9)$$

Здесь  $v_0$  — объем молекулы, а  $\alpha$  — коэффициент порядка единицы. Множитель в скобках представляет собой поправку, обусловленную конечностью объема  $V$ .

### § 5. Кумулянтное разложение<sup>1)</sup>

Рассмотрим такую функцию  $Z$ , которую можно разложить в ряд по степеням  $x$ :

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\lambda_n}{n!} x^n, \quad \lambda_0 = 1. \quad (5.1)$$

Ее логарифм можно также разложить по степеням  $x$ :

$$\ln Z = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\mu_n}{n!} x^n. \quad (5.2)$$

<sup>1)</sup> О кумулянтных разложениях подробнее см. [19]. — Прим. перев.

Коэффициенты  $\mu_n$  известны под названием *семиинвариантов* Тияля, или *кумулянтов*, и определяются следующим образом:

$$\begin{aligned} \mu_1 &= \lambda_1, \\ \mu_2 &= \lambda_2 - \lambda_1^2, \\ \mu_3 &= \lambda_3 - 3\lambda_1\lambda_2 + 2\lambda_1^3, \\ \mu_4 &= \lambda_4 - 4\lambda_1\lambda_3 - 3\lambda_2^2 + 12\lambda_1^2\lambda_2 - 6\lambda_1^4, \\ &\dots \end{aligned} \quad (5.3)$$

или в общем виде:

$$\mu_j = \sum_{n_i} (-1)^{\sum n_i - 1} \left( \sum n_i - 1 \right)! \prod_i \left[ \frac{(\lambda_{n_i}/i!)^{n_i}}{n_i!} \right], \quad (5.4)$$

где сумма и произведение берутся по всем наборам целых чисел, удовлетворяющим условию  $\sum_i i n_i = j$ .

В частности, если

$$Z = \int e^{-\beta\phi(r)} f(r) d\mathbf{r} = \langle e^{-\beta\phi(r)} \rangle \quad (5.5)$$

и если

$$\int f(r) d\mathbf{r} = 1, \quad (5.6)$$

то путем разложения  $e^{-\beta\phi}$  в ряд и почленного интегрирования находим

$$\lambda_n = \langle (-\phi)^n \rangle. \quad (5.7)$$

Кумулянт  $\mu_n$  представляет собой  $n$ -й момент, не содержащий произведений нескоррелированных моментов низшего порядка. Поэтому введем обозначение

$$\mu_n = \langle \lambda_n \rangle_c, \quad (5.8)$$

которое говорит о том, что  $\mu_n$  представляет собой скоррелированную часть момента  $\lambda_n$ . Теперь можно записать

$$\ln Z = \langle e^{-\beta\phi} - 1 \rangle_c. \quad (5.9)$$

Правую часть этой формулы можно вычислить, разлагая  $e^{-\beta\phi}$  в ряд и применяя операцию  $\langle \dots \rangle_c$  к каждому члену.

Проведенное изложение легко обобщить на случай, когда  $Z$  является функцией от многих переменных. Рассмотрим конфигурационный интеграл

$$Q = \frac{1}{N!} \int e^{-\beta\Phi} d\mathbf{r}^N. \quad (5.10)$$

Если ввести обозначение для операции усреднения

$$\langle \dots \rangle = \frac{1}{V^N} \int \dots d\mathbf{r}^N, \quad (5.11)$$

то  $Q$  можно записать в виде

$$Q = \frac{V^N}{N!} \langle e^{-\beta\Phi} \rangle. \quad (5.12)$$

Используя формулу Стирлинга, получаем

$$\begin{aligned} \ln Q &= N [\ln v + 1 + W], \\ NW &= \langle e^{-\beta\Phi} - 1 \rangle_c. \end{aligned} \quad (5.13)$$

В частности, если  $\Phi = \sum \phi_{ij}$ , то кумулянт второго порядка имеет вид

$$\langle \Phi^2 \rangle - \langle \Phi \rangle^2 = \sum \sum (\langle \phi_{ij} \phi_{kl} \rangle - \langle \phi_{ij} \rangle \langle \phi_{kl} \rangle),$$

причем правая часть не обращается в нуль лишь в том случае, если  $(i, j) = (k, l)$ . Заметим, что

$$\begin{aligned} \text{а) } \langle \phi_{ij} \phi_{kl} \rangle &= \langle \phi_{ij} \rangle \langle \phi_{kl} \rangle, \\ \text{б) } \langle \phi_{ij} \phi_{ji} \rangle &= \langle \phi_{ij} \rangle \langle \phi_{ji} \rangle. \end{aligned}$$

Первый случай соответствует несвязной паре графов, а второй — связному, но приводимому графу. В обоих случаях кумулянты обращаются в нуль. Обобщая это замечание, мы приходим к доказательству важного свойства кумулянтов.

**ТЕОРЕМА О КУМУЛЯНТАХ.** *Только неприводимые диаграммы дают вклад в  $W = (1/N) \langle e^{-\beta\Phi} - 1 \rangle_c$ .*

Так как функция  $W$  получена интегрированием по объему, она зависит от плотности  $n = N/V$ . Следовательно,

$$\frac{p}{kT} = n - n^2 \frac{\partial W}{\partial n}. \quad (5.14)$$

Рассмотрим структуру  $W$ , разлагая экспоненту в ряд. Для  $\Phi = \sum_{i < j} \phi_{ij}$  первый член равен среднему  $\langle -\beta\phi_{12} \rangle$ , умноженному на число пар молекул. Вклады во второй член являются трехчастичными, и не обращаются в нуль из них лишь те, которые отвечают средним типа  $\langle \phi_{12} \phi_{23} \phi_{31} \rangle$ . Полное число таких средних равно  $C_N^3$ . Итак,

$$C_N^2 \langle \phi_{12} \rangle = \frac{Nn}{2} \int \phi_{12} d\mathbf{r}, \quad (5.15)$$

$$C_N^3 \langle \phi_{12} \phi_{23} \phi_{31} \rangle = \int \frac{Nn^2}{3!} \int \phi_{12} \phi_{23} \phi_{31} d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3,$$

где  $n$  — плотность числа частиц. В общем виде имеем

$$W = \sum \frac{n^k}{(k+1)!} \sum \int \prod_{k+1 \geq i > j \geq 1} \frac{(-\beta\phi_{ij})^{v_{ij}}}{v_{ij}!} d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_{k+1}, \quad (5.16)$$

где второе суммирование производится по всем графам с  $k+1$  вершинами (частицами). В формулу (5.16) можно ввести  $f$ -функ-

ции Майера

$$\sum_{v=1}^{\infty} \frac{(-\beta\phi_{12})^v}{v!} = e^{-\beta\phi_{12}} - 1 = f_{12}; \quad (5.17)$$

это дает

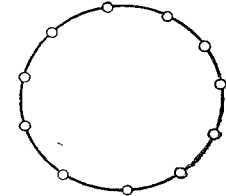
$$W = \sum_k \frac{\beta_k}{k+1} n^k. \quad (5.18)$$

## § 6. Кольцевое приближение для классического электронного газа

Теперь получим для системы с кулоновским потенциалом

$$\phi(r) = \frac{e^2}{r} \quad (6.1)$$

уравнение состояния в кольцевом приближении. Пусть  $s+1$



Фиг. 5.5. Кольцевая диаграмма.

электронов при взаимодействии образуют кольцо (фиг. 5.5). Тогда они дают вклад в  $W$  вида

$$\langle \phi_{12} \phi_{23} \dots \phi_{s1} \rangle_c = V^{-(s-1)} \int \phi_{12} \phi_{23} \dots \phi_{s1} d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_s.$$

Вычисления легко осуществить с помощью метода свертки. Фурье-образ потенциала (6.1) имеет вид

$$u(q) = \int \phi(r) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} = \frac{4\pi e^2}{q^2}. \quad (6.2)$$

Этот результат может быть получен путем введения под интеграл обрезающего множителя  $e^{-\varepsilon r}$ ; после интегрирования следует положить  $\varepsilon = 0$ . Используя найденный фурье-образ, а также равенство

$$\frac{1}{(2\pi)^3} \int e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} = \delta(\mathbf{q}), \quad (6.3)$$

получаем

$$\langle \phi_{12} \phi_{23} \dots \phi_{s1} \rangle = \frac{1}{(2\pi)^3} \int [u(q)]^s d\mathbf{q}. \quad (6.4)$$

Выражение (6.4) содержит расходимость. Несмотря на это, при вычислении физических величин мы получим сходящиеся

результаты. В самом деле, из соотношений (5.13) находим для  $W$

$$W_{\text{кольца}} = \frac{1}{(2\pi)^3} \sum_{s=2}^{\infty} \frac{1}{2} \frac{(s-1)!}{s!} \left\{ n^{s-1} \int [-\beta u(q)]^s d\mathbf{q} \right\}, \quad (6.5)$$

где  $(s-1)!/2(s!)$  — весовой множитель для кольца из  $s$  членов. Меняя местами суммирование и интегрирование, получаем

$$W_{\text{кольца}} = \frac{1}{4\pi^2 n} \int \left[ \frac{\kappa^2}{q^2} - \ln \left( 1 + \frac{\kappa^2}{q^2} \right) \right] q^2 dq, \quad (6.6)$$

где

$$\kappa = (4\pi\beta n e^2)^{1/2} \quad (6.7)$$

— постоянная экранирования Дебая — Хюккеля.

Подставляя (6.6) в (5.14) и переходя к пределу малых  $\kappa$ , получаем уравнение состояния

$$\frac{p}{kT} = n \left( 1 - \frac{\pi^{1/2}}{3} e^{\beta} \beta^{3/2} n^{1/2} \right), \quad (6.8)$$

второй член в правой части которого представляет поправку к уравнению состояния идеального газа. Она определяется отношением кулоновской энергии, вычисленной для среднего межчастичного расстояния, к тепловой энергии.

При вычислении парной функции распределения в *цепном приближении* приходится сталкиваться с интегралами вида

$$P_n(r_1, n+2) = \int \dots \int f_{12} f_{23} \dots f_{n+1, n+2} dr_2 \dots dr_{n+1}. \quad (6.9)$$

И в этом случае интегрирование можно выполнить с помощью метода свертки. Действительно, используя преобразование Фурье

$$f(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \tilde{f}(\mathbf{k}) d\mathbf{k}, \quad (6.10)$$

находим

$$P_n(r) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int [\tilde{f}(\mathbf{k})]^{n+1} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{k} \quad (r = r_1, n+2). \quad (6.11)$$

Читатель может попытаться самостоятельно вывести для системы с кулоновскими силами формулу для функции распределения типа формулы Дебая — Хюккеля:

$$\rho_2 = n^2 \left( 1 - \varepsilon \frac{e^{-\kappa r}}{\kappa r} \right) \quad (\varepsilon = \beta e^2 \kappa). \quad (6.12)$$

## § 7. Теория конденсации

Теория конденсации является одной из важнейших нерешенных проблем в статистической механике. В 1938 г. Майер [5] пытался интерпретировать конденсацию как точку неаналитичности функ-

ции, представленной рядом  $\sum z^l b_l$ , при возрастании  $z$  от нулевого значения. Как видно из соотношения (2.7) между  $z$  и  $n$ , возрастание  $z$  означает также увеличение  $n$ . Это соотношение, по крайней мере для малых  $z$  и  $n$ , взаимно однозначно.

Теория Майера не доказывает существование точки конденсации. Аналогичные теории были выдвинуты Борном и Фуксом, Каном и Уленбеком и другими авторами. Однако никто из них фактически не «доказал» существование конденсации. В 1952 г. Янг и Ли предложили совершенно иную теорию. Хотя теория Янга и Ли также не доказывает существования конденсации, мы изложим вкратце именно ее [8]<sup>1)</sup>.

Рассмотрим конечную систему частиц — твердых сфер. Поскольку объем системы конечен, в ней может находиться лишь конечное число частиц. Следовательно, ряд для большой статистической суммы  $\Xi$  должен обрываться на максимально допустимом числе частиц  $M$ . Поэтому для  $\Xi$  получаем степенной ряд

$$\Xi(T, v; z) = \sum_{N=0}^M z^N Q_N, \quad (7.1)$$

в котором  $Q_N$  — конфигурационный интеграл  $N$ -частичной системы. Поскольку  $Q_N$  — положительная величина,  $\Xi$  может обращаться в нуль только при комплексных значениях  $z = z_k$ . Так как  $Q_0 = 1$ , можно записать

$$\Xi(T, V; z) = \prod_{k=1}^M \left( 1 - \frac{z}{z_k} \right). \quad (7.2)$$

Из выражения (7.1) видно, что  $\Xi$  монотонно возрастает с ростом  $z$ , то же самое, очевидно, происходит и с  $\ln \Xi$ . Здесь  $z$  в сущности представляет собой плотность, а  $\ln \Xi$  — давление. Таким образом, пока объем конечен, конденсации не будет. Поэтому мы рассмотрим такую ситуацию, когда некоторые из комплексных нулей в пределе  $V \rightarrow \infty$  будут приближаться к положительной действительной полуоси.

Для той части положительной действительной полуоси, на которой у функции  $\Xi$  нет нулей, можно доказать, что  $\lim_{V \rightarrow \infty} \ln \Xi$  существует и является непрерывной аналитической функцией. Производная этой функции, т. е. плотность, также аналитична в той же области.

В этой области мы можем использовать разложение

$$\ln \left( 1 - \frac{z}{z_k} \right) = - \left[ \frac{z}{z_k} + \frac{1}{2} \left( \frac{z}{z_k} \right)^2 + \frac{1}{3} \left( \frac{z}{z_k} \right)^3 + \dots \right] \quad (7.3)$$

<sup>1)</sup> См. изложение теории Янга и Ли в [20].— Прим. ред.

и получить

$$\frac{p}{kT} = \lim_{V \rightarrow \infty} \sum b_j(V, T) z^j, \quad (7.4)$$

где

$$b_j(V, T) = -\frac{1}{Vj} \sum_{k=1}^M \left[ \frac{1}{z_k(V, T)} \right]^j, \quad j \geq 1 \quad (7.5)$$

Формула (7.4) представляет собой групповое разложение для давления.

Можно ожидать, что нули функции  $\Xi$  на положительной оси появятся только в термодинамическом пределе

$$V \rightarrow \infty, \quad N \rightarrow \infty, \quad \frac{N}{V} = n \quad (n - \text{конечная величина}).$$

Объединяя вклады в  $\ln \Xi$  комплексно сопряженных нулей  $z_k = r_k e^{i\theta_k}$  и  $z_k^* = r_k e^{-i\theta_k}$  функции  $\Xi$ , получаем

$$\begin{aligned} \ln \left( 1 - \frac{z}{z_k} \right) + \ln \left( 1 - \frac{z}{z_k^*} \right) &= 2 \ln \frac{[z^2 - 2zr_k (\cos \theta_k) + r_k^2]^{1/2}}{r_k} = \\ &= -V (\phi_k(z) - \phi_k(0)), \end{aligned} \quad (7.6)$$

где введена новая функция  $\phi_k(z)$ . Уравнение состояния имеет вид

$$-2p\beta = -2 \left( \frac{1}{V} \ln \Xi \right) = \sum_{k=1}^M [\phi_k(z) - \phi_k(0)]. \quad (7.7)$$

Представим себе, что  $\phi_k(z)$  — электростатический потенциал. Соответствующее электростатическое поле  $E_k(z)$  равно  $-\partial \phi_k / \partial z$ . Оно связано с плотностью уравнением

$$\frac{2n}{z} = \frac{2}{z} \left[ \frac{1}{V} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \ln z} \right] = \sum_k E_k(z). \quad (7.8)$$

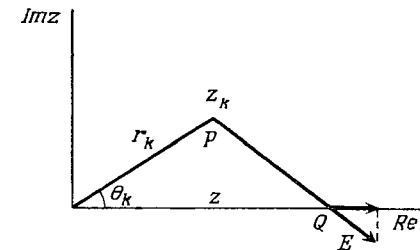
Связь между (7.7) и (7.8) обусловлена лишь свойствами большой статистической суммы. Она представляет также интерес, если вспомнить, что электростатический потенциал на расстоянии  $r$  от линии, заряженной с плотностью  $\sigma$ , равен

$$\phi_k(z) = -2\sigma \ln r. \quad (7.9)$$

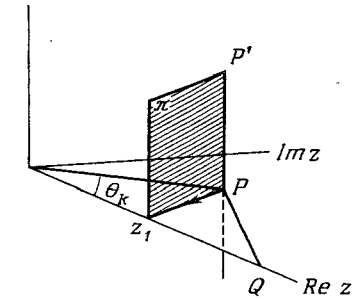
Если нуль  $z_1$  функции  $\Xi$  приближается к действительной оси, то, поскольку эта функция действительна, комплексно сопряженный нуль  $z_1^*$  также приближается к той же точке. При изменении температуры нули функции  $\Xi$  двигаются некоторым образом в комплексной плоскости. Максимальная температура  $T_c$ , выше которой невозможно появление нулей на действительной оси,

должна представлять собой критическую температуру. При  $T \rightarrow T_c$  два действительных нуля,  $z_1$  и  $z_2$ , один из которых соответствует фазовому переходу газ — жидкость, а другой — жидкость — твердое тело, должны сближаться между собой.

На фиг. 5.6 и 5.7 линия  $P'P$  перпендикулярна плоскости  $z$  и пересекает ее в точке  $P$ . Представим себе, что  $P'P$  — заряженная линия и что оси  $x$  и  $y$  соответствуют действительной и мнимой



Фиг. 5.6. Электростатическая аналогия большой статистической суммы.



Фиг. 5.7. Непрерывное распределение заряда на плоскости (нули функции  $\Xi$  приближаются к действительной оси).

осям рассматриваемой комплексной плоскости. Точка  $P$  имеет полярные координаты  $(r_k, \theta_k)$ . Потенциал в точке  $Q$  с координатами  $(z, 0)$ , обусловленный заряженной линией, имеет вид

$$\phi_k = -2\sigma \ln [z^2 - 2zr_k (\cos \theta_k) + r_k^2]^{1/2}. \quad (7.10)$$

При  $\sigma = 1/V$ , как мы видим, это выражение совпадает с (7.6). Таким путем можно получить электростатическую аналогию проблемы конденсации.

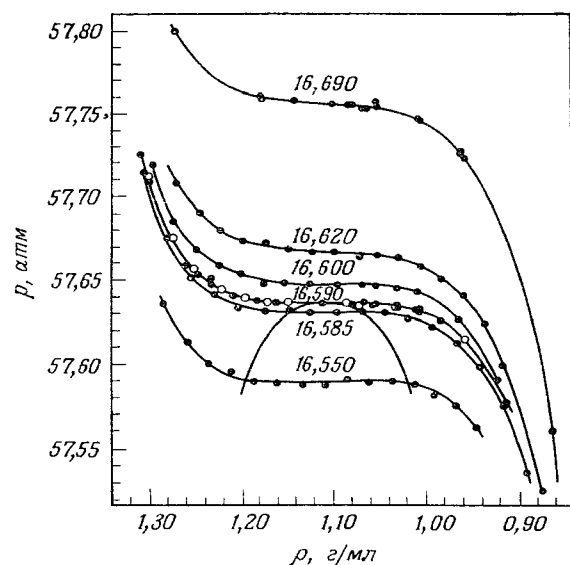
Если в пределе  $V \rightarrow \infty$  нули функции  $\Xi$  приближаются к положительной действительной полуоси в точке  $z_1$ , то мы получаем, как показано на фиг. 5.7, непрерывное распределение заряда на двумерной плоскости. Согласно электростатике, потенциал (т. е.  $p/kT$ ) непрерывен при переходе через заряженную плоскость, тогда как электрическое поле испытывает скачок:

$$E(z_{1+}) - E(z_{1-}) = 4\pi\sigma(z_1). \quad (7.11)$$

Другими словами, мы имеем фазовый переход первого рода, каковым является конденсация газа в жидкость.

На фиг. 5.8 представлены изотермы ксенона вблизи критической температуры, полученные Хэбгудом и Шнейдером [9]. Как

будет показано в гл. 9, кривая сосуществования газ — жидкость, изображенная сплошной линией, описывается простым степенным



Фиг. 5.8. Изотермы ксенона вблизи критической температуры. (По Хэбгуду и Шнейдеру [9].)

Числа на кривых соответствуют температуре в градусах Цельсия.

законом. Из рассмотрения этой кривой видно, что в критической точке

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_{T_c} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial \rho^2}\right)_{T_c} = 0.$$

## § 8. Поляризующиеся газы

Вычислим электрическую восприимчивость и диэлектрическую проницаемость поляризующегося газа в однородном внешнем поле. Для простоты предположим, что молекулы являются сферическими и не имеют постоянных собственных дипольных моментов, а обладают лишь наведенными дипольными моментами.

Для нахождения диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  необходимо вычислить средний дипольный момент единицы объема. Этот момент, представляющий собой поляризацию  $\mathbf{P}$ , связан

с макроскопическим полем  $\mathbf{E}$  соотношением

$$\mathbf{P} = \frac{\epsilon - 1}{4\pi} \mathbf{E}. \quad (8.1)$$

Макроскопическое поле есть среднее поле, которое действует на молекулы и вследствие поляризационного эффекта отличается от поля, приложенного извне. Если считать молекулы небольшими диэлектрическими сферами, то

$$\mathbf{E}_0 = \mathbf{E} + \frac{4}{3}\pi\mathbf{P}, \quad (8.2)$$

т. е.

$$\mathbf{E}_0 = \frac{1}{3}(\epsilon + 2)\mathbf{E},$$

где  $\mathbf{E}_0$  — внешнее поле. Таким образом, объединяя (8.1) и (8.2), получаем

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} \frac{P}{E_0}. \quad (8.3)$$

Поскольку  $\mathbf{P}$  — средний дипольный момент единицы объема, правую часть этого соотношения можно вычислить, используя методы статистической механики.

Полное поле, действующее на  $i$ -ю молекулу, складывается из внешнего поля  $\mathbf{E}_0$  и поля, созданного диполями остальных молекул. Это поле имеет вид  $-\sum \mathbf{T}_{ik} \cdot \mathbf{p}_k$ , где  $\mathbf{T}_{ik}$  — тензор диполь-дипольного взаимодействия:

$$\mathbf{T}_{ik} = -\nabla\nabla\left(\frac{1}{r_{ik}}\right) = \frac{1}{r_{ik}^3} \left(1 - \frac{3r_{ik}r_{ik}}{r_{ik}^2}\right). \quad (8.4)$$

Мы предполагаем, что дипольный момент  $i$ -й молекулы пропорционален полному полю:

$$\mathbf{p}_i = \alpha \left(\mathbf{E}_0 - \sum_k \mathbf{T}_{ik} \cdot \mathbf{p}_k\right). \quad (8.5)$$

Коэффициент пропорциональности  $\alpha$  представляет собой поляризуемость. Всего имеется  $N$  уравнений типа (8.5), где  $N$  — число молекул. Формальное решение этих уравнений имеет вид

$$\mathbf{p} = (1 + \alpha\mathbf{T})^{-1} \cdot \alpha\mathbf{E}_0, \quad (8.6)$$

где  $\mathbf{p}$  — вектор с компонентами  $p_i$ , а  $\mathbf{T}$  — тензор с элементами  $\mathbf{T}_{ik}$ , причем его диагональные элементы равны нулю. Индексы  $i$  и  $k$  пробегает значения от 1 до  $N$ .

В отсутствие внешнего поля энергия взаимодействия имеет вид (1.2). Для поляризации молекул (т. е. создания «заряда») необходимо затратить энергию

$$V_{\text{зар}} = \sum_i \int_0^{\mathbf{p}_i} \left(\mathbf{E}_0 - \sum_k \mathbf{T}_{ik} \cdot \mathbf{p}_k\right) \cdot d\mathbf{p}_i = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{p}_i}{2\alpha}. \quad (8.7)$$

Наведенные таким образом диполи взаимодействуют с внешним полем; энергия этого взаимодействия зависит от их ориентации:

$$V_0 = - \sum_i \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{E}_0. \quad (8.8)$$

Наконец, диполи взаимодействуют между собой с энергией

$$V_{\text{дип}} = \frac{1}{2} \alpha \sum \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{T}_{ik} \cdot \mathbf{p}_k. \quad (8.9)$$

Складывая эти энергии, получаем полный гамильтониан взаимодействия в следующей форме:

$$H = H_1 + H_2, \quad (8.10)$$

$$H_1 = \sum_{i < j} \phi_{ij}, \quad H_2 = - \frac{1}{2} \alpha E_0^2 (1 + \alpha T)_{zz}^{-1}.$$

Здесь второй член,  $H_2$ , представляет энергию, связанную с внешним полем, которое мы считаем направленным по оси  $z$ .

Поскольку поляризуемость очень мала, разложим  $H_2$  по степеням  $\alpha$ :

$$H_2 = - \frac{1}{2} \alpha E_0^2 [1 - \alpha T + (\alpha T)^2 - \dots]_{zz}. \quad (8.11)$$

В этом разложении  $l$ -й член содержит произведение  $l$  матриц в  $N$ -мерном пространстве, и мы берем  $zz$ -элементы матрицы в квадратных скобках.

Каждый элемент матрицы  $T$  отвечает дипольному взаимодействию двух молекул. Ясно, что элементы матрицы  $T^l$  представляют такие взаимодействия, которые можно изобразить диаграммами с  $l$  связями. Число частиц в этих диаграммах может изменяться от 2 до  $N$  — полного числа частиц в системе. Ряд для  $H_2$  соответствует разложению по числу связей. Каждый член этого ряда можно разбить на сумму членов согласно числу частиц в каждом из них. Следовательно, можно переписать ряд для  $H_2$  таким образом, что сначала будет осуществляться суммирование по всем связям в группе молекул заданного размера (т. е. состоящих из заданного числа молекул), а затем — по всем размерам групп.

Такое изменение порядка суммирования приводит к появлению тензора эффективного дипольного взаимодействия  $F_{ij}$  для двух частиц,  $F_{ijk}$  — для трех частиц и т. д. Используя эти величины, можно переписать  $H_2$  следующим образом:

$$\beta H_2 = -x \left( 1 + \sum F_{ij} + \sum \sum F_{ijk} + \dots \right)_{zz}, \quad (8.12)$$

где  $\beta = 1/kT$ , а  $x$  — безразмерная величина;

$$x = \frac{1}{2} \beta \alpha E_0^2. \quad (8.13)$$

Для выполнения интегрирования в конфигурационном интеграле (4.1) введем двухчастичные, трехчастичные и высшие  $f$ -функции майеровского типа:

$$\begin{aligned} \exp[-\beta \phi_{ij} + x (F_{ij})_{zz}] &= 1 + f_{ij}, \\ \exp[x (F_{ijk})_{zz}] &= 1 + f_{ijk}. \end{aligned} \quad (8.14)$$

Трехчастичные и высшие  $f$ -функции в противоположность двухчастичным функциям  $f_{ij}$  зависят лишь от взаимодействия наведенных диполей и характеризуют поляризационные эффекты.

Разлагая в подынтегральном выражении конфигурационного интеграла  $Q_N$  произведение  $f$ -функций аналогично тому, как это делалось в теории Майера, и строя большую статистическую сумму  $\Xi$ , получаем [10]

$$\ln \Xi = V \sum b_s e^{s x z^s}. \quad (8.15)$$

Эта формула означает, что  $\ln \Xi$  является суммой связных диаграмм, соответствующих коэффициентам  $b_s$ .

Для сферических молекул в однородном поле направление вектора поляризации  $\mathbf{P}$  совпадает с направлением  $\mathbf{E}_0$ . Поскольку член  $H_2$  [см. (8.10)] равен  $\sum \mathbf{E}_0 \cdot \mathbf{p}_i / 2$ , можно вычислить средние дипольные моменты путем дифференцирования соотношения (8.15) по параметру  $x$  при постоянном  $z$ . В пределе исчезающе малого поля приходим к следующему результату:

$$\frac{P}{E_0} = \frac{\alpha}{V} \left[ \frac{\partial \ln \Xi}{\partial x} \right]_{x=0} = n \alpha + \alpha \sum_{s=2} \left( \frac{\partial b_s}{\partial x} \right)_{x=0} z^s, \quad (8.16)$$

где  $n$  — плотность (в том же пределе):

$$n = \frac{1}{V} \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \ln z} = \sum b_s s z^s. \quad (8.17)$$

Величину  $z$  следует найти из (8.17) и подставить в (8.16).

Используя (8.16), получаем, что левую часть соотношения (8.3) можно представить в виде

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} \alpha n [1 + S(n, T)], \quad (8.18)$$

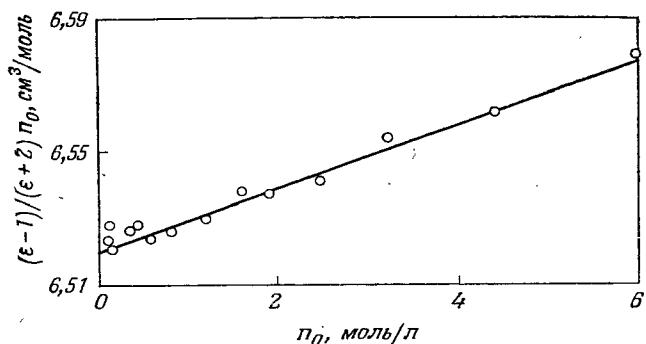
где  $S$  — функция от плотности и температуры. В частности, если плотность мала, справедлива следующая приближенная формула для  $S$ :

$$S = n \left[ \frac{1}{2} \int e^{-\beta \phi} (F_{12})_{zz} d\mathbf{r}_{12} \right], \quad (8.19)$$

где

$$(F_{12})_{zz} = \left( - \frac{2\alpha T_{12}}{1 + \alpha T_{12}} \right)_{zz} = 2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-\alpha)^{n+1}}{r^{3(n+1)}} \left[ 1 - \frac{z^2}{r^2} + (-2)^{n+1} \frac{z^2}{r^2} \right] \quad (8.20)$$

— тензор эффективного дипольного взаимодействия двух частиц. Функция  $S$  получается статистическим усреднением этого тензора.



Фиг. 5.9. Отклонения от формулы Клаузиуса — Моссотти. (По Джонстону и др. [11].)

Для  $S = 0$  соотношение (8.18) сводится к формуле Клаузиуса — Моссотти. Функция  $S$  определяет поправку к формуле Клаузиуса — Моссотти. Если плотность мала, из (8.18) и (8.19) следует,

Таблица 5.2

Значения постоянных  $A$  и  $B$  функции Клаузиуса — Моссотти\*

Газ	$T, K$	$A, \text{см}^3/\text{моль}$	$B, \text{см}^6/\text{моль}^2$
He	296	0,522	-0,5
	242	4,138	0,6
Ar	296	4,145	1,6
	306	4,140	1,0
	242	4,389	4,2
	296	4,381	2,0
N <sub>2</sub>	306	4,384	1,8
	344	4,382	0,0
	344	4,380	1,5
	242	6,518	9,0
CH <sub>4</sub>	315	6,543	7,3

\* Отметим, что для He значение постоянной  $A$  составляет примерно  $1/10$  от ее значения для прочих газов и что постоянная  $B$  отрицательна.

что график зависимости от  $n$  величины

$$\frac{3(\epsilon-1)}{(\epsilon+2)4\pi n a_0^3}$$

представляет собой прямую линию. Воспользовавшись молярной плотностью  $n_0$ , получим

$$\frac{\epsilon-1}{(\epsilon+2)n_0} = A + Bn_0. \quad (8.21)$$

На фиг. 5.9 представлены экспериментальные данные для метана, полученные Джонстоном и др. [11]. По оси ординат отложена величина, стоящая в левой части в (8.21). Подобное отклонение от формулы Клаузиуса — Моссотти наблюдалось и в некоторых других газах, включая инертные газы. Эти результаты представлены в табл. 5.2.

#### ЗАДАЧА

Вычислить диэлектрическую проницаемость для идеального газа из молекул, обладающих собственным постоянным дипольным моментом  $\mu$ . Диполь-дипольным взаимодействием пренебречь.

### § 9. Неравенства для свободной энергии

Использованное в гл. 2 в связи с  $H$ -теоремой неравенство Гиббса (2.5.3) можно применить для оценки верхней и нижней границ конфигурационной части свободной энергии, которая связана с конфигурационным интегралом [12]. Для произвольных функций распределения  $f(x)$  и  $g(x)$  с одинаковой нормировкой неравенство Гиббса имеет вид

$$\int f(x) \ln f(x) dx \geq \int f(x) \ln g(x) dx. \quad (9.1)$$

Рассмотрим систему, гамильтониан и свободная энергия которой разбиваются на части, так что

$$H = H_0 + H_1, \quad F = F_0 + F_1,$$

и определим две функции распределения

$$f(x) = e^{\beta(F_0 - H_0(x))}, \quad g(x) = e^{\beta(F - H(x))}, \quad (9.2)$$

где  $x$  — переменная в фазовом пространстве, которая может соответствовать многим переменным и даже быть дискретной. Обе функции распределения нормированы на единицу. Фактически свободные энергии  $F_0$  и  $F_1$  выбраны так, что

$$\int f(x) dx = \int g(x) dx = 1. \quad (9.3)$$

Таким образом,

$$e^{-\beta F_1} = \frac{\int e^{-\beta(H_0+H_1)} dx}{\int e^{-\beta H_0} dx} = \langle e^{-\beta H_1} \rangle_0. \quad (9.4)$$

Величина  $F_1$ , определенная выражением (9.4), может быть выражена через семинварианты Тилля

$$-\beta F_1 = \sum C_s \beta^s, \quad (9.5)$$

где

$$C_1 = \langle -H_1 \rangle_0,$$

$$C_2 = \frac{1}{2} (\langle H_1^2 \rangle_0 - \langle H_1 \rangle_0^2),$$

$$C_3 = \frac{1}{3!} \{ \langle -H_1^3 \rangle_0 - 3 \langle -H_1 \rangle_0 \langle H_1^2 \rangle_0 - 2 \langle H_1 \rangle_0^3 \} \text{ и т. д.}$$

Здесь

$$\langle H_1^s \rangle_0 = \frac{\int e^{-\beta H_0} H_1^s dx}{\int e^{-\beta H_0} dx}. \quad (9.6)$$

Неравенство Гиббса (9.4) дает

$$F_0 - \langle H_0 \rangle \geq \int (F - H) e^{\beta(F_0 - H_0)} dx, \quad (9.7)$$

или

$$\langle H_1 \rangle_0 \geq F_1. \quad (9.8)$$

Если записать это неравенство через семинварианты, то оно принимает вид

$$\begin{aligned} \frac{\beta}{2} (\langle H_1^2 \rangle_0 - \langle H_1 \rangle_0^2) &\geq \frac{\beta^2}{3!} \{ \langle H_1^3 \rangle_0 - 3 \langle H_1 \rangle_0 \langle H_1^2 \rangle_0 + 2 \langle H_1 \rangle_0^3 \} - \\ &- \frac{\beta^3}{4!} \{ \langle H_1^4 \rangle_0 - 4 \langle H_1 \rangle_0 \langle H_1^3 \rangle_0 - 3 \langle H_1^2 \rangle_0^2 + \\ &+ 12 \langle H_1 \rangle_0^2 \langle H_1^2 \rangle_0 - 6 \langle H_1 \rangle_0^4 \} + \dots \end{aligned} \quad (9.9)$$

Мы знаем, что неравенство Гиббса справедливо для любых функций распределения с одинаковой нормировкой. Поэтому его можно использовать и в том случае, если  $f$  и  $g$  поменять местами:

$$f = e^{\beta(F-H)}, \quad g = e^{\beta(F_0-H_0)}. \quad (9.10)$$

Теперь имеем

$$F_1 \geq \langle H_1 \rangle, \quad (9.11)$$

где

$$\langle H_1 \rangle = \frac{\int H_1 e^{-\beta H} dx}{\int e^{-\beta H} dx}. \quad (9.12)$$

Если  $H_0$  и  $H_1$  не имеют общих переменных (как, например, в случае кинетической и потенциальной энергий), последнее выражение

сводится к

$$\langle H_1 \rangle = \int H_1 e^{\beta(F_1 - H_1)} dx. \quad (9.13)$$

Используя (9.8) и (9.11), получаем [12]

$$\langle H_1 \rangle_0 \geq F_1 \geq \langle H_1 \rangle. \quad (9.14)$$

Наше рассмотрение можно непосредственно распространить и на квантовые системы. Для этой цели введем термодинамический потенциал  $\Omega$ <sup>1)</sup>

$$e^{-\beta\Omega} = \text{Sp} e^{-\beta(H - \mu N)} \quad (9.15)$$

и нормированную функцию распределения

$$f = e^{\beta(\Omega - H + \mu N)}. \quad (9.16)$$

Потенциал  $\Omega$  формально разобьем на две части:

$$\Omega = \Omega_0 + \Omega_1. \quad (9.17)$$

Позже будет показано, что  $\Omega$  можно получить с помощью формулы

$$e^{-\beta\Omega} = \text{Sp} [e^{-\beta(H_0 - \mu N)} U(\beta)], \quad (9.18)$$

поэтому

$$e^{-\beta(\Omega - \Omega_0)} = \langle U(\beta) \rangle_0 =$$

$$= 1 + \sum \frac{(-1)^n}{n!} \int_0^\beta \langle P [H_1(x_1) \dots H_1(x_n)] dx_1 \dots dx_n \rangle_0. \quad (9.19)$$

Здесь  $P$  — оператор хронологического упорядочения. Используя представление вторичного квантования (см. гл. 14 и 15) и записывая гамильтониан в виде

$$H_0 = \sum \epsilon_r a_r^\dagger a_r, \quad (9.20)$$

$$H_1 = \frac{1}{2V} \sum_{\substack{r's' \\ r's}} (rs | \phi | r's') a_r^\dagger a_s^\dagger a_s a_r,$$

находим

$$\begin{aligned} e^{-\beta(\Omega - \Omega_0)} &= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n! (2V)^n} \sum \prod_{i=1}^n (r_i s_i | \phi | r_i' s_i') \times \\ &\times \int_0^\beta \langle P [a_{r_1}^\dagger(x_1) a_{s_1}^\dagger(x_1) a_{s_1}(x_1) a_{r_1}(x_1) \dots] \prod dx_i \rangle. \end{aligned} \quad (9.21)$$

<sup>1)</sup> См. примечание на стр. 69. — Прим. ред.



Вводя средние

$$\langle H_1 \rangle_0 = \frac{\text{Sp } H_1 e^{-\beta(H_0 - \mu N)}}{\text{Sp } e^{-\beta(H_0 - \mu N)}},$$

$$\langle H_1 \rangle = \frac{\text{Sp } H_1 e^{-\beta(H - \mu N)}}{\text{Sp } e^{-\beta(H - \mu N)}}, \quad (9.22)$$

приходим к неравенству

$$\langle H_1 \rangle_0 \geq \Omega_1 \geq \langle H_1 \rangle. \quad (9.23)$$

В частности, если

$$\langle H_1 \rangle_0 = 0, \quad (9.24)$$

то

$$\Omega_D \geq \Omega, \quad (9.25)$$

где через  $\Omega_D$  обозначен термодинамический потенциал, рассчитанный для диагонального гамильтониана. Этот результат известен как *неравенство Пайерлса* [13, 14] <sup>1)</sup>.

ЗАДАЧИ

1. Применить неравенство

$$\int f(x) \ln f(x) dx \geq \int f(x) \ln g(x) dx$$

к функции

$$g(x) = \prod_i \left( \frac{\lambda}{\pi} \right)^{1/2} \exp(-\lambda x_i^2)$$

и показать, что энтропия

$$S = -k \int f(x) \ln f(x) dx,$$

рассматриваемая как функция  $\lambda$ , максимальна, если

$$2\pi \langle x_i^2 \rangle = 1,$$

т. е. если справедлив закон равномерного распределения по степеням свободы.

2. Показать, что неприводимый ряд для неидеального газа удовлетворяет неравенству

$$\sum \frac{1}{k+1} \left( \frac{\beta_k}{\beta} \right) v^{-k} \leq \sum \frac{1}{k+1} \left( \frac{\partial \beta_k}{\partial \beta} \right) v^{-k},$$

где  $v$  — удельный объем.

### § 10<sup>†</sup>. Групповые разложения для бинарных смесей

Рассмотрим бинарную смесь, используя индекс 1 для обозначения растворителя, а индекс 2 — для обозначения растворенного газа. Большая статистическая сумма смеси имеет вид [15—17]

$$\Xi(T, V; z_1, z_2) = \sum_{N_1, N_2} Q_{N_1, N_2} z_1^{N_1} z_2^{N_2}, \quad (10.1)$$

<sup>1)</sup> Вариационные принципы для свободной энергии, в частности Н. Н. Боголюбова, см. в [21, § 20]. — Прим. ред.

а статистическая сумма одного растворителя

$$\Xi_0(T, V; z_1, 0) = \sum_{N_1} Q_{N_1, 0} z_1^{N_1}. \quad (10.2)$$

Здесь

$$Q_{N_1, N_2} = \frac{1}{N_1! N_2!} \int e^{-\beta \Phi(N_1, N_2)} d\{N_1 + N_2\} \quad (10.3)$$

и  $\{N\}$  обозначает координаты  $N$  частиц. Осмотическое давление  $\pi$  определяется как

$$\pi = kT \frac{\partial [\ln(\Xi/\Xi_0)]}{\partial V}. \quad (10.4)$$

Из (10.1) и (10.2) ясно, что отношение  $\Xi/\Xi_0$  можно представить в форме разложения

$$\frac{\Xi}{\Xi_0} = \sum_{N_2} \frac{z_2^{*N_2}}{N_2!} \int e^{-\beta W(N_2)} d\{N_2\}, \quad (10.5)$$

$$= \sum_{N_2} \frac{z_2^{*N_2}}{N_2!} \int F\{N_2\} d\{N_2\}, \quad (10.6)$$

где  $z_2^* = z_2/z_2^0$ , а величина  $z_2^0/kTv_1$  есть постоянная, входящая в закон Генри. Функция  $F\{N_2\}$  представляет собой функцию распределения растворенных частиц в присутствии растворителя. Подставляя (10.6) в (10.4), в пределе бесконечного разбавления находим

$$\frac{\pi}{kT} = \sum_l b_l z_l^l, \quad (10.7)$$

где

$$b_l = \frac{1}{Vl!} \int g_l\{l\} d\{l\} \quad (10.8)$$

и корреляционные функции  $g_l\{l\}$  определяются из формулы

$$F_N\{N\} = \sum_{m_l} \prod_l g_l^{m_l}\{l\}, \quad (10.9)$$

в которой суммирование произведений производится по всем целым  $m_l$ , удовлетворяющим условию  $N = \sum l m_l$ . В частности,

$$g_2\{2\} = F\{2\} - F\{1\} F\{1\}, \quad (10.10)$$

$$g_3\{3\} = F\{3\} - \sum F\{1\} F\{2\} + 2F\{1\} F\{1\} F\{1\},$$

.....

Дифференцируя уравнение (10.7) по  $c_2 = \langle N_2 \rangle / V$ , находим

$$\frac{1}{kT} \left( \frac{\partial \pi}{\partial c_2} \right)_{T, v, z_1} = \sum_i l b_i z_i^i \left[ \frac{\partial \ln z_2}{\partial c_2} \right]_{T, v, z_1}. \quad (10.11)$$

Вспоминая, что величина  $[\partial \langle N_2 \rangle / \partial \ln z_2]_{T, v}$  определяет флуктуацию  $\langle N_2^2 \rangle - \langle N_2 \rangle^2$ , получаем

$$\frac{1}{kT} \left( \frac{\partial \pi}{\partial c_2} \right)_{T, v, z_1} = \frac{\langle N_2 \rangle}{\langle N_2^2 \rangle - \langle N_2 \rangle^2}. \quad (10.12)$$

С другой стороны, из условия нормировки функции  $F\{N\}$  имеем

$$\int [F\{2\} - F\{1\}F\{1\}] d\{2\} = \langle N_2(N_2 - 1) \rangle - \langle N_2 \rangle^2. \quad (10.13)$$

Таким образом, приходим к соотношению

$$\frac{1}{kT} \left( \frac{\partial \pi}{\partial c_2} \right)_{T, v, z_1} = \frac{1}{1 + c_2 G_{22}}, \quad (10.14)$$

где

$$G_{22} = \frac{V}{\langle N_2 \rangle^2} \int [F\{2\} - F\{1\}F\{1\}] d\{2\}. \quad (10.15)$$

Функции распределения можно использовать для расчета других термодинамических величин. Например, можно показать, что химический потенциал растворителя при низкой молярной концентрации  $x_2 = \langle N_2 \rangle / (\langle N_1 \rangle + \langle N_2 \rangle)$  равен

$$\frac{\mu_1 - \mu_1^0}{kT} = \ln x_1 + f_2 x_2^2 + \dots, \quad (10.16)$$

где

$$f_2 = \frac{G_{11}^0 + G_{22}^0 - 2G_{12}^0}{2v_1^0}. \quad (10.17)$$

В этой формуле  $G_{ij}$  определены по аналогии с (10.15). Верхний индекс нуль обозначает предельное значение при исчезающе малой концентрации, величина  $\bar{v}_1^0$  — парциальный объем растворителя. Первый член в правой части (10.16) отвечает *идеальному* (хаотическому) смешиванию. Второй член обусловлен взаимодействием и появляется в теории *регулярных смесей*.

Для полимерных смесей более удобно разложения по объемной концентрации

$$\phi = \frac{v_2^0 c_2}{v_1^0 c_1 + v_2^0 c_2} \quad \left[ c_i = \frac{\langle N_i \rangle}{V} \right]. \quad (10.18)$$

Например, выражение, соответствующее в этом случае (10.16), имеет вид

$$\frac{\mu_1 - \mu_1^0}{kT} = -\frac{\phi}{N} + \frac{\phi^2}{N} \left( \frac{1}{2N^2} - 1 + \frac{1}{2} \frac{G_{22}^0}{Nv_1^0} \right) + O(\phi^3), \quad (10.19)$$

где  $N = \bar{v}_2^0 / \bar{v}_1^0$ .

Подобное выражение для химического потенциала было получено на основе решеточной модели. Характерной чертой выражения (10.19) является наличие величины  $N$  — отношения парциального молярного объема растворенного газа к парциальному молярному объему растворителя. Взаимодействие  $\phi^2$  было впервые экспериментально обнаружено Ван-Лааром.

### ЗАДАЧИ

1. Показать, что для двухкомпонентной системы, состоящей из  $N_1$  молекул одного сорта и  $N_2$  молекул другого сорта, уравнение состояния приближенно имеет вид

$$\frac{pV}{(N_1 + N_2)kT} = 1 + \frac{1}{V} (x_1^2 b_{11} + 2x_1 x_2 b_{12} + x_2^2 b_{22}),$$

где  $x_i = N_i / (N_1 + N_2)$  и  $b_{ij}$  — вторые вириальные коэффициенты для пар молекул  $i$  и  $j$ .

2. Вычислить второй вириальный коэффициент для системы с межмолекулярным взаимодействием в виде прямоугольной потенциальной ямы

$$\phi(r) = \begin{cases} \infty, & r < a, \\ -\phi_0, & a \leq r \leq b, \\ 0, & r > b. \end{cases}$$

3. Показать, что второй и третий вириальные коэффициенты для газа жестких сфер равны:

а) в двумерной системе

$$B = -\frac{\pi}{2} a^2, \quad C = B^2 \left( \frac{4}{3} - \frac{\sqrt{3}}{\pi} \right);$$

б) в трехмерной системе

$$B = \frac{2}{3} \pi a^3, \quad C = \frac{5}{8} B^2.$$

4. Используя преобразование Фурье для суммирования ряда

$$\phi_{\text{эфф}} = \phi(r_{12}) - \beta n \int \phi_{13} \phi_{32} d\mathbf{r}_3 + (\beta n)^2 \int \phi_{13} \phi_{34} \phi_{42} d\mathbf{r}_3 d\mathbf{r}_4 - \dots,$$

вывести формулу

$$\phi_{\text{эфф}} = \frac{e^2}{r} e^{-\kappa r}$$

для  $\phi = e^2/r$ .

5. Решить уравнение Пуассона — Больцмана

$$\Delta \phi = -4\pi e^2 [\delta(r) - n_0 e^{-\phi_{\text{эфф}}/kT}],$$

разлагая эффективный потенциал  $\phi_{\text{эфф}}$  следующим образом:

$$\phi_{\text{эфф}} = \phi_0 + n\phi_1 + n^2\phi_2.$$

6. Получить следующую форму неравенства Коши — Шварца:

$$\ln \text{Sp} (e^{-\beta H_0} e^{-\beta H_1}) \leq \frac{1}{2} \ln (\text{Sp} e^{-2\beta H_0}) + \frac{1}{2} \ln (\text{Sp} e^{-2\beta H_1}).$$

7†. Исследовать неравенство

$$\text{Sp} e^{-\beta(H_0+H_1)} \leq \text{Sp} (e^{-\beta H_0} e^{-\beta H_1}),$$

в котором  $H_0$  и  $H_1$  — операторы.

#### ОСНОВНАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Ursell H. D., Proc. Camb. Phil. Soc., 23, 685 (1927).  
 Mayer J. E., Journ. Chem. Phys., 5, 67 (1937).  
 Salpeter E. E., Ann. Phys., 5, 183 (1958).  
 Green M. S., Journ. Math. Phys., 1, 391 (1960).  
 DeDominicis C., Journ. Math. Phys., 3, 983 (1962); 4, 255 (1963).  
 The Equilibrium Theory of Classical Fluids, eds. H. L. Frisch, J. L. Lebowitz, New York, 1964.  
 Hill T. L., Statistical Mechanics, New York, 1956. (Имеется перевод: Т. Хилл, Статистическая механика, ИЛ, 1960.)

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Guggenheim E. A., Journ. Chem. Phys., 13, 253 (1945).
2. Ishihara A., Journ. Chem. Phys., 19, 397 (1951).
3. Ishihara A., Hayashida T., Journ. Phys. Soc. Japan, 6, 40, 46 (1951).
4. Beth E., Uhlenbeck G. E., Physica, 4, 915 (1937).
5. Mayer J. E., Mayer M. G., Statistical Mechanics, New York, 1940. (Имеется перевод: Дж. Майер, М. Геннерт-Майер, Статистическая механика, ИЛ, 1952.)
6. Husimi K., Journ. Chem. Phys., 18, 682 (1950).
7. Mayer J. H., Montroll E. W., Journ. Chem. Phys., 9, 626 (1941).
8. Yang C. N., Lee T. D., Phys. Rev., 87, 404, 410 (1952).
9. Habgood H. W., Schneider W. G., Can. Journ. Chem., 32, 98 (1954).
10. Ishihara A., Journ. Chem. Phys., 38, 2437 (1963); Physica, 30, 265 (1964).
11. Johnston D. R., Oudeman G. J., Cole R. H., Journ. Chem. Phys., 33, 1310 (1960).
12. Ishihara A., Journ. Phys. A (Proc. Phys. Soc.) Ser. 2, 1, 539 (1968).
13. Girardeau M. D., Journ. Chem. Phys., 41, 2945 (1964).
14. Griffith R. B., Journ. Math. Phys., 5, 1215 (1964).
15. McMillan W. G., Mayer J. E., Journ. Chem. Phys., 13, 276 (1945).
16. Kirkwood J. G., Buff F. P., Journ. Chem. Phys., 19, 774 (1951).
17. Ishihara A., Guth E., Adv. Polymer. Sci., 5, 233 (1967).
- 18\*. Зубарев Д. Н., ДАН СССР, 118, 903 (1958).
- 19\*. Kubo R., Journ. Phys. Soc. Japan, 17, 1100 (1962).
- 20\*. Уленбек Дж., Форд Дж., Лекции по статистической механике, изд-во «Мир», 1965.
- 21\*. Табликов С. В., Методы квантовой теории магнетизма, М., 1965.

## Глава 6

### ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

В зависимости от характера рассматриваемых задач в статистической механике используются различные виды функций распределения. В этой главе нас будут преимущественно интересовать пространственные функции распределения классических систем. Эти функции распределения вводятся для описания как равновесных, так и неравновесных явлений.

Замечательные успехи в теории функций распределения классических систем были достигнуты около 1946 г. благодаря работам Боголюбова [4], Борна и Грина, Кирквуда [1], Ивона и других исследователей [2, 3, 5—7]. Следуя этим авторам, рассмотрим сначала тот случай, когда функции распределения зависят от времени. Затем, используя парную функцию распределения, дадим трактовку явлений рассеяния в жидкостях и газах. Далее будут изложены методы вычисления парной функции распределения для равновесных жидкостей. Квантовым функциям распределения посвящена гл. 11.

#### § 1. Приведенное уравнение Лиувилля и уравнение Больцмана

Для газа (или жидкости), состоящего из  $N$  молекул, помещенных в объем  $V$ , введем величину  $f^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; t) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N$ , представляющую вероятность найти динамические переменные молекул в области  $d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N$  вблизи значений координат  $\mathbf{r}^N = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$  и импульсов  $\mathbf{p}^N = (\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N)$ . Полная функция распределения  $f^{(N)}$  удовлетворяет уравнению Лиувилля (2.1.7). Предполагается, что система описывается гамильтонианом (3.3.1). Таким образом,

$$\frac{df^{(N)}}{dt} = \frac{\partial f^{(N)}}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \left( \frac{\mathbf{p}_i}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} f^{(N)} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \cdot \mathbf{F}_i f^{(N)} \right) = 0, \quad (1.1)$$

где  $\mathbf{F}_i$  — сила, действующая на  $i$ -ю частицу.

Определим приведенные функции распределения  $f^{(l)}(\mathbf{r}^l, \mathbf{p}^l; t)$  соотношением

$$f^{(l)}(\mathbf{r}^l, \mathbf{p}^l; t) = \frac{1}{(N-l)!} \int f^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; t) d\mathbf{r}_{l+1} d\mathbf{p}_{l+1} \dots d\mathbf{r}_N d\mathbf{p}_N \quad (1.2)$$

6. Получить следующую форму неравенства Коши — Шварца:

$$\ln \text{Sp} (e^{-\beta H_0} e^{-\beta H_1}) \leq \frac{1}{2} \ln (\text{Sp} e^{-2\beta H_0}) + \frac{1}{2} \ln (\text{Sp} e^{-2\beta H_1}).$$

7+. Исследовать неравенство

$$\text{Sp} e^{-\beta(H_0+H_1)} \leq \text{Sp} (e^{-\beta H_0} e^{-\beta H_1}),$$

в котором  $H_0$  и  $H_1$  — операторы.

#### ОСНОВНАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Ursell H. D., Proc. Camb. Phil. Soc., 23, 685 (1927).  
 Mayer J. E., Journ. Chem. Phys., 5, 67 (1937).  
 Salpeter E. E., Ann. Phys., 5, 183 (1958).  
 Green M. S., Journ. Math. Phys., 1, 391 (1960).  
 DeDominicis C., Journ. Math. Phys., 3, 983 (1962); 4, 255 (1963).  
 The Equilibrium Theory of Classical Fluids, eds. H. L. Frisch, J. L. Lebowitz, New York, 1964.  
 Hill T. L., Statistical Mechanics, New York, 1956. (Имеется перевод: Т. Хилл, Статистическая механика, ИЛ, 1960.)

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Guggenheim E. A., Journ. Chem. Phys., 13, 253 (1945).
2. Isihara A., Journ. Chem. Phys., 19, 397 (1951).
3. Isihara A., Hayashida T., Journ. Phys. Soc. Japan, 6, 40, 46 (1951).
4. Beth E., Uhlenbeck G. E., Physica, 4, 915 (1937).
5. Mayer J. E., Mayer M. G., Statistical Mechanics, New York, 1940. (Имеется перевод: Дж. Майер, М. Генперт-Майер, Статистическая механика, ИЛ, 1952.)
6. Husimi K., Journ. Chem. Phys., 18, 682 (1950).
7. Mayer J. H., Montroll E. W., Journ. Chem. Phys., 9, 626 (1941).
8. Yang C. N., Lee T. D., Phys. Rev., 87, 404, 410 (1952).
9. Habgood H. W., Schneider W. G., Can. Journ. Chem., 32, 98 (1954).
10. Isihara A., Journ. Chem. Phys., 38, 2437 (1963); Physica, 30, 265 (1964).
11. Johnston D. R., Oudemans G. J., Cole R. H., Journ. Chem. Phys., 33, 1310 (1960).
12. Isihara A., Journ. Phys. A (Proc. Phys. Soc.) Ser. 2, 1, 539 (1968).
13. Girardeau M. D., Journ. Chem. Phys., 41, 2945 (1964).
14. Griffith R. B., Journ. Math. Phys., 5, 1215 (1964).
15. McMillan W. G., Mayer J. E., Journ. Chem. Phys., 13, 276 (1945).
16. Kirkwood J. G., Buff F. P., Journ. Chem. Phys., 19, 774 (1951).
17. Isihara A., Guth E., Adv. Polymer. Sci., 5, 233 (1967).
- 18\*. Зубарев Д. Н., ДАН СССР, 118, 903 (1958).
- 19\*. Kubo R., Journ. Phys. Soc. Japan, 17, 1100 (1962).
- 20\*. Уленбек Дж., Форд Дж., Лекции по статистической механике, изд-во «Мир», 1965.
- 21\*. Тябликов С. В., Методы квантовой теории магнетизма, М., 1965.

## Глава 6

### ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

В зависимости от характера рассматриваемых задач в статистической механике используются различные виды функций распределения. В этой главе нас будут преимущественно интересовать пространственные функции распределения классических систем. Эти функции распределения вводятся для описания как равновесных, так и неравновесных явлений.

Замечательные успехи в теории функций распределения классических систем были достигнуты около 1946 г. благодаря работам Боголюбова [4], Борна и Грина, Кирквуда [1], Ивона и других исследователей [2, 3, 5—7]. Следуя этим авторам, рассмотрим сначала тот случай, когда функции распределения зависят от времени. Затем, используя парную функцию распределения, дадим трактовку явлений рассеяния в жидкостях и газах. Далее будут изложены методы вычисления парной функции распределения для равновесных жидкостей. Квантовым функциям распределения посвящена гл. 11.

#### § 1. Приведенное уравнение Лиувилля и уравнение Больцмана

Для газа (или жидкости), состоящего из  $N$  молекул, помещенных в объем  $V$ , введем величину  $f^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; t) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N$ , представляющую вероятность найти динамические переменные молекул в области  $d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N$  вблизи значений координат  $\mathbf{r}^N = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$  и импульсов  $\mathbf{p}^N = (\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N)$ . Полная функция распределения  $f^{(N)}$  удовлетворяет уравнению Лиувилля (2.1.7). Предполагается, что система описывается гамильтонианом (3.3.1). Таким образом,

$$\frac{df^{(N)}}{dt} = \frac{\partial f^{(N)}}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \left( \frac{\mathbf{p}_i}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} f^{(N)} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \cdot \mathbf{F}_i f^{(N)} \right) = 0, \quad (1.1)$$

где  $\mathbf{F}_i$  — сила, действующая на  $i$ -ю частицу.

Определим приведенные функции распределения  $f^{(l)}(\mathbf{r}^l, \mathbf{p}^l; t)$  соотношением

$$f^{(l)}(\mathbf{r}^l, \mathbf{p}^l; t) = \frac{1}{(N-l)!} \int f^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; t) d\mathbf{r}_{l+1} d\mathbf{p}_{l+1} \dots d\mathbf{r}_N d\mathbf{p}_N \quad (1.2)$$

и приведенные  $l$ -частичные функции распределения в координатном пространстве соотношением

$$\rho_l(\mathbf{r}^l; t) = \int f^{(l)}(\mathbf{r}^l, \mathbf{p}^l; t) d\mathbf{p}^l. \quad (1.3)$$

В частности,  $f^{(0)} = 1$ , а  $\rho_1$  является плотностью числа частиц. Нормировка функций распределения выбрана следующим образом:

$$\int f^{(N)} d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N = N!,$$

$$\int f^{(l)} d\mathbf{r}^l d\mathbf{p}^l = N(N-1) \dots (N-l+1). \quad (1.4)$$

Такую нормировку можно понять, если вспомнить, что функция распределения  $f^{(l)}$  не содержит никакой информации о том, какие именно  $l$  частиц из данных  $N$  она описывает. Поэтому если проинтегрировать  $f^{(l)}$  по всему  $l$ -частичному фазовому пространству, то должна получиться величина  $N(N-1) \dots (N-l+1)$ , представляющая собой число способов выбора  $l$  частиц из  $N$  неразличимых частиц. Из соотношений (1.4) следует, что

$$\int f^{(l+1)} d\mathbf{r}_{l+1} d\mathbf{p}_{l+1} = (N-l) f^{(l)}. \quad (1.5)$$

При интегрировании функций  $f^{(l)}(\mathbf{r}, \mathbf{p}; t)$  и  $f^{(l)}(\mathbf{r} - [1/m] \mathbf{p} dt, \mathbf{p}; t - dt)$  по пространству импульсов получается одна и та же функция  $\rho_l$ . Пользуясь этим свойством, можно вывести уравнение непрерывности

$$\frac{\partial \rho_l}{\partial t} + \sum_{i=1}^l \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot (\rho_l \mathbf{u}_i^{(l)}) = 0, \quad (1.6)$$

где  $\partial/\partial \mathbf{r}_i = \text{grad}$ , а  $\mathbf{u}_i^{(l)}$  — средняя скорость:

$$\mathbf{u}_i^{(l)} = \frac{1}{\rho_l} \int f^{(l)} \frac{\mathbf{p}_i}{m} d\mathbf{p}^l. \quad (1.7)$$

Дифференциальное уравнение для  $f^{(l)}$  можно вывести, принимая во внимание ускорение молекул, вызванное их взаимодействием. Предполагая, что межмолекулярный потенциал зависит лишь от относительных расстояний, получаем

$$\frac{\partial f^{(l)}}{\partial t} + \sum_{i=1}^l \frac{\partial f^{(l)}}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \frac{\mathbf{p}_i}{m} - \sum_{i \neq j} \frac{\partial f^{(l)}}{\partial \mathbf{p}_i} \cdot \frac{\partial \phi_{ij}}{\partial \mathbf{r}_i} =$$

$$= \int \int \sum_{i=1}^l \frac{\partial \phi_{i, l+1}}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \frac{\partial f^{(l+1)}}{\partial \mathbf{p}_i} d\mathbf{r}_{l+1} d\mathbf{p}_{l+1}. \quad (1.8)$$

Это уравнение получено путем интегрирования по координатам и импульсам  $N-l$  частиц уравнения Лиувилля для  $f^{(N)}$ . Левая

часть (1.8) определяет изменение  $f^{(l)}$  в фазовом пространстве  $l$  молекул. Правая часть описывает изменение  $f^{(l)}$ , обусловленное взаимодействием  $l$  частиц с остальными частицами всей системы, и называется *столкновительным членом*. Наличие этого члена показывает, что  $f^{(l)}$  в отличие от  $f^{(N)}$  не удовлетворяет уравнению, подобному уравнению Лиувилля.

В соответствии с уравнением (1.8) в правую часть дифференциального уравнения для  $f^{(1)}$  входит  $f^{(2)}$ , в свою очередь уравнение для  $f^{(2)}$  зависит от  $f^{(3)}$  и т. д. Таким образом, мы имеем цепочку уравнений, которая после работ Боголюбова, Борна, Грина, Кирквуда и Ивона получила название цепочки (или иерархии) уравнений ББГКИ. Функцию  $f^{(1)}$  можно определить лишь в том случае, если цепочка будет где-то оборвана.

Рассмотрим с этой целью разреженный газ, в котором можно пренебречь взаимодействиями с третьей частицей в дифференциальном уравнении для  $f^{(2)}$ . Вводя относительную координату  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$  и предполагая, что  $f^{(2)}$  не зависит от времени явно<sup>1)</sup>, из уравнения (1.8) получим

$$\left( \frac{\mathbf{p}_2}{m} - \frac{\mathbf{p}_1}{m} \right) \cdot \frac{\partial f^{(2)}}{\partial \mathbf{r}} = \frac{\partial \phi}{\partial \mathbf{r}} \cdot \left( \frac{\partial f^{(2)}}{\partial \mathbf{p}_2} - \frac{\partial f^{(2)}}{\partial \mathbf{p}_1} \right). \quad (1.9)$$

Эту приближенную формулу можно подставить в правую часть уравнения (1.8) для  $f^{(1)}$ . Тогда получим

$$\frac{\partial f^{(1)}}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \frac{\partial f^{(1)}}{\partial \mathbf{r}_1} + \mathbf{F} \cdot \frac{\partial f^{(1)}}{\partial \mathbf{p}_1} =$$

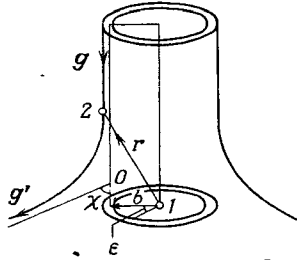
$$= \int \int \left[ - \frac{\partial \phi}{\partial \mathbf{r}} \cdot \frac{\partial f^{(2)}}{\partial \mathbf{p}_2} + \left( \frac{\mathbf{p}_2}{m} - \frac{\mathbf{p}_1}{m} \right) \cdot \frac{\partial f^{(2)}}{\partial \mathbf{r}} \right] d\mathbf{r}_2 d\mathbf{p}_2, \quad (1.10)$$

где в левую часть добавлен член, соответствующий внешней силе  $\mathbf{F}$ . Если воспользоваться теоремой Гаусса, то первый член в правой части обращается в нуль, а второй член может быть преобразован следующим образом.

Поскольку потенциал является функцией абсолютных величин относительных расстояний, двухчастичное столкновение происходит в плоскости. Обращаясь к фиг. 6.1, рассмотрим столкновение, при котором молекула 2 налетает на молекулу 1 с относительной скоростью  $\mathbf{g} = (\mathbf{p}_2/m) - (\mathbf{p}_1/m)$ , изменяет направление движения после столкновения на угол  $\chi$  и приобретает относительную скорость  $\mathbf{g}'$ . Обозначим абсолютную величину  $\mathbf{g}$  через  $|\mathbf{g}| = g$ . Точка  $O$  на фиг. 6.1 является точкой максимального сближения. Обозначим через  $\mathbf{b}$  вектор, проведенный перпендикулярно асим-

<sup>1)</sup> В более строгой формулировке это предположение означает, что  $f^{(2)}$  зависит от времени через  $f^{(1)}$ . Подробности можно найти в работах [4, 28]. — Прим. перев. (См. также приложения II и III. — Прим. ред.)

птите из точки, в которой находится частица 1<sup>1</sup>). Интегрирование по переменным молекулы 2, содержащееся в правой части (1.10), можно сначала осуществить вдоль траектории частицы 2, а затем по всем значениям  $\mathbf{b}$ . Объемный интеграл от градиента функции  $f^{(2)}$  можно преобразовать в поверхностный, поскольку  $\mathbf{g}$  — вектор,



Фиг. 6.1. Двухчастичное столкновение.

касательный к траектории. Таким образом, второй интеграл в правой части (1.10) преобразуется к виду

$$\int \int [f^{(2)}(+)-f^{(2)}(-)] g db dp_2,$$

где знаки плюс и минус отвечают соответственно переменным после ( $\mathbf{r} \cdot \mathbf{g} > 0$ ) и до ( $\mathbf{r} \cdot \mathbf{g} < 0$ ) столкновения. Для больших относительных расстояний заменим  $f^{(2)}$  произведением функций  $f^{(1)}$ <sup>2</sup>). Тогда получим уравнение

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \frac{\partial f_1}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{F} \cdot \frac{\partial f_1}{\partial \mathbf{p}_1} = \int \int (f_1' f_2' - f_1 f_2) g db dp_2, \quad (1.11)$$

в котором штрихи у функций означают, что их аргументы берутся после столкновения, и в котором функция  $f^{(1)}(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i; t)$  для  $i = 1, 2$  записана как  $f_i^{(1)}$ . Хотя первоначально уравнение Больцмана было выведено для функции распределения по скоростям, (1.11) также можно назвать уравнением Больцмана. Изложенный вывод уравнения Больцмана является нестрогим. Поэтому были разработаны более строгие теории этого уравнения<sup>3</sup>). Как и в гл. 1, условие детального баланса

$$f_1' f_2' = f_1 f_2 \quad (1.12)$$

приводит к равновесному распределению.

Важно подчеркнуть, что в вышеприведенном выводе уравнения Больцмана интегрирование вдоль траектории осуществля-

<sup>1</sup>) Абсолютная величина вектора  $\mathbf{b}$  называется прицельным расстоянием. — Прим. перев.

<sup>2</sup>) Это предположение соответствует известной гипотезе Больцмана о молекулярном хаосе. — Прим. перев.

<sup>3</sup>) См. [4, 28]. — Прим. ред.

лось в специально выбранном направлении таким образом, что функции  $f_1'$  и  $f_2'$  соответствовали значениям переменных после столкновения. Таким выбором интегрирования мы ввели *направление времени* и тем самым необратимость<sup>1</sup>). Другие введенные упрощения, такие, как малая плотность и отсутствие тройных столкновений, не приводят сами по себе к необратимости.

## § 2. Тензор напряжений неравновесного газа или жидкости

Среднее значение некоторой функции  $G(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$  может быть выражено через функцию  $f^{(N)}$ :

$$\langle G \rangle = \frac{1}{N!} \int f^{(N)} G d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N. \quad (2.1)$$

Вообще говоря, среднее в левой части зависит от времени. Его изменение во времени описывается уравнением

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle G \rangle}{\partial t} &= \frac{1}{N!} \int \frac{\partial f^{(N)}}{\partial t} G d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N = \\ &= -\frac{1}{N!} \sum_{i=1}^N \int G \left( \frac{\mathbf{p}_i}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} f^{(N)} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \cdot \mathbf{F}_i f^{(N)} \right) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N. \end{aligned}$$

С помощью теоремы Гаусса это уравнение можно привести к виду

$$\frac{\partial \langle G \rangle}{\partial t} = \sum_{i=1}^N \left\langle \frac{\mathbf{p}_i}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} G + \mathbf{F}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} G \right\rangle. \quad (2.2)$$

Например, если в качестве  $G$  выбрать  $\rho = \sum_i m \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r})$ , то приходим к уравнению непрерывности

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \rho \mathbf{u} &= 0, \\ \rho \mathbf{u} &= \left\langle \sum_i \mathbf{p}_i \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) \right\rangle. \end{aligned} \quad (2.3)$$

Такое же уравнение непрерывности получается из (1.6) для  $l = 1$ .

Во многих случаях значительно удобнее вместо  $f^{(N)}$  использовать приведенные функции распределения. В этом и следующем параграфах будет показано, что уравнение (1.8) чрезвычайно полезно для нахождения различных выражений для средних значений физических величин, связанных с  $f^{(l)}$ .

Исходя из уравнения (1.8), выведем макроскопическое уравнение движения жидкости или газа. Для  $l = 1$  имеем

$$\frac{\partial f^{(1)}}{\partial t} + \frac{\partial f^{(1)}}{\partial \mathbf{r}_1} \cdot \frac{\mathbf{p}_1}{m} = \int \int \frac{\partial \phi_{12}}{\partial \mathbf{r}_1} \cdot \frac{\partial f^{(2)}}{\partial \mathbf{p}_1} d\mathbf{r}_2 d\mathbf{p}_2. \quad (2.4)$$

<sup>1</sup>) Другой выбор направления времени привел бы к неверному знаку перед интегралом столкновений [26]. — Прим. перев.

Умножая (2.4) на вектор  $\mathbf{p}_1/m = \mathbf{v}_1$ , интегрируя по  $\mathbf{p}_1$  и используя теорему Гаусса, находим

$$\frac{\partial}{\partial t} (n\mathbf{u}) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} \cdot \int f^{(1)} \mathbf{v}_1 \mathbf{v}_1 d\mathbf{p}_1 = -\frac{1}{m} \int \rho_2 \frac{\partial \phi}{\partial \mathbf{r}_1} d\mathbf{r}_2 \quad (\phi \equiv \phi_{12}). \quad (2.5)$$

Аналогично этому умноженное на  $\mathbf{u}$  уравнение (1.6) для  $l = 1$  [или уравнение (2.3)] дает

$$\mathbf{u} \frac{\partial n}{\partial t} - n\mathbf{u} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} \mathbf{u} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} \cdot (n\mathbf{u}\mathbf{u}) = 0. \quad (2.6)$$

Введем относительную координату  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$  и координату центра масс  $\mathbf{R} = (\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2)/2$  и разложим  $\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho_2(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  в ряд

$$\begin{aligned} \rho_2(\mathbf{r}, \mathbf{R}) &= \rho_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1 + (\mathbf{R} - \mathbf{r}_1)) = \\ &= \rho_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1) + (\mathbf{R} - \mathbf{r}_1) \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} \rho_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1) + \dots \end{aligned} \quad (2.7)$$

Здесь можно пренебречь высшими членами, поскольку  $\rho_2$  медленно изменяется при изменении  $\mathbf{r}_1$ . Первый член  $\rho_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1)$  в уравнении (2.7) не дает вклада в интеграл в правой части (2.5). Используя второй член и вычитая (2.6) из (2.5), получаем следующее макроскопическое уравнение движения:

$$mn \frac{d}{dt} \mathbf{u} - \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} \cdot \boldsymbol{\sigma} = 0, \quad (2.8)$$

где

$$-\boldsymbol{\sigma} = m \int f^{(1)} (\mathbf{v}_1 \mathbf{v}_1 - \mathbf{u}\mathbf{u}) d\mathbf{p}_1 - \frac{1}{2} \int \frac{\mathbf{r}\mathbf{r}}{r} \rho_2 \phi'(r) d\mathbf{r} \quad (2.9)$$

— тензор напряжений. Позже мы введем аналогичное уравнение для равновесных систем.

Чтобы продвинуться дальше, необходимо уметь определить  $f^{(1)}$  и  $\rho_2$  для неравновесных систем. Однако уравнение (1.8) в том виде, в котором оно записано, бесполезно для этой цели; его необходимо замкнуть, выразив правую часть через  $f^{(1)}$ . Уравнение Больцмана (1.11) замкнуто, но основано на нескольких допущениях. В следующем параграфе мы получим другое уравнение, которое, как выяснится, лучше, чем уравнение Больцмана, описывает плотные газы или жидкости.

### § 3. Коэффициент вязкости жидкостей и газов

Изучим уравнение для  $f^{(1)}$ . Правую часть (2.4) можно записать в виде

$$\begin{aligned} - \int \frac{\partial \phi}{\partial \mathbf{r}_1} \cdot \frac{\partial f^{(2)}}{\partial \mathbf{p}_1} d\mathbf{r}_2 d\mathbf{p}_2 &= - \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_1} \cdot \int \frac{\partial \phi}{\partial \mathbf{r}_1} f^{(2)} d\mathbf{r}_2 d\mathbf{p}_2 = \\ &= m \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_1} \cdot \langle \mathbf{X} \rangle f^{(1)}, \end{aligned} \quad (3.1)$$

где  $m \langle \mathbf{X} \rangle$  — средняя сила межмолекулярного взаимодействия, действующая на произвольную частицу системы.

Если в жидкости движется броуновская частица, то ее движение описывается известным уравнением Ланжевена

$$\dot{\mathbf{p}} = -\zeta \left( \frac{\mathbf{p}}{m} - \mathbf{u} \right) + m\mathbf{K}, \quad (3.2)$$

где  $\zeta$  — коэффициент трения, а  $m\mathbf{K}$  — специально введенная случайная тепловая сила. Для сферической частицы радиусом  $a$ , движущейся в жидкости с вязкостью  $\eta$ , в соответствии с законом Стокса  $\zeta = 6\pi\eta a$ .

Будем считать, что средняя сила  $\langle \mathbf{X} \rangle$  уравнивается силой в правой части (3.2), и поэтому [8]

$$m \langle \mathbf{X} \rangle f^{(1)} = -\zeta (\mathbf{v} - \mathbf{u}) f^{(1)} + m\mathbf{K}f^{(1)}, \quad (3.3)$$

где  $\mathbf{v} = \mathbf{p}/m$ . Случайная сила  $m\mathbf{K}$  введена таким образом, что фазовая точка входит и выходит из интервала  $(\mathbf{p}, \mathbf{p} + d\mathbf{p})$ . Фактически такой процесс вызывает своего рода диффузию в импульсном пространстве. Поэтому заменим  $\mathbf{K}f^{(1)}$  величиной  $-D\partial f^{(1)}/\partial \mathbf{p}$ , где  $D$  — эффективный коэффициент диффузии. Его можно найти из условия равенства нулю обеих частей (3.3) в состоянии равновесия. Так как равновесная функция распределения имеет вид  $\exp[-(\mathbf{p} - m\mathbf{u})^2/2mkT]$ , то  $D = kT\zeta/m$  и

$$m \langle \mathbf{X} \rangle f^{(1)} = -\zeta \left[ (\mathbf{v} - \mathbf{u}) f^{(1)} + kT \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} f^{(1)} \right]. \quad (3.4)$$

Это обобщенное уравнение баланса сил.

Теперь, используя (3.4), получаем замкнутое уравнение для определения  $f^{(1)}$ :

$$\frac{\partial f^{(1)}}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} f^{(1)} = \zeta \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \cdot \left[ (\mathbf{v} - \mathbf{u}) f^{(1)} + kT \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} f^{(1)} \right]. \quad (3.5)$$

Кирквуд [8] вывел уравнение (3.4) более строго и получил уравнение с микроскопическим выражением для коэффициента трения.

Уравнение, подобное (3.5), можно вывести и для  $f^{(2)}$ :

$$\frac{\partial f^{(2)}}{\partial t} + \sum_{i=1}^2 \mathbf{v}_i \cdot \frac{\partial f^{(2)}}{\partial \mathbf{r}_i} = \sum_{i=1}^2 \zeta \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \cdot \left[ (\mathbf{v}_i - \mathbf{u}) f^{(2)} + kT \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} f^{(2)} \right]. \quad (3.6)$$

Вскоре мы воспользуемся этим уравнением.

Умножая обе части (3.5) на тензор  $(\mathbf{v} - \mathbf{u})(\mathbf{v} - \mathbf{u})$ , интегрируя по импульсному пространству и используя теорему Грина, получаем формулу, связывающую кинетическую часть тензора напряжений (2.9) с коэффициентом трения  $\zeta$ . Сохраняя в ней члены до

первого порядка по градиенту скорости, имеем

$$m \int f^{(1)} (\mathbf{v}_1 \mathbf{v}_1 - \mathbf{u} \mathbf{u}) d\mathbf{p}_1 = nkT \mathbf{1} - \frac{nmkT}{\zeta} \left[ \dot{\mathbf{s}} - \frac{1}{3} \left( \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{u} \right) \mathbf{1} \right], \quad (3.7)$$

где  $\mathbf{1}$  — единичный тензор,  $\dot{\mathbf{s}}$  — симметризованный тензор скорости деформации. Его компоненты имеют вид

$$\dot{s}_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right), \quad i, j = x, y, z. \quad (3.8)$$

С другой стороны, в вязких жидкостях и газах тензор напряжений  $\sigma$  может быть выражен через коэффициенты сдвиговой вязкости  $\eta$  и объемной вязкости  $\kappa$ :

$$\sigma = - \left[ p + \left( \frac{2\eta}{3} - \kappa \right) \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{u} \right] \mathbf{1} + 2\eta \dot{\mathbf{s}}, \quad (3.9)$$

здесь  $p$  — равновесное давление и  $\mathbf{1}$  — единичный тензор.

Сравнивая члены в правой части (3.7) с соответствующими членами в уравнении (3.9), получаем следующий вклад импульсной части в коэффициент вязкости:

$$\eta_0 = \frac{nmkT}{2\zeta}. \quad (3.10)$$

Для вычисления вклада  $\eta_1$  межмолекулярных сил в коэффициент вязкости разложим парную корреляционную функцию (радиальную функцию распределения)  $g(\mathbf{r})$  с точностью до первого порядка по скоростям деформации и изменения объема:

$$g(\mathbf{r}) = g_0^{(2)}(r) \left\{ \left[ 1 + \frac{\zeta}{2kT} \left( \frac{\mathbf{r}_{12} \cdot \dot{\mathbf{s}} \cdot \mathbf{r}_{12}}{r_{12}^2} - \frac{1}{3} \operatorname{div} \mathbf{u} \right) \right] \Psi_2(r_{12}) + \frac{\zeta}{6kT} (\operatorname{div} \mathbf{u}) \Psi_1(r_{12}) \right\}, \quad (3.11)$$

$$g(r) = \frac{\rho_2(r)}{n^2}, \quad (3.14)$$

где  $g_0^{(2)}$  — равновесная радиальная функция распределения,  $\Psi_i$  — пока неизвестные функции. Отметим, что правая часть линейна относительно  $\dot{\mathbf{s}}$  и  $\operatorname{div} \mathbf{u}$  и не зависит от выбора координатной системы.

Пользуясь уравнениями (3.11) и (3.6), можно получить дифференциальные уравнения для нахождения неизвестных функ-

ций  $\Psi_i$ :

$$\frac{d}{dr} \left( r^2 g_0^{(2)} \frac{d\Psi_2}{dr} \right) - 6g_0^{(2)} \Psi_2 = r^3 \frac{dg_0^{(2)}}{dr},$$

$$\frac{d}{dr} \left( r^2 g_0^{(2)} \frac{d\Psi_1}{dr} \right) = r^3 \frac{dg_0^{(2)}}{dr} - 3r^2 \frac{dg_0^{(2)}}{d \ln n}. \quad (3.12)$$

Решения этих уравнений должны удовлетворять граничному условию обращения в нуль на бесконечности дополнительного относительного потока и требованию нормального поведения парной функции распределения. Кинетические коэффициенты, обусловленные взаимодействием, можно получить с помощью функций  $\Psi_i$ :

$$\eta \approx \eta_1 = \frac{\pi \zeta n^2}{15kT} \int r^3 \frac{d\phi}{dr} \Psi_2(r) g_0^{(2)}(r) dr,$$

$$\kappa = \frac{\pi \zeta n^2}{9kT} \int r^3 \frac{d\phi}{dr} \Psi_1(r) g_0^{(2)}(r) dr, \quad (3.13)$$

где  $\kappa$  — объемная вязкость.

Полный коэффициент сдвиговой вязкости равен

$$\eta = \eta_0 + \eta_1. \quad (3.14)$$

Изложенные результаты принадлежат Кирквуду, Баффу и Грину [8]. Эти авторы, используя приближенное выражение для  $g_0^{(2)}$ , вычислили сдвиговую вязкость аргона в точке кипения и получили для нее значение  $0,73 \cdot 10^{-3}$  П, которое по порядку величины совпадает с экспериментальным значением  $2,39 \cdot 10^{-3}$  П. Аналогично можно вычислить коэффициент теплопроводности<sup>1)</sup>.

#### § 4. Плазма

До сих пор мы рассматривали только незаряженные частицы. Если система состоит из заряженных частиц в электромагнитном поле и находится в кубическом объеме  $V$ , то полный гамильтониан имеет вид

$$\mathcal{H} = K + \Phi + H_f. \quad (4.1)$$

Здесь  $K$  — кинетическая энергия,  $\Phi$  — кулоновское взаимодействие и  $H_f$  — гамильтониан электромагнитных полей. Поскольку граничными условиями допускается существование лишь стоячих волн, электромагнитным полям соответствует бесконечный набор

<sup>1)</sup> Изложенная здесь кинетическая теория жидкости основана на уравнении Ланжевена (3.2) и уравнении Фоккера — Планка (3.5), которые хорошо описывают движение тяжелой примеси в жидкости, но не дают удовлетворительного описания молекулярного движения самой жидкости. В настоящее время для вычисления кинетических коэффициентов жидкостей предпочитают использовать кинетическое уравнение Райса — Олнета, представляющее собой суперпозицию уравнений Больцмана и Фоккера — Планка. Подробнее этот вопрос рассмотрен в книге [27, гл. 6]. — *Прим. ред.*



гармонических осцилляторов. Имеем

$$K = \sum_i \frac{1}{2m_i} \left( \mathbf{p}_i - \frac{e_i}{c} \mathbf{A}_i \right)^2,$$

$$\Phi = \sum_{i < j} \phi(r_{ij}),$$

$$H_f = \frac{1}{2} \sum_{\lambda} (p_{\lambda}^2 + \omega_{\lambda}^2 q_{\lambda}^2), \quad (4.2)$$

$$\omega_{\lambda}^2 = c^2 k_{\lambda}^2, \quad \mathbf{k}_{\lambda} = \frac{2\pi}{V^{1/3}} \mathbf{n},$$

$$\mathbf{n} = (n_1, n_2, n_3) \quad (\text{целые числа}).$$

В выражении для кинетической энергии  $\mathbf{A}_i$  представляет собой вектор-потенциал, действующий на  $i$ -ю частицу с массой  $m_i$ .

Функция распределения всей системы удовлетворяет уравнению Лиувилля. Функция распределения одной заряженной частицы получается путем интегрирования полной функции распределения по переменным всех полей и остальных частиц. Интереснее рассматривать результирующую одночастичную функцию в пространстве скоростей, а не импульсов. Чтобы осуществить преобразование от последнего к первому, следует использовать соотношение между импульсом  $\mathbf{p}_i$  и скоростью  $\mathbf{v}_i$

$$m_i \mathbf{v}_i = \mathbf{p}_i - \frac{e_i}{c} \mathbf{A}_i, \quad (4.3)$$

где вектор-потенциал  $\mathbf{A}_i$  складывается, вообще говоря, из двух членов, один из которых описывает внешнее поле, а другой — внутренние электромагнитные поля:

$$\mathbf{A}_i = \mathbf{A}_i^e + \sum_{\lambda} q_{\lambda}(t) \mathbf{A}_{\lambda}(r_i). \quad (4.4)$$

Используя (4.3) и (4.4), получаем дифференциальное уравнение для одночастичной функции распределения  $f^{(1)}$ :

$$\frac{\partial f^{(1)}}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial f^{(1)}}{\partial \mathbf{r}} + \frac{e}{m} \mathbf{F} \cdot \frac{\partial f^{(1)}}{\partial \mathbf{v}} = \frac{1}{m} f^{(1)} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} \cdot \left\langle \frac{\partial \phi}{\partial \mathbf{r}} \right\rangle, \quad (4.5)$$

где  $\mathbf{F}$  — сила Лоренца:

$$\mathbf{F} = \mathbf{E} + \frac{1}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{H} \quad (4.6)$$

и

$$\mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} - \left\langle \frac{\partial \phi}{\partial \mathbf{r}} \right\rangle, \quad \mathbf{H} = \text{rot } \mathbf{A}.$$

Здесь  $\mathbf{E}$  и  $\mathbf{H}$  — электрическое и магнитное поля, а средняя сила  $\langle -\partial \phi / \partial \mathbf{r} \rangle$ , определяемая как

$$\left\langle \frac{\partial \phi}{\partial \mathbf{r}} \right\rangle = \frac{1}{f^{(1)}} \int \frac{\partial \phi}{\partial \mathbf{r}} f^{(2)} d\mathbf{v}_2 d\mathbf{r}_2, \quad (4.7)$$

может не зависеть от  $\mathbf{v}$ . В этом случае уравнение (4.5) можно упростить:

$$\frac{\partial f^{(1)}}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial f^{(1)}}{\partial \mathbf{r}} + \frac{e}{m} \mathbf{F} \cdot \frac{\partial f^{(1)}}{\partial \mathbf{v}} = 0. \quad (4.8)$$

Это уравнение справедливо в тех случаях, когда парную функцию распределения  $f^{(2)}$  можно представить в виде произведения функции от скоростей и от координат по отдельности или когда она является произведением одночастичных функций<sup>1)</sup>.

### § 5. Вириальное уравнение состояния

Будем исходить из равновесной функции распределения  $f^{(N)}$ , определяемой соотношением

$$Z_N f^{(N)} = e^{-\beta H}, \quad (5.1)$$

где  $Z_N$  — статистическая сумма  $N$ -частичной системы. Если гамильтониан имеет вид

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i < j} \phi(r_{ij}), \quad (5.2)$$

то в (5.1) можно выполнить интегрирование по импульсам и получить

$$Q_N \rho^{(N)} = e^{-\beta \Phi}, \quad (5.3)$$

где  $Q_N$  — конфигурационный интеграл (5.1.1). Дальнейшее интегрирование  $\rho^{(N)}$  по координатному пространству дает приведенные  $l$ -частичные функции распределения

$$\rho_l^{(N)}(\mathbf{r}) = \frac{1}{Q_N (N-l)!} \int \dots \int e^{-\beta \Phi} \prod_{i=l+1}^N d\mathbf{r}_i. \quad (5.4)$$

В частности, парная функция распределения равна

$$\rho_2^{(N)}(\mathbf{r}) = \frac{1}{Q_N (N-2)!} \int \dots \int e^{-\beta \Phi} \prod_{i=3}^N d\mathbf{r}_i. \quad (5.5)$$

Используя эти функции распределения, мы можем вычислить средние значения любых функций, определенных в фазовом пространстве. Если усреднению подвергается функция от координат, вместо  $f^{(N)}$  можно использовать  $\rho^{(N)}$ . В частности, если усредняемая функция зависит лишь от координат небольшого числа молекул, можно пользоваться выражением (5.4). Различие между  $f^{(N)}$

<sup>1)</sup> Уравнение (4.8) носит название уравнения Власова с самосогласованным полем. Оно справедливо на малых временах для описания бесстолкновительных режимов. — *Прим. перев.*

и  $\rho^{(N)}$  аналогично различию между статистической суммой и конфигурационным интегралом.

В гл. 2 были приведены формулы статистической механики для энтропии и свободной и внутренней энергий. Внутреннюю энергию (3.2.4) можно представить в виде

$$\frac{U}{NkT} = \frac{3}{2} + \frac{1}{2\pi kT} \int \phi(r) \rho_2(r) 4\pi r^2 dr, \quad (5.6)$$

где полная потенциальная энергия является суммой парных потенциалов, как и в формуле (5.2).

Путем дифференцирования по объему из этого выражения можно получить уравнение состояния. Другой способ состоит в использовании формулы  $p = kT \partial (\ln Q_N) / \partial V$  и выражений (5.3) и (5.5). При выполнении дифференцирования по объему введем безразмерные переменные  $x_i$ , которые выбраны так, что координаты частиц  $r_i$  связаны с объемом соотношением  $r_i = x_i V^{1/3}$ . Тогда получаем

$$pV = NkT - \frac{V}{6} \int \rho_2(r) r \frac{\partial \phi}{\partial r} 4\pi r^2 dr. \quad (5.7)$$

Это уравнение называется *вириальным уравнением состояния* вследствие того, что его можно вывести из теоремы Клаузиуса о вириале. Индекс  $N$  у парной функции распределения, обозначающий канонический ансамбль, в уравнениях (5.6) и (5.7) опущен. Фактически эти уравнения, справедливые для парной функции распределения  $\rho_2(r)$ , можно получить с помощью большого канонического ансамбля. По определению

$$\rho_2(r) = \frac{1}{\Xi} \sum_{N=2} \frac{z^N}{(N-2)!} \int \dots \int e^{-\beta \Phi} \prod_{i=3}^N dr_i, \quad (5.8)$$

где  $\Xi = \sum_N z^N Q_N$  — большая статистическая сумма. Парная функция распределения нормирована следующим образом:

$$\int \rho_2(r) dr = N(N-1). \quad (5.9)$$

Гамильтониан вида (5.2) можно записать в форме

$$H = H_0 + \xi H_1, \quad (5.10)$$

где  $\xi$  — параметр, характеризующий интенсивность взаимодействия. Если парную функцию распределения, отвечающую такому гамильтониану, обозначить через  $\rho_2(r, \xi)$ , то можно показать, что давление  $p$  определяется уравнением

$$p - p_0 = -\frac{1}{2} \int_0^1 d\xi \int \phi(r) \rho_2(r, \xi) dr, \quad (5.11)$$

в котором через  $p_0$  обозначено давление, соответствующее гамильтониану  $H_0$ .

Вследствие этих соотношений парная функция распределения играет чрезвычайно важную роль в теории жидкостей и газов. Уравнение (5.11) можно также использовать при вычислении давления для квантовомеханических систем.

Формулы, подобные (5.6) и (5.8), можно вывести и для поверхностных величин. Например, внутренняя энергия единицы поверхности приближенно имеет вид

$$u = -\frac{1}{2} \pi \int_0^\infty r^3 \phi(r) \rho_2(r) dr. \quad (5.12)$$

Поверхностное натяжение  $\gamma$  равно

$$\gamma = \frac{1}{8} \pi \int_0^\infty r^4 \phi'(r) \rho_2(r) dr, \quad (5.13)$$

где через  $\phi'(r)$  обозначена производная от  $\phi(r)$ .

## § 6. Определение структуры жидкости или газа

Структуру жидкостей или газов определяют по рассеянию рентгеновских лучей. Как известно, в структурном отношении жидкости ближе к кристаллам, чем к газам. В особенности это справедливо вблизи точки плавления. Поскольку картина рассеяния рентгеновских лучей определяется интерференцией, парная функция распределения играет важную роль при расчете интенсивности рассеянных лучей.

Формула Томсона для рассеяния от одного электрона с зарядом  $e$  и массой  $m$

$$I_e = I_0 \frac{1}{R^2} \left( \frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{1 + \cos^2 \theta}{2} \quad (6.1)$$

определяет интенсивность на расстоянии  $R$  волны, рассеянной под углом  $\theta$ , если падающая волна имеет интенсивность  $I_0$ . Рассеяние рентгеновских лучей жидкостью определяется интерференцией волн, рассеянных внутриатомными и межатомными электронами. Первый эффект может быть выражен через так называемый атомный структурный фактор  $f$ , который протабулирован для многих атомов. Второй эффект зависит от парной функции распределения. Сочетание двух этих эффектов приводит к следующему выражению для интенсивности рассеянной волны:

$$I = N I_0 f^2 (1 + i(s)), \quad (6.2)$$

где  $N$  — полное число частиц, а функция  $i(s)$  определяется соотношением

$$i(s) = \frac{1}{n} \int [\rho_2(r) - n^2] \frac{\sin sr}{sr} 4\pi r^2 dr. \quad (6.3)$$

Здесь через  $n$  обозначена плотность числа частиц и

$$s = \frac{4\pi \sin(\theta/2)}{\lambda},$$

где  $\lambda$  — длина волны. Удобно ввести радиальную функцию распределения  $g(r)$ , определяемую следующим образом:

$$\rho_2 = n^2 g(r). \quad (6.4)$$

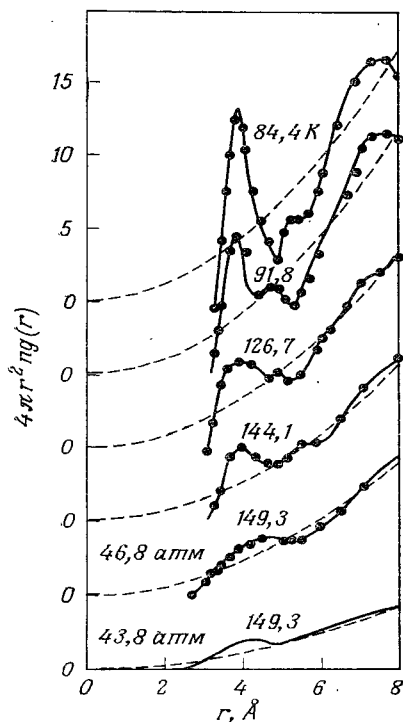
Тогда соотношение (6.3) примет вид

$$i(s) = n \int_0^{\infty} [g(r) - 1] \frac{\sin sr}{sr} 4\pi r^2 dr. \quad (6.5)$$

Объединяя (6.2) и (6.5), можно выразить интенсивность рассеянной волны через радиальную функцию распределения. Фактически структура жидкости определяется через интенсивность рассеянной волны с помощью обратного преобразования Фурье:

$$g(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2} \frac{1}{nr} \int_0^{\infty} si(s) \sin sr ds. \quad (6.6)$$

Фиг. 6.2. Радиальные функции распределения для аргона, полученные Гинричем [9, 10].



На фиг. 6.2 показана зависимость функции  $4\pi r^2 n g(r)$  от  $r$  для аргона при различных температурах [9, 10]. Величина  $4\pi r^2 n g(r)$  представляет собой число частиц в сферической оболочке, имеющей единичную толщину и радиус  $r$ . Видно, что первый максимум становится выше при низких температурах. Аппроксимируя его гауссовой функцией, можно рассчитать число «ближайших соседей». При температуре 84,4 К это число лежит между 10,2

и 10,9. Такой результат означает, что структура жидкого аргона занимает промежуточное положение между гранецентрированной и объемноцентрированной кубическими решетками [9]<sup>1</sup>).

## § 7. Критическая опалесценция

В качестве другого примера использования парной функции распределения рассмотрим критическую опалесценцию. Обычно свет слабо рассеивается на газе, однако вблизи критической точки рассеяние становится значительным из-за больших флуктуаций плотности. Связь между флуктуациями и интенсивностью рассеянного света была впервые выяснена Орнштейном и Цернике [14].

Рассмотрим внутри газа или жидкости небольшой объем  $V_1$ , содержащий  $N_1$  молекул. Можно выразить  $N_1$  через функцию  $\Delta(r)$ , равную единице, когда  $r$  лежит в  $V_1$ , и нулю, когда  $r$  находится вне  $V_1$ . Поскольку любая из  $N$  молекул может попасть в объем  $V_1$ , имеем

$$N_1 = \sum_{i=1}^N \Delta(\mathbf{r}_i), \quad \Delta(\mathbf{r}) = \begin{cases} 1 & \mathbf{r} \text{ в } V_1, \\ 0 & \mathbf{r} \text{ вне } V_1. \end{cases} \quad (7.1)$$

Усредняя, получаем

$$\langle N_1 \rangle = nV_1 \quad (7.2)$$

и

$$\langle N_1^2 \rangle = \int_{V_1} \rho_1(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 + \int_{V_1} \int_{V_1} \rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (7.3)$$

Флуктуация числа молекул выражается формулой

$$\frac{\langle N_1^2 \rangle - \langle N_1 \rangle^2}{\langle N_1 \rangle} = 1 + 4\pi n^{-1} \int_{V_1} [\rho_2(r) - n^2] r^2 dr. \quad (7.4)$$

В соответствии с формулой (6.3) для рассеяния рентгеновских лучей правая часть (7.4) равна  $1 + i(0) = I(0)$ , т. е. пропорциональна интенсивности света, рассеянного на нулевой угол:

$$I(0) = 1 + 4\pi n^{-1} \int_0^{\infty} [\rho_2(r) - n^2] r^2 dr. \quad (7.5)$$

Флуктуацию (7.4) можно связать с определенной термодинамической величиной. Чтобы установить эту связь, продифференцируем химический потенциал  $\mu$  по  $\langle N \rangle$ . Для простоты в тех случаях, когда это не будет приводить к путанице, будем писать вместо  $\langle N \rangle$  просто  $N$ . Будем исходить из формулы

$$N d\mu = -S dT + V dp \quad (7.6)$$

<sup>1</sup> Сведения о радиальной функции распределения вблизи тройной точки см. в статье [10].

и продифференцируем ее по  $N$  при постоянной температуре; это дает

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T, V} = \frac{V}{N} \left(\frac{\partial p}{\partial N}\right)_{T, V} = \frac{kT}{N} \left[\frac{\partial \ln \Xi}{\partial N}\right]_{T, V}. \quad (7.7)$$

Продифференцировав еще раз, получим

$$\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial N^2}\right)_{T, V} = -\frac{kT}{N^2} \left[\frac{\partial \ln \Xi}{\partial N}\right]_{T, V} + \frac{kT}{N} \left[\frac{\partial^2 \ln \Xi}{\partial N^2}\right]_{T, V}. \quad (7.8)$$

Таким образом, объединяя (7.8) и (7.7), имеем

$$\left[\frac{\partial^2 \ln \Xi}{\partial N^2}\right]_{T, V} = \frac{N}{kT} \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial N^2}\right)_{T, V} + \frac{1}{kT} \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T, V}. \quad (7.9)$$

С другой стороны, с помощью замены переменных, по которым производится дифференцирование, можно убедиться, что левая часть соотношения (7.9) равна следующему выражению:

$$\left[\frac{\partial^2 \ln \Xi}{\partial N^2}\right]_{T, V} = \left(\frac{1}{kT}\right)^2 \left[\frac{\partial^2 \ln \Xi}{\partial (\ln \lambda)^2}\right]_{T, V} \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T, V}^2 + \frac{N}{kT} \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial N^2}\right)_{T, V}. \quad (7.10)$$

Приравняв правые части (7.9) и (7.10), получаем

$$\left[\frac{\partial^2 \ln \Xi}{\partial (\ln \lambda)^2}\right]_{T, V} = kT \left[\left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T, V}\right]^{-1}. \quad (7.11)$$

Приведем термодинамическое равенство

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T, V} &= \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T, p} + \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_{T, N} \left(\frac{\partial p}{\partial N}\right)_{T, V} = \\ &= -\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_{T, N} \frac{(\partial V / \partial N)_{T, p}}{(\partial V / \partial p)_{N, T}}, \end{aligned} \quad (7.12)$$

использование которого в (7.11) дает

$$\frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{\langle N \rangle} = -\frac{NkT}{V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T. \quad (7.13)$$

Левая часть совпадает с флуктуацией, определенной формулой (7.4). Другими словами, мы имеем

$$-\frac{NkT}{V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = 1 + 4\pi n^{-1} \int_0^\infty [\rho_2(r) - n^2] r^2 dr. \quad (7.14)$$

Объединим (7.14) с формулой (7.5) для интенсивности рассеянного света; это дает

$$I(0) = -\frac{NkT}{V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T. \quad (7.15)$$

Величина  $-V^{-1}(\partial V / \partial p)_T$  является *изотермической сжимаемостью*. Обозначая ее через  $\kappa$ , получаем

$$\kappa = \frac{1}{nkT} \left\{ 1 + 4\pi n^{-1} \int_0^\infty [\rho_2(r) - n^2] r^2 dr \right\}, \quad (7.16)$$

$$= (nkT)^{-1} I(0). \quad (7.17)$$

Следовательно, интенсивность света, рассеянного на нулевой угол, связана с сжимаемостью. Последняя обращается в бесконечность в критической точке, что соответствует критической опалесценции.

Для описания рассеяния света, обусловленного флуктуациями плотности в жидкости или газе, удобно представить плотность частиц в точке  $\mathbf{r}$  в виде

$$n(\mathbf{r}) = \left\langle \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \right\rangle, \quad (7.18)$$

где введена  $\delta$ -функция Дирака и угловые скобки обозначают статистическое усреднение. Эта  $\delta$ -функция «захватывает» частицы, когда они попадают к точке  $\mathbf{r}$ . Выражение (7.18) аналогично формуле (7.1).

Подобно этому, парную функцию распределения можно записать в виде

$$\rho_2(r) = V^{-1} \left\langle \sum_{i \neq j} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i + \mathbf{r}_j) \right\rangle, \quad (7.19)$$

где через  $\mathbf{r}$  теперь обозначен вектор относительного расстояния между частицами. Проверкой нормировки читатель может убедиться в справедливости формул (7.18) и (7.19).

*Корреляционная функция плотности* — плотность используется в теории рассеяния нейтронов. Она определяется как  $\langle n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}') \rangle$ . Из (7.19) находим

$$\langle n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}') \rangle = n\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + \rho_2(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|). \quad (7.20)$$

## § 8. Разложения для функций распределения

В гл. 5 мы ввели групповое разложение большой статистической суммы, основываясь на котором смогли представить различные термодинамические функции в виде групповых рядов, а также в виде рядов по плотности. Поскольку термодинамические функции могут быть выражены через функции распределения, следует ожидать, что можно построить групповые разложения и для функций распределения. В этом параграфе мы изложим общую теорию групповых разложений [11] и затем рассмотрим разложения по плотности для классических систем [12, 13].

## 1. Групповое разложение

Введем функцию  $W(\mathbf{r}^N)$

$$W(\mathbf{r}^N) = e^{-\Phi/kT} \quad (8.1)$$

и определим  $U$ -функции:

$$W(\mathbf{r}^h) = U_h(\mathbf{r}^h),$$

$$W(\mathbf{r}^h \mathbf{r}_k) = U_{h+1}(\mathbf{r}^h \mathbf{r}_k) + U_h(\mathbf{r}^h) U_1(\mathbf{r}_k), \quad (8.2)$$

$$W(\mathbf{r}^h \mathbf{r}_k \mathbf{r}_l) = U_{h+2}(\mathbf{r}^h \mathbf{r}_k \mathbf{r}_l) + \sum U_{h+1}(\mathbf{r}^h \mathbf{r}_k) U_1(\mathbf{r}_l) + U_h(\mathbf{r}^h) U_1(\mathbf{r}_k) U_1(\mathbf{r}_l),$$

где через  $\mathbf{r}^h$  обозначена совокупность координат  $h$  частиц и через  $\mathbf{r}_k$  — координаты  $k$ -й частицы. Можно также выразить  $U$ -функции через  $W$ -функции:

$$U_h(\mathbf{r}^h) = W_h(\mathbf{r}^h),$$

$$U_{h+1}(\mathbf{r}^h \mathbf{r}_k) = W_{h+1}(\mathbf{r}^h \mathbf{r}_k) - W_h(\mathbf{r}^h) W_1(\mathbf{r}_k). \quad (8.3)$$

Из (8.1) следует соотношение

$$W(\mathbf{r}^N) = U_h(\mathbf{r}^h) W_{N-h}(\mathbf{r}_{h+1} \dots \mathbf{r}_N) + \sum_k U_{h+1}(\mathbf{r}^h \mathbf{r}_k) W_{N-h-1} + \dots + \sum_k \sum_l U_{h+2}(\mathbf{r}^h \mathbf{r}_k \mathbf{r}_l) W_{N-h-2} + \dots \quad (8.4)$$

Определяя обобщенные «групповые интегралы»

$$b_l^{(h)}(\mathbf{r}^h) = \frac{1}{l!} \int U(\mathbf{r}^h \mathbf{r}_{h+1} \dots \mathbf{r}_{h+l-1}) d\mathbf{r}_{h+1} \dots d\mathbf{r}_{h+l-1}, \quad (8.5)$$

находим

$$\rho_h(\mathbf{r}^h) = \sum_{l=1} b_l^{(h)} \frac{Q_{N-h-l+1}}{Q_N}. \quad (8.6)$$

Для больших  $N$  отношение  $Q_{N-1}/Q_N$  не зависит от  $N$  и равно активности  $z$ . Таким образом, приходим к групповому разложению

$$\rho_h(\mathbf{r}^h) = z^{h-1} \sum b_l^{(h)}(\mathbf{r}^h) z^l. \quad (8.7)$$

В частности, при  $h = 1$  (8.7) сводится к

$$n^{(1)} = n = \sum b_l z^l, \quad (8.8)$$

а при  $h = 2$

$$\rho_2(\mathbf{r}_{12}) = \sum b_l^{(2)}(\mathbf{r}_{12}) z^{l+1}. \quad (8.9)$$

В этой формуле два первых коэффициента  $b_l$  имеют вид

$$b_1^{(2)}(\mathbf{r}_{12}) = W(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2),$$

$$2! b_2^{(2)}(\mathbf{r}_{12}) = \int [W(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) - W(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) W(\mathbf{r}_3)] d\mathbf{r}_3. \quad (8.10)$$

## 2. Разложение по плотности

Разложим  $g(r) = \rho_2(r)/n^2$  в ряд по плотности

$$g(r) = e^{-\beta\Phi} \left[ 1 + \sum_{s=1} g_s(r) n^s \right] \quad (8.11)$$

и попытаемся доказать, что [12]

$$g_s(r) = \frac{1}{s!} \int \dots \int \sum_2 \prod f_{ij} d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_{s+2}, \quad (8.12)$$

где  $f_{ij}$  — функции Майера. Сумма и произведение под интегралом не содержат  $f_{12}$ . Выражение (8.12) для  $g_s$  характеризуется тем, что после добавления  $f_{12}$  и выполнения интегрирования по  $\mathbf{r}_1$  и  $\mathbf{r}_2$  оно дает неприводимый интеграл для  $s + 2$  частиц.

Чтобы убедиться в справедливости формулы (8.12), покажем, что ее подстановка в (5.7) приводит к вириальному разложению (5.3.7). Поэтому начнем с формулы

$$p = nkT; \left[ 1 + \frac{1}{6} \int r f'(r) \sum_{s=0}^{\infty} g_s(r) n^{s+1} 4\pi r^2 dr \right], \quad (8.13)$$

где сумма включает член, соответствующий  $g_0 = 1$ . Определим величину

$$I = \int \dots \int_{(s)} r f'(r) \sum_2 \prod f_{ij} d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_{s+2} d\mathbf{r}_2. \quad (8.14)$$

Вводя безразмерную переменную  $x = r/L$ , ( $L^3 = V$ ) и выполняя в интеграле по  $L$  интегрирование по частям, преобразуем (8.14) к виду

$$LI = \frac{2L^{3s+4}}{(s+1)(s+2)} \int \dots \int_{(s+1)} \sum_1 \prod f(r_{ij}) dx_2 \dots dx_{s+2} - \frac{(3s+4)2}{(s+1)(s+2)} \int_0^L \int \dots \int_{(s+1)} \sum_1 \prod f(r_{ij}) L^{3s+3} dx_2 \dots dx_{s+2} dL. \quad (8.15)$$

Здесь через  $\sum_1$  обозначена сумма произведений, подобная суммам, содержащимся в неприводимых групповых интегралах для  $s + 1$  частиц. Множитель  $2/[1(s+1)(s+2)]$  возник вследствие того, что сумма  $\sum_2$ , содержащаяся в выражении (8.12) для  $g_s(r)$ , симметрична по  $s$  частицам, в то время как сумма  $\sum_1$  симметрична по  $s + 2$  частицам. Можно считать, что  $I$  и произведение функций  $f$  в этой формуле не зависят от  $L$ .

Легко видеть, что подынтегральное выражение последнего интеграла не зависит от  $L$ . Таким образом, после интегрирования получаем

$$I = -\frac{3(s+1)2}{(s+1)(s+2)} \int \dots \int \sum_{(s+1)} \prod_1 f(r_{ij}) dx_2 \dots dx_{s+2}. \quad (8.16)$$

Подставляя эту формулу в (8.13), находим

$$p = nkT \left[ 1 - \sum \frac{n^{s+1}}{(s+2)s!} \int \dots \int \sum \prod_1 f(r_{ij}) dx_2 \dots dx_{s+2} \right] = nkT \left( 1 - \sum \frac{s}{s+1} n^s \beta_s \right), \quad (8.17)$$

совпадающее с уравнением (5.3.7).

### § 9<sup>+</sup>. Разложение по числу узловых точек

Выражение (8.11) можно переписать в форме

$$g(r) = e^{-\beta\phi+S}, \quad (9.1)$$

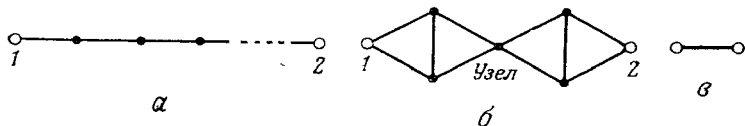
где

$$e^S = \sum_{s=0}^{\infty} g_s(r) n^s. \quad (9.2)$$

Заметим, что сумма включает член  $s=0$ , причем  $g_0=1$ . Функция  $g_s(r)$  представлена неприводимыми диаграммами, которые содержат пару частиц в точках  $r_1$  и  $r_2$ . Будем обозначать эти две частицы цифрами 1 и 2 и изображать их светлыми кружками. Те частицы, по координатам которых производится интегрирование, будут изображаться темными кружками. Поскольку рассматриваются лишь неприводимые диаграммы, не будет темных вершин, содержащих единственную связь: все темные вершины содержат по крайней мере две связи. Наиболее общий вид диаграмм, обладающих систематической структурой, можно построить поэтапно следующим образом:

#### а) Образование диаграмм «основной последовательности»

Термин «основная последовательность» означает, что мы рассматриваем либо последовательность соединений простых  $f$ -связей

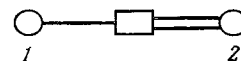


Фиг. 6.3. Диаграммы «основной последовательности».

зей (фиг. 6.3, а), либо последовательность соединений более сложных графов (фиг. 6.3, б). В последнем случае точки соединения называются *узловыми точками*.

#### б) Образование обобщенных цепей

Диаграмма основной последовательности изображается единственной линией, называемой эффективной связью. Обобщенная цепь может быть образована последовательностью соединенных эффективных связей и будет изображаться жирной линией



Фиг. 6.4. Диаграмма с тремя эффективными связями.

(фиг. 6.3, в). Узловые точки как связующие элементы будут изображаться в подобной обобщенной цепи прямоугольниками (фиг. 6.4). Краевые вершины 1 и 2 показаны светлыми кружками.

#### в) Параллельные соединения эффективными связями

Две краевые вершины могут быть соединены большим числом эффективных связей.

Разъясним перечисленные этапы. Эффективная связь представляет собой все те диаграммы, которые можно привести к цепи, если отвлечься от их внутренней структуры. Например, к этой категории принадлежат диаграммы на фиг. 6.3, а и б. Узел — это такая точка, через которую необходимо пройти всякий раз при переходе от 1 к 2 в данной диаграмме для  $g_s(r)$ .

Мы сразу же видим, что число независимых эффективных связей между 1 и 2 может быть любым. Поэтому разобьем  $g_s(r)$  в правой части (9.2) следующим образом:

$$g_s(r) n^s = \sum_{m_l} \prod_l \frac{[\beta_l(r) n^l]^{m_l}}{m_l!}, \quad (9.3)$$

$$\sum l m_l = s.$$

Это разбиение аналогично разбиениям в формулах (5.2.2) и (5.3.3). Таким образом, получаем

$$S = \sum \beta_l(r) n^l, \quad (9.4)$$

где в правой части теперь содержится суммирование по неприводимым диаграммам с произвольным числом узлов.

Выражение для  $S$  можно упростить с помощью топологического анализа цепей. В общем случае все диаграммы, дающие вклад в  $S$  (9.4), можно разбить на две группы, к одной из которых принадлежат диаграммы с узлами, а к другой — без узлов. Если обозначить вклад от диаграмм с узлами через  $N$ , а от диаграмм без

узлов — через  $E$ , то

$$S = N + E. \quad (9.5)$$

Рассмотрим диаграммы с произвольным числом узлов и пусть точка 3 — ближайший узел к точке 1. Между 3 и 2 может проходить некоторое число эффективных линий взаимодействия (фиг. 6.4), которые все вместе соответствуют функции  $G(r_{32}) = g(r_{32}) - 1$ . Здесь член  $-1$  необходим для компенсации первого члена (который равен 1) разложения  $g(r_{32})$ .

Между 3 и 2 существует по крайней мере одна (эффективная или реальная) линия взаимодействия. Введем функцию  $X$ , равную  $G - N$ , т. е.

$$G = X + N. \quad (9.6)$$

Объединяя (9.1) и (9.6), получаем

$$\begin{aligned} X &= G - N = e^{-\beta\phi} e^S - 1 - N, \\ G &= e^{-\beta\phi + S} - 1. \end{aligned} \quad (9.7)$$

Поскольку  $nG(r_{32})d\mathbf{r}_3$  представляет вероятность найти частицу 3 в элементе объема  $d\mathbf{r}_3$  на расстоянии  $r_{32}$  от частицы 2, получаем интегральное уравнение

$$N(r_{12}) = n \int X(r_{13}) G(r_{32}) d\mathbf{r}_3. \quad (9.8)$$

Таким образом, имеем

$$G(r_{12}) = X(r_{12}) + n \int X(r_{13}) G(r_{32}) d\mathbf{r}_3. \quad (9.9)$$

Это уравнение, являющееся точным, будем называть уравнением *Орнштейна — Цернике*<sup>1)</sup> [14].

К сожалению, интегральное уравнение (9.9) не замкнуто: для его решения необходимо знать  $X(r)$ . Для этого были предложены различные приближения. Мы рассмотрим некоторые из них в следующем параграфе.

#### § 10<sup>†</sup>. Гиперцепное приближение и приближение Перкуса — Йевики

Последние результаты, касающиеся интегрального уравнения для парной корреляционной функции, в той или иной мере основаны на теориях, развитых Майером [7], Борном и Грином [5], Кирквудом [1] и другими авторами [2—6]. Поэтому представля-

<sup>1)</sup> Обычно это уравнение вводится как определение прямой корреляционной функции, обозначенной здесь через  $X(r_{12})$  (см., например, [27, гл. 2]). — *Прим. ред.*

ется естественным начать с этих классических теорий. Однако для экономии места рассмотрим сначала два типичных приближения, а потом изложим классическую теорию Борна — Грина.

#### 1<sup>†</sup>. Гиперцепное приближение

Это приближение иногда называют *конволюционным приближением*<sup>1)</sup> [15—19]. Оно равнозначно замене  $N(r)$  на  $S(r)$ :

$$N(r) \rightarrow S(r). \quad (10.1)$$

Тогда

$$X(r) = g(r) - 1 - \ln g(r) - \beta\phi(r), \quad (10.2)$$

и (9.8) принимает вид

$$\begin{aligned} \ln g(r_{12}) + \beta\phi(r_{12}) &= \\ &= n \int [g(r_{13}) - 1 - \ln g(r_{13}) - \beta\phi(r_{13})] [g(r_{32}) - 1] d\mathbf{r}_3. \end{aligned} \quad (10.3)$$

Как видно из (9.5), в гиперцепном приближении предполагается, что

$$E = 0. \quad (10.4)$$

Разлагая  $g(r)$  по связным групповым диаграммам, можно детально выяснить структуру этого приближения. Его название фактически связано с подобным рассмотрением. С помощью методов численного анализа было установлено, что гиперцепное приближение приводит к довольно хорошим результатам при низкой температуре и средней плотности для потенциалов с притяжением.

#### 2<sup>†</sup>. Приближение Перкуса — Йевики

В этом приближении  $N$  заменяется следующим образом [20]:

$$N(r) \rightarrow e^S(r) - 1. \quad (10.5)$$

Таким образом,  $X(r)$  [см. (9.7)] приобретает вид

$$X(r) = (e^{-\beta\phi(r)} - 1) e^S(r) = g(r) (1 - e^{\beta\phi(r)}), \quad (10.6)$$

а интегральное уравнение (9.8) заменяется на

$$N(r_{12}) = n \int [G(r_{13}) - N(r_{13})] G(r_{32}) d\mathbf{r}_3. \quad (10.7)$$

Для  $g(r) = G(r) + 1$  имеем уравнение

$$g(r_{12}) e^{\beta\phi(r_{12})} = 1 + n \int (1 - e^{\beta\phi(r_{13})}) g(r_{13}) [g(r_{32}) - 1] d\mathbf{r}_3. \quad (10.8)$$

Как видно из (9.5), приближение Перкуса — Йевики равнозначно тому, что мы считаем величину  $E(r)$  не равной нулю, а записываем ее в виде

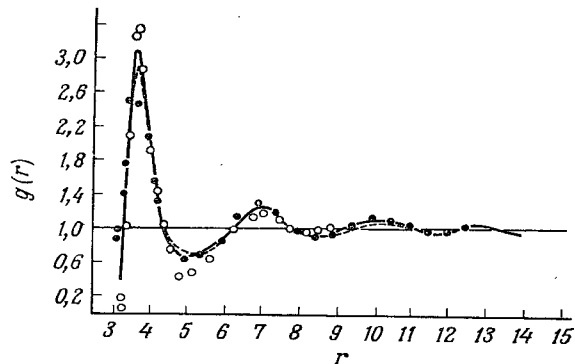
$$E(r) = - \left[ \frac{S^2(r)}{2!} + \frac{S^3(r)}{3!} + \dots \right]. \quad (10.9)$$

<sup>1)</sup> В отечественной литературе иногда используется довольно громоздкое название «приближение сверхпереплетающихся цепочек». — *Прим. ред.*

Тем не менее нельзя утверждать, что приближение Перкуса — Йевики всегда лучше гиперцепного приближения. Вообще говоря, оно дает хорошие результаты для потенциалов жестких сфер.

На языке диаграмм оба приближения корректно учитывают диаграмму первого порядка по плотности. Во втором порядке в гиперцепном приближении теряется один граф, а в приближении Перкуса — Йевики — два графа.

На фиг. 6.5 показана радиальная функция распределения для аргона при 84,4 К, найденная Хэншоу [22] методом рассеяния



Фиг. 6.5. Радиальная функция распределения для аргона.

Черными кружками изображены данные, полученные из экспериментов по рассеянию нейтронов при 84 К; светлыми кружками — данные экспериментов по рассеянию рентгеновских лучей при 84,4 К;  $n = 2,113 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-3}$ . Сплошной линией изображено приближение Перкуса — Йевики, пунктирной — гиперцепное приближение, рассчитанные Каном [24, 25].

нейтронов и Эйзенштейном и Гингричем [23] методом рассеяния рентгеновских лучей. Сплошная и пунктирная кривые вычислены Каном [24, 25] на основе приближения Перкуса — Йевики и гиперцепного приближения соответственно. Здесь различие между двумя приближениями мало, однако оно может стать большим, если вычислить термодинамические функции [24, 25]. Например, если экспериментальное значение  $p/nkT$  равно 0,004, то приближение Перкуса — Йевики дает значение 0,45, в то время как гиперцепное приближение — значение 1,12. При вычислении потенциальная функция была выбрана в виде

$$\phi(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{a}{r} \right)^{12} - \left( \frac{a}{r} \right)^6 \right],$$

где  $\varepsilon/k = 119,76 \text{ К}$ ,  $a = 3,405 \text{ \AA}$ . Теоретические кривые очень сильно зависят от выбора потенциальных функций. Кроме того, результаты зависят от температуры. При  $T = 149,3 \text{ К}$  теория Перкуса — Йевики приводит к значению 0,465 для  $p/nkT$ , а гиперцепное приближение — к значению 0,468, в то время как экспериментальное значение равно 0,433.

### § 11<sup>†</sup>. Теория Борна — Грина

Гиперцепное приближение и приближение Перкуса — Йевики связаны с уравнениями, которые известны под названием интегральных уравнений Борна — Грина и Кирквуда. Например, если мы возьмем градиент от (10.3), то получим

$$\frac{\partial}{\partial r_1} [\ln g(r_{12}) + \beta\phi(r_{12})] = -n\beta \int \frac{\partial\phi(r_{13})}{\partial r_1} \frac{g(r_{12})g(r_{13})g(r_{32})}{g(r_{12})} dr_3 + \Delta(r),$$

где

$$\Delta(r) = n \int \left[ \frac{\partial g(r_{13})}{\partial r_1} - \frac{\partial}{\partial r_1} \ln g(r_{13}) - \beta \frac{\partial\phi(r_{13})}{\partial r_1} \right] [g(r_{32}) - 1] dr_3 + \beta n \int \frac{\partial\phi(r_{13})}{\partial r_1} g(r_{13})g(r_{32}) dr_3. \quad (11.1)$$

Интегральные уравнения, подобные полученному выше, были выведены Борном и Грином, Кирквудом и другими авторами [ср. (11.4)]. Функция  $\Delta(r)$  определяет отличие гиперцепного приближения от уравнений Борна — Грина и Кирквуда. Уравнение Перкуса — Йевики (10.8) также может быть приведено к подобному виду.

Попробуем теперь вывести интегральное уравнение Борна — Грина, пользуясь аналитическим методом вместо графического, использованного в предыдущем параграфе. Все эти интегральные уравнения можно вывести несколькими различными способами, взаимосвязь которых представляют определенный интерес. Мы, однако, опустим детальное рассмотрение.

Дифференцируя (5.5), получаем, что радиальная функция распределения  $g(r) = \rho_2(r)/n^2$  удовлетворяет уравнению

$$-kT \frac{\partial}{\partial r_2} \ln g(r_1, r_2) = \frac{\int \dots \int (\partial\Phi/\partial r_2) e^{-\beta\Phi} dr_3 \dots dr_N}{\int \dots \int e^{-\beta\Phi} dr_3 \dots dr_N} = {}^{12} \left\langle \frac{\partial\Phi}{\partial r_2} \right\rangle. \quad (11.2)$$

Символ  ${}^{12} \langle \dots \rangle$  в правой части обозначает, что среднее берется при постоянных  $r_1$  и  $r_2$ . Введем следующее представление функции  $g(r_1, r_2)$ :

$$g(r_1, r_2) = e^{-\beta w(r)}, \quad r = |r_2 - r_1|, \quad (11.3)$$

где  $w(r)$  называется потенциалом средней силы. Как видно из (8.11), в первом приближении потенциал  $w(r)$  равен потенциалу  $\phi(r)$ .

Используя потенциал  $\Phi = \sum \phi_{ij}$ , запишем правую часть (11.2) в виде

$$-kT \frac{\partial}{\partial r_2} \ln g(r_1, r_2) = \frac{\partial\phi(r_1, r_2)}{\partial r_2} + \int \frac{\rho_3(r_1, r_2, r_3)}{\rho_2(r_1, r_2)} \frac{\partial\phi(r_2, r_3)}{\partial r_2} dr_3. \quad (11.4)$$



Это выражение совпадает с тем, которое мы ожидаем получить из (1.8) для состояния равновесия. Используя в качестве  $f^{(l)}$  функцию  $\rho_l$ , умноженную на максвелловское распределение, и интегрируя уравнение (1.8) по импульсам, получаем

$$\frac{\partial \rho_l}{\partial \mathbf{r}_i} + \sum_{j \neq i} \left[ \frac{\rho_l}{kT} \frac{\partial \phi_{l,j}}{\partial \mathbf{r}_i} \right] + \frac{1}{kT} \int \frac{\rho_{l+1}}{kT} \frac{\partial \phi_{l,l+1}}{\partial \mathbf{r}_i} d\mathbf{r}_{l+1} = 0. \quad (11.5)$$

Чтобы получить интегральное уравнение в замкнутой форме, предположим, что

$$n^3 \rho_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) = \rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rho_2(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) \rho_2(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_1). \quad (11.6)$$

Это предположение было впервые введено Кирквудом и называется *суперпозиционным приближением*.

Борн и Грин, используя суперпозиционное приближение в уравнении (11.4), вывели следующее интегральное уравнение:

$$\ln g(r) = -\beta \phi(r) + \frac{\beta \pi n}{r} \int_0^\infty ds \times \\ \times \int_{-s}^s \phi'(s) (s^2 - t^2) (t+r) [g(|r+t|) - 1] g(s) dt. \quad (11.7)$$

Здесь  $t = r_{13}$  и  $s = r_{23}$ . Это нелинейное интегральное уравнение. Разлагая  $g(r)$ , как и в (8.11), в степенной ряд, можно показать, что это уравнение является точным до третьего вириального коэффициента включительно.

Чтобы исследовать интегральное уравнение аналитически, допустим, что функцию  $g(r)$  можно представить в виде

$$g(r) = e^{-\beta \phi(r) + h(r)}. \quad (11.8)$$

Линеаризуя интегральное уравнение по  $h(r)$ , находим

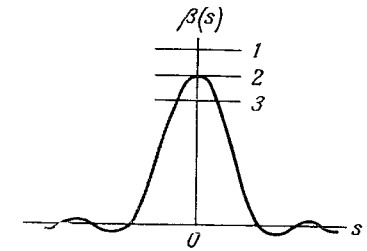
$$rh(r) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\varepsilon^2 s [\beta(s)]^2 \sin sr}{\lambda - \varepsilon \beta(s)} ds, \quad (11.9)$$

где

$$\lambda^{-1} = (2\pi)^{3/2} n, \\ \varepsilon - 1 = \frac{\int_0^\infty r^2 h(r) f(r) dr}{\int_0^\infty r^2 f(r) dr}, \\ f(r) = e^{-\beta \phi(r)} - 1, \\ s\beta(s) = (2\pi)^{-1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} r f(r) \sin rs dr. \quad (11.10)$$

Было установлено, что в случае молекул в виде жестких сфер уравнение (11.9) справедливо с точностью до третьего вириального коэффициента. Уравнение (5.1.12) дает для второго вириального коэффициента значение  $B = 4v_0$ , где  $v_0$  — объем молекулы. Третий вириальный коэффициент  $C$  равен  $0,4 B^2$ . Четвертый вириальный коэффициент  $D$ , вычисленный с помощью (11.9), оказался равным  $0,3958 B^3$ , в то время как его точное значение равно  $0,2869 B^3$ .

Интересно рассмотреть поведение решения уравнения (11.9) при различных температурах. При высоких температурах величина  $\beta(s)$  мала. Поскольку величина  $\lambda^{-1}$  пропорциональна плотности



Фиг. 6.6. График  $\beta(s)$  как функции от  $s$ . Прямые линии 1—3 соответствуют различным значениям параметра  $\lambda/\varepsilon$ .

частиц, знаменатель не обращается в нуль при низких плотностях. При понижении температуры и возрастании плотности существует температура, при которой

$$\lambda = \varepsilon \beta(s). \quad (11.11)$$

На фиг. 6.6 показана функция  $\beta(s)$  в зависимости от  $s$ . Прямая линия 2 отделяет область, в которой уравнение (11.11) имеет действительные решения: ниже этой линии имеются по крайней мере два действительных корня. Следовательно, при переходе через линию 2 вниз можно ожидать существование разрыва непрерывности у  $\rho_2(r)$ . Этот разрыв может быть связан с конденсацией.

Для обсуждения конденсации удобно рассматривать  $s$  как комплексную переменную (см. гл. 5, § 7). Тогда, согласно теореме Коши, интеграл в уравнении (11.9) определяется вычетами в точках, являющихся корнями уравнения (11.11). Когда на действительной оси появляются два корня, происходит конденсация<sup>1)</sup>.

#### ЗАДАЧИ

1. Рассмотреть  $N$ -частичную систему с потенциалом

$$\Phi(r^N) = \xi \sum_{i=2}^N \phi(r_{ij}) + \sum_{i=2}^N \sum_{j>i}^N \phi(r_{ij}),$$

<sup>1)</sup> Теория Борна — Грина слишком груба, чтобы описывать явление конденсации (см. [27, гл. 2] и цитированную там литературу). — Прим. ред.

где  $\xi$  — параметр, характеризующий интенсивность взаимодействия и изменяющийся от 0 до 1. Дифференцируя уравнение, определяющее  $g(r)$ , показать, что

$$\frac{\partial}{\partial \xi} \ln g(r_{12}, \xi) = -\beta \phi(r_{12}) g(r_{12}, \xi) - n\beta \int \left[ \frac{g_3(r_{12}, r_{13}, r_{23})}{g(r_{12}, \xi)} - 1 \right] \phi(r_{13}) g(r_{12}, \xi) dr_{13},$$

где  $g_3(r_{12}, r_{13}, r_{23})$  — корреляционная функция для третьей функции распределения,  $r_{ij}$  — расстояние между  $i$ -й и  $j$ -й молекулами.

2. Предполагая справедливым для тройной корреляционной функции суперпозиционное приближение, вывести из полученного выше уравнения путем интегрирования по  $\xi$  уравнение Кирквуда — Боггса:

$$\ln g(r_{12}, \xi) = -\xi \beta \phi(r_{12}) - n\beta \int_0^\xi \int \phi(r_{13}) g(r_{13}, \xi) [g(r_{23}) - 1] 4\pi r_{13}^2 dr_{13} d\xi.$$

3. Показать, что уравнение Борна — Грина может быть записано с использованием параметра взаимодействия в виде

$$\frac{\partial}{\partial r_{12}} \ln g(r_{12}, \xi) = -\beta \xi \frac{\partial \phi(r_{12})}{\partial r_{12}} - n\beta \xi \int_0^\xi \int \frac{\partial \phi(r_{13})}{\partial r_{13}} g(r_{13}, \xi) g(r_{23}) \times \\ \times 4\pi r_{13}^2 dr_{13}.$$

4. Сравнить уравнение Кирквуда — Боггса (задача 2) с уравнением Борна — Грина путем дифференцирования первого из них.

5. Показать, что удельная теплоемкость при постоянном объеме имеет вид

$$C_v = \frac{3Nk}{2} + \frac{Nn}{2} \int_0^\infty \phi(r) \frac{\partial g(r)}{\partial T} 4\pi r^2 dr.$$

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Kirkwood J. G., Journ. Chem. Phys., 14, 180 (1946); 15, 72 (1947).
2. Zwanzig R. W., Kirkwood J. G., Stripp K., Oppenheim I., Journ. Chem. Phys., 21, 2050 (1953).
3. Kirkwood J. G., Ross J., Journ. Chem. Phys., 22, 1094 (1954).
4. Боголюбов Н. Н., Проблемы динамической теории в статистической физике, М.—Л., 1946.
5. Green H. S., The Molecular Theory of Fluids, Amsterdam, 1952.
6. Cole G. H. A., An Introduction to the Statistical Theory of Classical Dense Fluids, London, 1967.
7. Mayer J. E., Journ. Chem. Phys., 15, 187 (1947).
8. Kirkwood J. G., Buff F. P., Green M. S., Journ. Chem. Phys., 17, 988 (1949).
9. Gingrich N. S., Rev. Mod. Phys., 15, 90 (1943).
10. Gingrich N. S., Thompson C. W., Journ. Chem. Phys., 36, 2398 (1962).
11. De Boer J., Rep. Progr. Phys., 12, 305 (1948).
12. Rushbrooke G. S., Scoins H. I., Proc. Roy. Soc., A216, 203 (1953).
13. Isihara A., Phys. Rev., 178, 412 (1969).

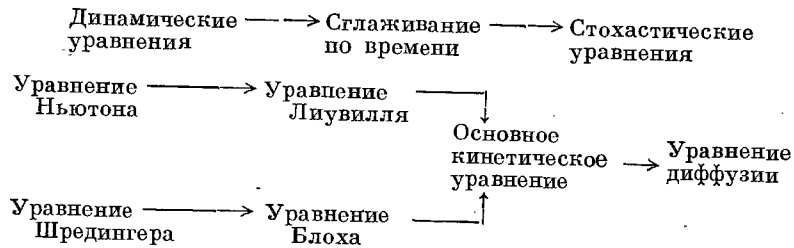
14. Ornstein L. S., Zernike F., Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 17, 793 (1914).
15. Meeron E., Journ. Math. Phys., 1, 192 (1960).
16. Morita T., Progr. Theor. Phys., 23, 829 (1960); 41, 239 (1969).
17. Bowers D. L., Salpeter E. E., Phys. Rev., 119, 1180 (1960).
18. Isihara A., Phys. Rev., 178, 412 (1969).
19. Van Leeuwen J. M. J., Groeneveld J., de Boer J., Physica, 25, 792 (1959).
20. Percus J. K., Yevick G. J., Phys. Rev., 110, 1 (1958).
21. The Equilibrium Theory of Classical Fluids, ed. H. L. Frisch, J. L. Lebowitz, New York, 1964.
22. Henslow D. G., Phys. Rev., 105, 976 (1957).
23. Eisenstein A., Gingrich N. S., Phys. Rev. 62, 261 (1942).
24. Khan A. A., Phys. Rev., 134, A367 (1964).
25. Broyles A. A. et al., Journ. Chem. Phys., 37, 2462 (1962).
- 26\*. Cohen E. G. D., Berlin T. H., Physica, 26, 717 (1960).
- 27\*. Физика простых жидкостей. Статистическая теория, изд-во «Мир», 1972.
- 28\*. Зубарев Д. Н., Новиков М. Ю., ТМФ, 13, 406 (1972).

Глава 7

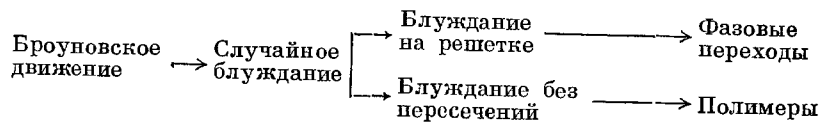
**БРОУНОВСКОЕ ДВИЖЕНИЕ**

Теория броуновского движения важна не только в статистической механике, но и для многих других областей теоретической физики. Как мы покажем позже, в том случае, когда гамильтониан не содержит взаимодействия, уравнения Шредингера и Блоха имеют такую же математическую структуру, как и уравнение диффузии броуновской частицы. Если же включено взаимодействие, решения этих уравнений можно найти методом возмущений, исходя из решения «уравнения диффузии». Уравнения Лиувилля и Дирака можно исследовать аналогичным путем. Типичный пример представляет собой диаграммный метод Фейнмана.

Основная проблема статистической механики необратимых процессов состоит в получении необратимости из обратимых законов динамики. В этом отношении теория броуновского движения играет исключительную роль. В общем виде процесс перехода от динамических уравнений к стохастическим схематически можно представить следующим образом:



Если говорить о равновесной статистической механике, то существуют интересные и важные связи между теорией броуновского движения и следующими, казалось бы, совершенно различными проблемами:



Увлекательная история создания теории броуновского движения кратко рассматривается в следующем параграфе. Затем мы изучим

метод Маркова для процессов случайного блуждания. После рассмотрения случайных блужданий по решетке будут получены коэффициент вязкости Эйнштейна и коэффициент трения Стокса. Далее будет дано феноменологическое описание, основанное на классическом уравнении Ланжевена; это поможет нам найти некоторые соотношения, связывающие стохастические величины. За феноменологическим описанием следует изложение молекулярной теории и обсуждение уравнения Фоккера — Планка. В заключение рассматривается задача о блуждании без пересечений — привлекающая внимание проблема, которая до настоящего времени остается нерешенной.

Короче говоря, мы будем изучать броуновское движение в соответствии с обеими схемами.

**§ 1. Случайные блуждания и броуновское движение**

В 1828 г. Роберт Броун <sup>1)</sup> опубликовал работу по исследованию быстро нерегулярного движения частиц пылицы, взвешенных в воде. Позже он сделал дополнительные аналогичные наблюдения. Он, однако, не является первооткрывателем явления броуновского движения. До Бруна это явление наблюдалось несколькими исследователями. В частности, согласно самому Броуну, около 1819 г. Байвотер пришел к заключению, что «не только органические вещества, но даже и неорганические состоят из оживленных или раздраженных частиц».

Открытие броуновского движения привело многих ученых к убеждению, что частицы являются живыми. И хотя сам Броун не считал частицы живыми, тем не менее он полагал, что источник движения находится в «самих активных молекулах», а не в окружающей их среде. Броун заново открыл движение в том отношении, что он четко установил наличие явления как в органических, так и в неорганических веществах. Это открытие возбудило широкий интерес.

В 1863 г. Винер рассмотрел броуновское движение с позиций молекулярно-кинетической теории. Вскоре после этого Гюи подтвердил молекулярно-кинетическую точку зрения тщательными экспериментами.

1905 год имел большое значение для физики: в этом году Эйнштейн опубликовал свою теорию броуновского движения [1] и специальную теорию относительности. Если говорить о теории диффузии, то Эйнштейн, во-первых, дал вывод уравнения диффузии, а во-вторых, вывел соотношение, которое сейчас мы называем

<sup>1)</sup> Более точная русская транскрипция его фамилии (Brown) была бы Браун, по мы, следуя установившейся традиции, пишем Броун. — Прим. ред.

его именем и которое связывает коэффициент диффузии с температурой. Позже Смолуховским, Ланжевенном, Орнштейном, Уленбеком и другими были разработаны теории, имеющие более динамический характер.

Теория броуновского движения тесно связана с процессом случайных блужданий. Поэтому, прежде чем говорить об уравнении диффузии, рассмотрим сначала процесс случайного блуждания и найдем вероятность того, что (броуновская) частица будет находиться в точке  $\mathbf{r}$  после  $N$  смещений  $\mathbf{r}_i$ :

$$\mathbf{r} = \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i. \quad (1.1)$$

Введем вероятность  $\tau_i(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_i$  того, что  $i$ -е смещение лежит между  $\mathbf{r}_i$  и  $\mathbf{r}_i + d\mathbf{r}_i$ . Если каждое смещение не зависит от прочих, то вероятность того, что броуновская частица после  $N$  смещений находится в точке  $\mathbf{r}$ , равна

$$W_N(\mathbf{r}) = \int \dots \int \delta\left(\sum_i \mathbf{r}_i - \mathbf{r}\right) \prod_{i=1}^N \tau_i(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_i, \quad (1.2)$$

где  $\delta$  — дельта-функция Дирака. Таким образом, вводя функцию

$$A_N(\mathbf{q}) = \prod_{j=1}^N \int_{-\infty}^{\infty} \tau_j(\mathbf{r}_j) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_j, \quad (1.3)$$

получаем  $W_N(\mathbf{r})$  в форме

$$W_N(\mathbf{r}) = \frac{1}{8\pi^3} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) A_N(\mathbf{q}) d\mathbf{q}. \quad (1.4)$$

Если все направления смещений равновероятны, то можно положить

$$\tau_j = \frac{1}{2\pi b_j} \delta(r_j^2 - b_j^2). \quad (1.5)$$

Тогда

$$A_N(\mathbf{q}) = \prod_{j=1}^N \frac{1}{2\pi b_j} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j) \delta(r_j^2 - b_j^2) d\mathbf{r}_j = \prod_{j=1}^N \frac{\sin qb_j}{qb_j}. \quad (1.6)$$

Таким образом,

$$W_N(\mathbf{r}) = \frac{1}{2\pi^{2r}} \int_0^{\infty} dq q \sin qr \sum \left( \frac{\sin qb_j}{qb_j} \right). \quad (1.7)$$

В частности, если все  $b_j$  равны  $b$  и если  $N \gg 1$ , то

$$A_N(\mathbf{q}) = \lim_{N \rightarrow \infty} \left( \frac{\sin qb}{qb} \right)^N = \lim \left( 1 - \frac{1}{6} q^2 b^2 + \dots \right)^N = \exp\left(-\frac{Nq^2 b^2}{6}\right). \quad (1.8)$$

Подставляя (1.8) в (1.7), получаем, что  $W_N(\mathbf{r}) \rightarrow W(\mathbf{r})$ , где

$$W(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2/\sqrt{3}\pi Nb^2)^{3/2}} \exp\left(-\frac{3r^2}{2Nb^2}\right). \quad (1.9)$$

Вышеизложенный метод разработан Марковым. Отметим, что он применим не только к вектору смещения, но и к любому другому вектору, имеющему вид (1.1). Отметим также, что

$$\langle r^2 \rangle = Nb^2. \quad (1.10)$$

Этот результат играет важную роль в теории упругости резины.

В пределе  $N \rightarrow \infty$  можно ввести непрерывную переменную времени  $t$  соотношением  $N = nt$ , где  $n$  — частота смещений. Введя определение

$$D = \frac{1}{6} nb^2, \quad (1.11)$$

можно переписать (1.9) следующим образом:

$$W(\mathbf{r}) = \frac{1}{(4\pi Dt)^{3/2}} \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right). \quad (1.12)$$

Пусть  $\Delta t$  — промежуток времени, достаточно большой для того, чтобы броуновская частица подверглась большому числу смещений, но достаточно малый для того, чтобы полное среднеквадратичное приращение  $\langle (\Delta r)^2 \rangle$  оставалось небольшим. Тогда функция распределения вероятности  $W(\mathbf{r}, t + \Delta t)$  в момент времени  $t + \Delta t$  связана с ее значением в момент времени  $t$  соотношением

$$W(\mathbf{r}, t + \Delta t) = \int_{-\infty}^{\infty} W(\mathbf{r} - \Delta \mathbf{r}, t) K(\Delta \mathbf{r}, \Delta t) d(\Delta \mathbf{r}). \quad (1.13)$$

Разлагая  $W$  в обеих частях этого уравнения в ряд Тейлора по приращениям аргументов, приходим к уравнению диффузии<sup>1)</sup>

$$\frac{\partial W}{\partial t} = D \nabla^2 W. \quad (1.14)$$

<sup>1)</sup> В формуле (1.13)  $K(\Delta \mathbf{r}, \Delta t)$  — вероятность перехода на расстояние  $\Delta \mathbf{r}$  за время  $\Delta t$ . При выводе уравнения (1.14) использованы равенства

$$\int_{-\infty}^{\infty} K(\Delta \mathbf{r}, \Delta t) \frac{(\Delta \mathbf{r})^j}{j!} d(\Delta \mathbf{r}) = \begin{cases} 1, & j=0 \\ 0, & j=1 \\ D\Delta t, & j=2. \end{cases}$$

Решение этого уравнения, соответствующее начальному условию  $\mathbf{r} = 0$  при  $t = 0$ , как раз и определяется формулой (1.12).

Заметим также, что соотношение (1.12) представляет собой результат преобразования Фурье соотношения (1.8). Переписывая (1.8), находим

$$\tilde{W}(q) = \exp(-q^2 D t). \quad (1.15)$$

Важно знать преобразование Фурье по времени функции (1.15). Заменяя в (1.15)  $t$  на  $|t|$ , получаем

$$S(q, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{W}(q) e^{-i\omega t} dt = \frac{1}{\pi} \frac{Dq^2}{\omega^2 + (Dq^2)^2}. \quad (1.16)$$

$S(q, \omega)$  как функция  $\omega$  имеет лоренцеву форму с полушириной  $Dq^2$ . Поэтому, получив  $S(q, \omega)$  для ряда значений  $q^2$ , можно определить коэффициент диффузии  $D$ . Точное определение этого коэффициента может быть проделано в интервале малых  $(q, \omega)$ , однако эксперименты по рассеянию нейтронов на жидкостях обычно соответствуют слишком большим значениям  $(q, \omega)$ , для которых невозможно определить  $D$  точно. Измерения рассеяния света также не подходят для этой цели, поскольку свет рассеивается когерентно.

В связи с этим напомним, что результат (1.12) справедлив для больших значений  $(\mathbf{r}, t)$ . При малых  $(\mathbf{r}, t)$  мы должны исследовать диффузионный процесс подробнее. Можно считать, что в жидкостях частица в течение какого-то промежутка времени покоится в каждой точке, пока не произойдет следующий диффузионный скачок. Отношение времени, в течение которого длится каждая «остановка», к времени «перескока» является характеристикой жидкого состояния.

## § 2<sup>+</sup>. Случайные блуждания на решетках

Найдем вероятность  $P_N(\mathbf{R})$  того, что точка, совершающая случайные блуждания на решетке с единичными векторами  $\mathbf{a}_i$ , будет после  $N = N_1 + N_2 + N_3$  шагов иметь координату

$$\mathbf{R} = N_1 \mathbf{a}_1 + N_2 \mathbf{a}_2 + N_3 \mathbf{a}_3.$$

Предполагается, что решетка периодична с периодом  $L$ , поэтому граничное условие не вводится. Эта вероятность удовлетворяет рекуррентной формуле

$$P_{N+1}(\mathbf{R}) = \sum_{\mathbf{R}'} W(\mathbf{R} - \mathbf{R}') P_N(\mathbf{R}'), \quad (2.1)$$

где  $W(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$  — вероятность перехода из точки  $\mathbf{R}'$  в  $\mathbf{R}$ . Введем производящую функцию [2]

$$\Phi(\mathbf{R}, z) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N P_N(\mathbf{R}) \quad (2.2)$$

и заметим, что

$$\Phi(\mathbf{R}, z) - z \sum_{\mathbf{R}'} W(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \Phi(\mathbf{R}', z) = \delta_{\mathbf{R}, 0}. \quad (2.3)$$

Эта формула выражает тот факт, что точка начинает блуждание из начала координат:

$$P_0(\mathbf{R}) = \delta_{\mathbf{R}, 0} = \begin{cases} 1, & \mathbf{R} = 0, \\ 0, & \mathbf{R} \neq 0. \end{cases} \quad (2.4)$$

Здесь  $\delta$  — дельта-функция Кронекера.

Уравнение (2.3) можно решить методом преобразования Фурье. Умножая обе части на  $\exp(2\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{R}/L)$  и суммируя по  $\mathbf{R}$ , находим

$$\tilde{\Phi}(\mathbf{K}, z) - z\lambda(\mathbf{K}) \tilde{\Phi}(\mathbf{K}, z) = 1, \quad (2.5)$$

где

$$\tilde{\Phi}(\mathbf{K}, z) = \sum_{\mathbf{R}} \exp\left[\frac{2\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{R}}{L}\right] \Phi(\mathbf{R}, z), \quad (2.6)$$

$$\lambda(\mathbf{K}) = \sum_{\mathbf{R}} W(\mathbf{R}) \exp\left[\frac{2\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{R}}{L}\right]. \quad (2.7)$$

Путем обратного преобразования Фурье функции  $\tilde{\Phi}(\mathbf{K}, z)$  приходим к выражению

$$\Phi(\mathbf{R}, z) = \frac{1}{L^3} \sum_{\mathbf{K}} \frac{\exp(-2\pi i \mathbf{K} \cdot \mathbf{R}/L)}{1 - z\lambda(\mathbf{K})}, \quad (2.8)$$

которое в пределе  $L \rightarrow \infty$  переходит в

$$\lim_{L \rightarrow \infty} \Phi(\mathbf{R}, z) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \int \int \frac{\exp(-i\theta \cdot \mathbf{R})}{1 - z\lambda(\theta)} d\theta. \quad (2.9)$$

Вероятность  $P_N(\mathbf{R})$  дается формулой<sup>1)</sup>

$$P_N(\mathbf{R}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \int \int [\lambda(\theta)]^N \exp(-i\theta \cdot \mathbf{R}) d\theta. \quad (2.10)$$

Вероятность перехода  $W(\mathbf{R})$  для единичного смещения определяется структурой решетки. Для простой кубической решетки имеем

$$W(\mathbf{R}) = \begin{cases} \frac{1}{6}, & \mathbf{R} = (0, 0, \pm 1), (0, \pm 1, 0), (\pm 1, 0, 0), \\ 0, & \text{для прочих значений } \mathbf{R}. \end{cases} \quad (2.11)$$

<sup>1)</sup> Это выражение получено для  $P_N$  как для коэффициентов разложения (2.2) функции (2.9) по степеням  $z$ . — Прим. ред.

Следовательно, находим

$$\begin{aligned} \lambda(\theta) &= \frac{1}{6} (e^{i\theta_1} + e^{-i\theta_1} + e^{i\theta_2} + e^{-i\theta_2} + e^{i\theta_3} + e^{-i\theta_3}) = \\ &= \frac{1}{3} (\cos \theta_1 + \cos \theta_2 + \cos \theta_3). \end{aligned} \quad (2.12)$$

Таким образом,

$$P_N(\mathbf{R}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{-\pi}^{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \left[ \frac{1}{3} (\cos \theta_1 + \cos \theta_2 + \cos \theta_3) \right]^N \times \\ \times \exp(-i\theta \cdot \mathbf{R}) d\theta \quad (2.13)$$

и

$$\Phi(\mathbf{R}, z) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{-\pi}^{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{\exp(-i\theta \cdot \mathbf{R})}{1 - z^{1/3} (\cos \theta_1 + \cos \theta_2 + \cos \theta_3)} d\theta. \quad (2.14)$$

В частности, при  $\mathbf{R} = 0$

$$\Phi(0, z) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{-\pi}^{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{d\theta_1 d\theta_2 d\theta_3}{1 - z^{1/3} (\cos \theta_1 + \cos \theta_2 + \cos \theta_3)}, \quad (2.15)$$

$$\Phi(0, 1) \approx 1,5164. \quad (2.16)$$

С другой стороны, при  $R \rightarrow \infty$  основные вклады в интегралы по  $\theta_1, \theta_2, \theta_3$  дает окрестность нуля. Таким образом, при  $R \rightarrow \infty$  мы разлагаем  $\cos \theta$  и получаем

$$\Phi(R, z) \sim \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(-i\theta \cdot \mathbf{R}) d\theta}{1 - z + z^{1/3} (\theta_1^2 + \theta_2^2 + \theta_3^2)}, \quad (2.17)$$

$$= \frac{3}{2\pi z R} \exp \left\{ -3^{1/2} R \left[ \frac{2(1-z)}{z} \right]^{1/2} \right\}, \quad (2.18)$$

где  $R = |\mathbf{R}|$ . Из (2.13) имеем также

$$P_N(\mathbf{R}) \rightarrow \left( \frac{3}{2\pi N} \right)^{3/2} \exp \left( -\frac{3}{2} \frac{R^2}{N} \right). \quad (2.19)$$

### § 3†. Стоксовское трение и вязкость Эйнштейна

Если в растворе находятся коллоидные частицы, то вязкость возрастает с ростом их концентрации. При бесконечно малой концентрации приращение коэффициента вязкости по отношению к вязкости чистого растворителя можно рассматривать как характеристику коллоидных частиц. Обычно это приращение выражается величиной, называемой *характеристической вязкостью*:

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c} = [\eta]. \quad (3.1)$$

Здесь  $\eta$  — вязкость раствора,  $\eta_0$  — вязкость чистого растворителя и  $c$  — весовая концентрация.

В 1906 г. Эйнштейн опубликовал важную работу (см. [13]), в которой он связал  $[\eta]$  с размером сферической коллоидной частицы. Чтобы вычислить характеристическую вязкость, рассмотрим сферу радиусом  $a$ , помещенную в начало координат в ламинарный поток  $\mathbf{v}^0$ , который можно разбить на две части:

$$\begin{aligned} \mathbf{v}^0 &= \mathbf{v}_1 + \mathbf{v}', \\ \mathbf{v}_1 &= \begin{cases} -\frac{qy}{2}, \\ \frac{qx}{2}, \\ 0, \end{cases} & \mathbf{v}' &= \begin{cases} \frac{qy}{2}, \\ \frac{qx}{2}, \\ 0. \end{cases} \end{aligned} \quad (3.2)$$

Здесь  $\mathbf{v}_1$  соответствует вращению жидкости (или газа), а  $\mathbf{v}'$  представляет сдвиговый поток, который приводит к эффектам, связанным с вязкостью. Поток жидкости на поверхности сферы считается равным нулю. Постоянная  $q$  равна градиенту скорости.

Сферическая частица в начале координат, следуя движению жидкости, будет вращаться с угловой скоростью  $q/2$ . Такого движения, однако, недостаточно для создания однородного поля скоростей, и поэтому появляется локальное возмущение потока. Этот эффект подобен воздействию некоторой силы в начале координат, вызывающей возмущение потока.

Согласно Озеену, приложенная в начале координат сила  $\mathbf{F}$  вызывает возмущение потока  $\mathbf{v}$ , причем если  $F_y = F_z = 0$ , то возмущение в точке  $\mathbf{r}$  равно

$$\mathbf{v} = \begin{cases} v_x = \frac{F_x}{8\pi\eta_0} \left( \frac{1}{r} + \frac{x^2}{r^3} \right), \\ v_y = \frac{F_x}{8\pi\eta_0} \frac{xy}{r^3}, \\ v_z = \frac{F_x}{8\pi\eta_0} \frac{xz}{r^3}. \end{cases} \quad (3.3)$$

Формула Озеена (3.3) приводит к следующему среднему значению возмущенного потока на поверхности сферы с центром в начале координат:

$$\langle v_x \rangle = \frac{F_x}{8\pi\eta_0} \left( \frac{1}{a} + \frac{1}{a} \langle \cos^2 \theta \rangle \right) = \frac{F_x}{6\pi\eta_0 a}, \quad (3.4)$$

где  $a$  — радиус сферы.

С помощью (3.4) получаем действующую на жидкость силу Стокса

$$F_x = 6\pi\eta_0 a(v). \quad (3.5)$$

Следовательно, если сфера движется со скоростью  $\langle v \rangle$ , то она испытывает сопротивление —  $6\pi\eta_0 a \langle v \rangle$ . Этот результат был впервые установлен Стоксом в 1850 г.

Теперь выведем формулу Эйнштейна для вязкости раствора в предположении, что молекулы растворенного вещества имеют сферическую форму [3]<sup>1)</sup>. Чтобы воспроизвести возмущение потока, обусловленное наличием сферы в начале координат, необходимо вместо одной силы рассматривать пару сил.

Таким образом, введем положительную силу в точке  $(x = 0, y = -\varepsilon, z = 0)$  и отрицательную силу в точке  $(x = 0, y = +\varepsilon, z = 0)$ . Первая сила вызывает поток

$$v_I = \begin{cases} v_{Ix} = A \left( -\frac{y}{r^3} - \frac{3x^2y}{r^5} \right), \\ v_{Iy} = A \left( \frac{x}{r^3} - \frac{3xy^2}{r^5} \right), \\ v_{Iz} = -A \frac{3xyz}{r^5}, \end{cases} \quad (3.6a)$$

а вторая — поток

$$v_{II} = \begin{cases} v_{IIx} = A \left( \frac{y}{r^3} - \frac{3x^2y}{r^5} \right), \\ v_{IIy} = A \left( -\frac{x}{r^3} - \frac{3xy^2}{r^5} \right), \\ v_{IIz} = -A \frac{3xyz}{r^5}. \end{cases} \quad (3.6b)$$

Здесь  $A$  — некоторая постоянная, связанная с величиной сил. Дополнительно к этим полям скоростей введем третье поле, которое определяется потенциалом

$$\Phi = B \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} \left( \frac{1}{r} \right). \quad (3.7)$$

Это дает

$$v_{III} = \begin{cases} v_{IIIx} = B \left( \frac{3y}{r^5} - \frac{15}{r^7} x^2 y \right), \\ v_{IIIy} = B \left( \frac{3x}{r^5} - \frac{15}{r^7} x y^2 \right), \\ v_{IIIz} = -B \frac{15xyz}{r^7}. \end{cases} \quad (3.8)$$

Когда все поля складываются, получаем, что при

$$B = -\frac{2}{5} A a^2, \quad (3.9)$$

<sup>1)</sup> Более простой вывод этой формулы содержится в [15]. — Прим. перев.

где  $a$  — радиус сферы, возмущение на поверхности сферы имеет вид

$$v' = \begin{cases} v'_x = -\frac{6}{5} \frac{Ay}{a^3}, \\ v'_y = -\frac{6}{5} \frac{Ax}{a^3}, \\ v'_z = 0. \end{cases} \quad (3.10)$$

Сравнивая (3.10) с (3.2), нетрудно видеть, что если  $A$  определяется соотношением

$$-\frac{6}{5} \frac{A}{a^3} = \frac{1}{2} q, \quad (3.11)$$

то суммарное возмущение  $v'$  сводится к возмущению от сферы. Из (3.11) имеем

$$A = -\frac{5}{12} q a^3. \quad (3.12)$$

Скорость  $v'$  была получена таким образом, что результат точно соответствует первоначальному потоку жидкости на поверхности сферы. На больших расстояниях от сферы ее влияние на поток пренебрежимо мало.

Мы видим, что третий поток  $v_{III}$  мал на больших расстояниях. Поэтому, складывая поля скоростей  $v_I$  и  $v_{II}$ , получаем для возмущения  $v'$ :

$$v' = \begin{cases} v'_x = \left( \frac{5}{2} q a^3 \right) \frac{x^2 y}{r^5}, \\ v'_y = \left( \frac{5}{2} q a^3 \right) \frac{x y^2}{r^5}, \\ v'_z = \left( \frac{5}{2} q a^3 \right) \frac{x y z}{r^5}. \end{cases} \quad (3.13)$$

Первоначальный поток растворителя обусловлен силой, равной  $\eta_0 q$  на единицу поверхности и имеющей противоположное направление в двух параллельных плоскостях, перпендикулярных оси  $x$ . Здесь  $\eta_0$  — вязкость чистого растворителя. Связанная с этим движением диссипация энергии за единицу времени в единичном объеме равна  $\eta_0 q^2$ . С другой стороны, диссипация энергии, обусловленная наличием малых сфер с плотностью числа частиц  $n$ , может быть получена суммированием потерь за счет каждой сферы

$$2 \int_{x=-h}^{x=h} \int \left( \frac{5}{2} q a^3 \right) n \frac{x y^2}{r^5} (\eta_0 q) dx dy = \left( \frac{5}{2} n \eta_0 q^2 \right) \left( \frac{4\pi a^3}{3} \right). \quad (3.14)$$

Здесь точки  $x = h$  и  $x = -h$  определяют положения параллельных плоскостей.

Приравнивая правую часть (3.14) выражению  $(\eta - \eta_0)q^2$ , приходим к следующей формуле для характеристической вязкости:

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{5n}{2} \left( \frac{4\pi a^3}{3} \right). \quad (3.15)$$

Это соотношение называется *формулой Эйнштейна для вязкости*.

#### § 4. Уравнение Ланжевена

Можно считать, что на броуновскую частицу воздействует флуктуирующая сила, приложенная со стороны окружающей среды, а также стохастическое сопротивление, пропорциональное скорости частицы. Для описания движения в этой ситуации было введено *уравнение Ланжевена*

$$\dot{v} = -\gamma v + X(t), \quad (4.1)$$

где  $\gamma$  — коэффициент трения для единичной массы. Для сферической частицы радиусом  $a$  значение  $\gamma$  определяется законом Стокса:

$$\gamma = \frac{6\pi\eta a}{m} = \frac{\zeta}{m}, \quad (4.2)$$

где  $m$  — масса броуновской частицы, а  $\eta$  — вязкость жидкости, в которой она движется. Член  $mX(t)$  представляет флуктуирующую силу, которая считается не зависящей от скорости  $v$  и, кроме того, удовлетворяет условию, что ее среднее значение по времени равно нулю:

$$\langle X(t) \rangle = 0. \quad (4.3)$$

Формальное решение уравнения Ланжевена имеет вид

$$v(t) - v(0)e^{-\gamma t} = e^{-\gamma t} \int_0^t e^{\gamma x} X(x) dx. \quad (4.4)$$

Интеграл в правой части можно переписать следующим образом:

$$\sum_j e^{\gamma j\Delta t} \int_{j\Delta t}^{(j+1)\Delta t} X(x) dx = \sum_j e^{\gamma j\Delta t} \bar{X}\Delta t.$$

Поэтому, следуя изложенному в § 1 методу, можно найти распределение скорости  $v(t)$  вблизи  $v(0)e^{-\gamma t}$ . Можно предполагать, что при  $\gamma t \gg 1$  распределение по скоростям приближается к максвелловскому распределению. Это требование приводит нас к заключению, что распределение вероятности величины  $\bar{X}\Delta t$

является гауссовым <sup>1)</sup>:

$$\tau(\bar{X}\Delta t) = (4\pi q\Delta t)^{-3/2} \exp\left(-\frac{|\bar{X}\Delta t|^2}{4q\Delta t}\right), \quad (4.5)$$

где  $q = \gamma kT/m$ .

Аналогично можно найти распределение векторов смещений. Интегрируя (4.4), получаем

$$r(t) - \gamma^{-1}v(0)(1 - e^{-\gamma t}) = \int_0^t dy e^{-\gamma y} \int_0^y dx e^{\gamma x} X(x), \quad (4.6)$$

где использовано условие  $r(0) = 0$ . Интегрируя (4.6) по частям, находим

$$r(t) - \gamma^{-1}v(0)(1 - e^{-\gamma t}) = -\gamma^{-1}e^{-\gamma t} \int_0^t e^{\gamma x} X(x) dx + \gamma^{-1} \int_0^t X(x) dx. \quad (4.7)$$

Для удобства определим функцию:

$$\psi(x) = \gamma^{-1}(1 - e^{\gamma(x-t)}). \quad (4.8)$$

Тогда соотношение (4.7) примет вид

$$r(t) - v(0)\psi(0) = \int_0^t \psi(x) X(x) dx. \quad (4.9)$$

Временной интервал  $(0, t)$  может быть разбит на большое число подынтервалов.

Заметим, что член в левой части (4.9) представляет собой результат процесса случайного блуждания:

$$\sum_j \psi(j\Delta t) \int_{j\Delta t}^{(j+1)\Delta t} X(x) dx = \sum_j \psi(j\Delta t) \bar{X}\Delta t.$$

Укажем на формальное сходство соотношений (4.9) и (4.4). Благодаря этому можно ожидать, что если из распределения (4.5) вытекает (при  $\gamma t \ll 1$ ) распределение по скоростям вида

$$W(v, t; v(0)) = \left( \frac{m}{2\pi kT(1 - e^{-2\gamma t})} \right)^{3/2} \exp\left\{ -\frac{m|v - v(0)e^{-\gamma t}|^2}{2kT(1 - e^{-2\gamma t})} \right\},$$

то аналогичный вид будет иметь и распределение по координатам:

$$W(r, t) = \frac{1}{[4\pi q \int_0^t \psi^2(x) dx]^{3/2}} \exp\left\{ -\frac{[r - v(0)\psi(0)]^2}{4q \int_0^t \psi^2(x) dx} \right\}, \quad (4.10)$$

<sup>1)</sup> Подробное доказательство этого утверждения приводится в гл. II монографии Чандрасекара. — Прим. ред.



где

$$\int_0^t \psi^2(x) dx = \frac{1}{\gamma^2} \int_0^t (1 - e^{\gamma(x-t)})^2 dx = \\ = \frac{1}{2\gamma^3} (2\gamma t - 3 + 4e^{-\gamma t} - e^{-2\gamma t}). \quad (4.11)$$

Для интервалов времени  $t \gg \gamma^{-1}$  из (4.10) и (4.11) имеем

$$W(\mathbf{r}, t) \approx \frac{1}{(4\pi Dt)^{3/2}} \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right) \quad (\gamma t \gg 1),$$

где величину

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{q}{t} \int_0^t \psi^2(x) dx = \frac{kT}{m\gamma} = \frac{kT}{\zeta} \quad (4.12)$$

можно интерпретировать как «коэффициент диффузии» рассматриваемого процесса. Из уравнения (4.1) следует, что для первоначально покоящейся частицы  $1/m\gamma$  является отношением скорости на конце единичного интервала времени к действующей силе; эта величина называется *подвижностью*. Таким образом, получаем формулу

$$D = kT \times \text{Подвижность}, \quad (4.13)$$

которая известна под названием *соотношения Эйнштейна*. Это определение согласуется с соотношением (4.11), поскольку при  $t \rightarrow \infty$  из соотношения

$$\langle r^2 \rangle = \frac{\langle v^2(0) \rangle}{\gamma^2} (1 - e^{-\gamma t})^2 + \frac{3kT}{m\gamma^2} (2\gamma t - 3 + 4e^{-\gamma t} - e^{-2\gamma t}) \quad (4.14)$$

получаем

$$\langle r^2 \rangle = \frac{6kT}{m\gamma} t. \quad (4.15)$$

т. е. величина  $\langle r^2 \rangle$  пропорциональна времени  $t$ . Этот результат имеет ту же самую природу, что и результат (4.11), полученный при рассмотрении процесса случайных блужданий. Таким образом, если воспользоваться для  $D$  выражением (4.12), то выражение для  $W(\mathbf{r}, t)$  сводится к выражению (4.12) для  $W(\mathbf{r})$ .

С другой стороны, для небольших промежутков времени имеем

$$\langle r^2 \rangle = \langle v^2(0) \rangle t^2. \quad (4.16)$$

Этот результат просто совпадает с тем, который можно ожидать, исходя из динамического рассмотрения.

Мы вывели функцию распределения вероятности обнаружить броуновскую частицу в точке  $\mathbf{r}$ . Ясно, что мы могли бы получить и закон распределения скоростей, поскольку (4.4) имеет такую же структуру, как и (4.9).

Уравнение Ланжевена в присутствии внешней силы имеет вид

$$\frac{dv}{dt} + \gamma v = X(t) + F(t). \quad (4.17)$$

Если ввести определение

$$\langle \mathbf{r}(t) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \chi(t, t') F(t') dt', \quad (4.18)$$

то функция  $\chi(t, t')$  будет удовлетворять уравнению для функции Грина

$$\frac{d^2\chi}{dt^2} + \gamma\dot{\chi} = \delta(t - t'). \quad (4.19)$$

В частности, если  $\chi$  зависит только от  $t - t'$  и имеет фурье-образ

$$\tilde{\chi}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \chi(t - t') e^{i\omega(t-t')} d(t - t'), \quad (4.20)$$

то для  $\tilde{\chi}(\omega)$  находим

$$\tilde{\chi}(\omega) = \frac{-1}{\omega^2 + \gamma i\omega}, \quad \omega \neq 0. \quad (4.21)$$

Функция  $\tilde{\chi}(\omega)$  называется *функцией отклика* или *функцией реакции*. Используя (4.21), получаем из (4.20)

$$\chi(t - t') = \frac{(-1)}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{e^{-i\omega(t-t')}}{\omega^2 + \gamma i\omega}, \quad (4.22)$$

где мы ввели контурный интеграл по верхней половине комплексной  $\omega$ -плоскости.

Функция отклика  $\tilde{\chi}(\omega)$  может быть комплексной. Ее действительная и мнимая части,  $\tilde{\chi}'$  и  $\tilde{\chi}''$ , связаны соотношениями Крамера — Кронига

$$\tilde{\chi}'(\omega) = P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{\pi} \frac{\tilde{\chi}''(\omega')}{\omega' - \omega}, \quad (4.23)$$

$$\tilde{\chi}''(\omega) = -P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{\pi} \frac{\tilde{\chi}'(\omega')}{\omega' - \omega},$$

где  $P$  означает интеграл в смысле главного значения. Эти соотношения можно доказать, представляя  $\tilde{\chi}(\omega)$  в виде интеграла Коши и используя равенство

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{x \mp i\varepsilon} = P \frac{1}{x} \pm \pi i \delta(x). \quad (4.24)$$

## § 5. Коэффициент трения броуновской частицы

Описание броуновского движения с помощью уравнения Ланжевена является простым и поучительным. Однако, поскольку оно носит феноменологический характер, неоднократно предпринимались попытки создания молекулярной теории [4—6]. Эта проблема довольно сложна, так что мы дадим здесь несколько упрощенное изложение теории.

Рассмотрим систему, состоящую из  $N$  идентичных «полевых» частиц и броуновской частицы. Полную функцию распределения обозначим через  $f^{(N+1)}(t) = f^{(N+1)}(\{N\}, (1); t)$ , где символ  $\{N\}$  соответствует совокупности координат  $r_1, \dots, r_N$  и импульсов  $p_1, \dots, p_N$  полевых частиц, а символ  $(1) = (R, P)$  используется для обозначения броуновской частицы. Функция распределения нормирована таким образом, что

$$\int f^{(N+1)} d\{N\} = N! \quad (5.1)$$

Поскольку считается, что броуновская частица отличается от полевых, введем две приведенные функции распределения:

$$f^{(1+1)}(\{1\}, (1); t) = \frac{1}{(N-1)!} \int f^{(N+1)} d\{N-1\},$$

$$f_B((1)) = \frac{1}{N} \int f^{(1+1)} d\{1\}. \quad (5.2)$$

Здесь  $f^{(1+1)}$  — парная функция распределения для полевой и броуновской частиц,  $f_B$  — функция распределения броуновской частицы.

Полная функция распределения удовлетворяет уравнению Лиувилля

$$\frac{\partial f^{(N+1)}}{\partial t} - i(L + L_B) f^{(N+1)} = 0, \quad (5.3)$$

где операторы

$$-iL = \sum_{j=1}^N \left( \frac{p_j}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial r_j} + mX_j \cdot \frac{\partial}{\partial p_j} \right),$$

$$-iL_B = \frac{P}{M} \cdot \frac{\partial}{\partial R} + MX \cdot \frac{\partial}{\partial P} \quad (5.4)$$

называются операторами Лиувилля. Мнимая единица  $i$  введена в эти определения для того, чтобы сделать операторы самосопряженными. Силы  $mX_i$  и  $MX$ , действующие на  $i$ -ю полевую и броу-

новскую частицы, задаются потенциалами взаимодействий:

$$mX_i = - \sum_{j \neq i} \frac{\partial \phi_{ij}}{\partial r_i} - \frac{\partial \Phi(r_i - R)}{\partial r_i}, \quad (5.5)$$

$$MX = - \frac{\partial}{\partial R} \cdot \sum_i \Phi(r_i - R).$$

Формальное решение уравнения Лиувилля следующим образом выражается через операторы Лиувилля (подробнее см. гл. 13, § 1):

$$f^{(N+1)}(t) = \int_0^t e^{i(t-s)L} (iL_B) f^{(N+1)}(s) ds. \quad (5.6)$$

Это соотношение можно проверить путем дифференцирования по времени <sup>1)</sup>.

Попытаемся теперь вывести необратимое во времени уравнение для броуновской частицы. Дифференциальное уравнение, которому должна удовлетворять функция  $f_B(t)$ , получается путем интегрирования уравнения Лиувилля (5.3) по переменным всех полевых частиц. В результате получаем одно из уравнений цепочки ББГКИ [см. (6.1.8)] для  $l = 1$ . В используемых здесь обозначениях оно имеет вид

$$\frac{\partial f_B}{\partial t} + \frac{P}{M} \cdot \frac{\partial f_B}{\partial R} = \int \frac{\partial \Phi(r-R)}{\partial R} \cdot \frac{\partial f^{(1+1)}}{\partial P} d\{1\}. \quad (5.7)$$

Как уже говорилось ранее, такое приведенное уравнение Лиувилля не описывает несобратимости. Это все еще динамическое уравнение. Чтобы ввести необратимость, необходимо сделать дальнейшие теоретические предположения.

Прежде всего предположим, что полевые частицы образуют термостат. Это означает, что все они, несмотря на присутствие броуновской частицы, остаются в одном и том же состоянии, поскольку их отклик на броуновскую частицу является очень быстрым, а их число очень велико. Для наглядности можно представить, что броуновская частица медленно движется «в сплошной среде» полевых частиц, испытывая при этом сопротивление. Наша цель состоит в том, чтобы вывести молекулярное выражение для сопротивления [4—7].

Тот факт, что броуновская частица движется медленно, отражается на величине оператора  $iL_B$ . При тепловом движении следует ожидать, что  $P \sim (MkT)^{1/2}$ . Таким образом, оператор  $iL_B$  должен быть порядка  $M^{-1/2}$  в противоположность оператору  $iL \sim m^{-1/2}$ ,

<sup>1)</sup> К правой части соотношения (5.6) нужно добавить значение функции  $f^{(N+1)}(t)$  при  $t = 0$ . — *Прим. ред.*

причем масса  $M$  рассматриваемой броуновской частицы значительно больше массы полевых частиц. По этой причине можно решить интегральное уравнение (5.6) по теории возмущений.

Первое приближение для  $f^{(N+1)}$  можно записать в форме произведения

$$f^{(N+1)}(s) = f_0^{(N/1)} f_B(s), \quad (5.8)$$

где условная вероятность для  $N$  полевых частиц при наличии броуновской частицы заменяется равновесным распределением:

$$f_0^{(N/1)} = \frac{1}{Z_N} \exp \left\{ -\frac{1}{kT} \left[ \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i>j} \Phi_{ij} + \sum_i \Phi(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}) \right] \right\}. \quad (5.9)$$

Здесь  $Z_N$  — статистическая сумма:

$$Z_N = \frac{1}{N!} \int \exp \left\{ -\frac{1}{kT} \left[ \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i>j} \Phi_{ij} + \sum_i \Phi(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}) \right] \right\} d\{N\}. \quad (5.10)$$

Функция, появляющаяся в подынтегральном выражении (5.6), вычисляется следующим образом:

$$(-iL_B) f^{(N+1)} = \left( \frac{\mathbf{P} \cdot \mathbf{X}}{kT} f_B + \frac{\mathbf{P}}{M} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} f_B + M \mathbf{X} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{P}} f_B \right) f_0^{(N/1)}. \quad (5.11)$$

Сила  $M\mathbf{X}$ , действующая на броуновскую частицу, является флуктуирующей, что выражается равенством

$$\int \mathbf{X} f_0^{(N/1)} d\{N\} = 0. \quad (5.12)$$

В силу этого равенства второй член в правой части соотношения (5.11) не дает вклада в (5.7). С другой стороны, первый и третий члены, пропорциональные  $\mathbf{X}$ , могут дать неисчезающие вклады<sup>1)</sup>.

Будем искать источник возникновения необратимости в этих вкладах; предположим, что оператор  $e^{-i(t-s)L}$  в (5.6) действует только на флуктуирующую силу  $M\mathbf{X}$ . Это согласуется со сделанным ранее предположением о медленном движении броуновской частицы. Таким образом, введем новое обозначение:

$$e^{i(t-s)L} \mathbf{X} = \mathbf{X}(t-s). \quad (5.13)$$

В силу этих рассуждений правая часть уравнения (5.7) принимает вид

$$-\frac{\partial}{\partial \mathbf{P}} \cdot \int \frac{\partial \Phi(\mathbf{r}-\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}} \cdot \mathbf{X}(t-s) \left( \frac{\mathbf{P}}{kT} + M \frac{\partial}{\partial \mathbf{P}} \right) f^{(1+1)}(s) d\{1\} ds.$$

Определим среднее по времени от некоторой физической величины соотношением

<sup>1)</sup> Дальнейший вывод основан на нестрогих рассуждениях. Более строгий вывод уравнения Фоккера — Планка дается в приложении IV. — *Прим. перев.*

$$\bar{G} \bar{f}_B(t) = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau G(t+u) f_B(t+u) du, \quad (5.14)$$

где

$$\bar{f}_B(t) = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau f_B(t+u) du \quad (5.15)$$

— сглаженная по времени функция распределения. Тогда, осуществляя операцию сглаживания по времени в уравнении (5.7), имеем

$$\frac{\partial \bar{f}_B}{\partial t} + \frac{\mathbf{P}}{M} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \bar{f}_B = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{P}} \cdot \boldsymbol{\gamma} \cdot \left( \mathbf{P} + MkT \frac{\partial}{\partial \mathbf{P}} \right) \bar{f}_B, \quad (5.16)$$

где

$$\boldsymbol{\gamma} = \frac{M}{kT\tau} \int_0^\tau \int_0^{t+u} \langle \mathbf{X} \mathbf{X}(t+u-s) \rangle ds du. \quad (5.17)$$

Тензор  $\boldsymbol{\gamma}$  определяется корреляцией во времени случайных сил, действующих на броуновскую частицу. Можно ожидать, что корреляция очень быстро исчезает с возрастанием времени и  $\boldsymbol{\gamma}$  приближается к постоянному значению по прошествии определенного промежутка времени  $\tau$ . Уравнение (5.16) называется *уравнением Фоккера — Планка*. Формальные свойства этого уравнения будут рассмотрены в § 8, а пока мы только заметим, что путем интегрирования по  $\mathbf{P}$  уравнение Фоккера — Планка сводится к уравнению Ланжевена. Итак, мы достигли поставленной цели и получили молекулярное выражение для коэффициента трения (для единичной массы).

В выражении (5.17)  $\langle \dots \rangle$  обозначает среднее по ансамблю, определяемому функцией  $f_0^{(N/1)}$ . Поскольку эта функция распределения, сила  $\mathbf{X}$  и оператор  $L$  не содержат импульса  $\mathbf{P}$  броуновской частицы,  $\boldsymbol{\gamma}$  не зависит от  $\mathbf{P}$ . Более того, при достаточном больших  $\tau$  коэффициент  $\boldsymbol{\gamma}$  должен быть постоянным, не зависящим от  $t$  и  $\tau$ . Поэтому можно вычислить  $\boldsymbol{\gamma}$ , заменяя двойной интеграл по времени однократным интегралом по бесконечному промежутку времени. Используя новую переменную  $t$  вместо  $t+u-s$ , коэффициент трения броуновской частицы (для единичной массы) в изотропной среде можно выразить в виде

$$\boldsymbol{\gamma} = 1\boldsymbol{\gamma},$$

$$\boldsymbol{\gamma} = \frac{M}{3kT} \int_0^\infty \langle \mathbf{X} \cdot \mathbf{X}(t) \rangle dt, \quad (5.18)$$

где  $\mathbf{1}$  — единичный тензор. Полный коэффициент трения

$$\zeta = M\gamma \quad (6.19)$$

определяется временным усреднением среднего по ансамблю от корреляции флуктуирующей силы  $M\dot{X}$ , действующей на броуновскую частицу.

### § 6. Автокорреляционная функция

В предыдущем параграфе мы показали, что коэффициент трения определяется средним по ансамблю от корреляции флуктуирующей силы. Вообще говоря, подобные корреляционные функции играют важную роль в неравновесной статистической механике. Поэтому изучим свойства автокорреляционной функции.

Автокорреляционная функция случайной переменной  $X(t)$  определяется следующим образом:

$$G(s) = \langle X(t) X(t+s) \rangle, \quad (6.1)$$

где скобки  $\langle \dots \rangle$  обозначают среднее по равновесному ансамблю. Под случайной переменной мы подразумеваем такую переменную, для которой  $\langle X \rangle = 0$ . Таким образом, автокорреляционная функция при  $s = 0$  дает дисперсию  $\langle X^2 \rangle$ . Разумеется, автокорреляционная функция действительна для действительных значений  $X$ . Даже если  $X$  — комплексная величина, функция  $G(s)$  все еще может быть действительной, если отсутствует корреляция между действительной и мнимой частями  $X$ .

Отметим, что, поскольку автокорреляционная функция определена как среднее по равновесному ансамблю, она не зависит от  $t$ . Таким образом, заменяя в (6.1)  $t$  на  $t - s$ , получаем свойство симметрии

$$G(s) = G(-s). \quad (6.2)$$

Автокорреляционная функция  $G(s)$  имеет максимум при  $s = 0$ . Это вытекает из неравенства

$$\begin{aligned} \langle [X(t) \pm X(t+s)]^2 \rangle &= \langle X^2(t) \rangle + \langle X^2(t+s) \rangle \pm \\ &\pm 2\langle X(t) X(t+s) \rangle \geq 0 \end{aligned}$$

или

$$G(0) \geq G(s). \quad (6.3)$$

Поскольку  $X$  — случайная переменная, можно предполагать, что при больших значениях  $s$  корреляция между  $X(t)$  и  $X(t+s)$  отсутствует. Поэтому  $G(s)$  обращается в нуль при больших  $s$ :

$$\lim_{s \rightarrow \infty} G(s) = 0. \quad (6.4)$$

Если применить эргодическую теорему к произведению  $X(t)X(t+s)$ , то можно заменить среднее по ансамблю, фигурирующее в определении автокорреляционной функции, средним по времени:

$$G(s) = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_{-\tau/2}^{\tau/2} X(t) X(t+s) dt. \quad (6.5)$$

Имея в виду случайный характер  $X$ , а также свойство (6.4), введем фурье-образы

$$X(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{X}(\omega) e^{i\omega t} d\omega; \quad (6.6)$$

$$G(s) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{G}(\omega) e^{-i\omega s} d\omega.$$

Из (6.5) имеем

$$\tilde{G}(\omega) = \frac{1}{\tau} \tilde{X}(\omega) \tilde{X}(-\omega). \quad (6.7)$$

Таким образом,

$$\tilde{G}(\omega) = \tilde{G}(-\omega), \quad (6.8)$$

и вторая из формул (6.6) принимает вид

$$G(s) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} 2\tilde{G}(\omega) \cos \omega s d\omega. \quad (6.9)$$

Функция

$$D(\omega) = 2\tilde{G}(\omega) \quad (6.10)$$

называется *спектральной плотностью* автокорреляционной функции. Таким образом, формула (6.9) устанавливает, что автокорреляционная функция является косинус-образом Фурье своей спектральной плотности. Этот результат носит название *теоремы Винера — Хинчина*.

Формулы (6.9) и (6.10) совместно с (6.5) дают

$$G(0) = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_{-\tau/2}^{\tau/2} X^2(t) dt = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} D(\omega) d\omega. \quad (6.11)$$

Кроме того, интегрируя (6.9) по  $s$ , получаем

$$\int_0^{\infty} G(s) ds = \int_0^{\infty} \langle X(t) X(t+s) \rangle ds = \frac{1}{4} \lim_{\omega \rightarrow +0} D(\omega). \quad (6.12)$$

Основываясь на этом общем рассмотрении автокорреляционной функции, изучим теперь частный случай уравнения Ланжевена для одномерного броуновского движения. Используя соотношение (4.4), получаем

$$\langle v^2 \rangle = \langle v^2(0) \rangle e^{-2\gamma t} + e^{-2\gamma t} \int_0^t \int_0^t e^{\gamma(x+y)} \langle X(x) X(y) \rangle dx dy. \quad (6.13)$$

В правой части этого соотношения появилась автокорреляционная функция. Как и в общем случае, мы предполагаем, что корреляционная функция зависит только от разности времен. Поэтому удобно ввести новые переменные интегрирования

$$u = x + y, \quad s = x - y \quad (6.14)$$

и сначала выполнить интегрирование по  $u$  при заданном  $s$ . Поскольку  $x = s + y$ , а минимальное значение  $y$  равно нулю, нижний предел для  $u$  есть  $s$ . Максимальное значение  $y$  равно  $(\max x) - s = t - s$ , и поэтому верхним пределом при интегрировании по  $u$  при заданном  $s$  является  $2t - s$ . Поэтому можно преобразовать двойной интеграл следующим образом:

$$\begin{aligned} \int_0^t \int_0^t e^{\gamma(x+y)} G(x-y) dx dy &= \frac{1}{2} 2 \int_0^t G(s) ds \int_s^{2t-s} e^{\gamma u} du = \\ &= \frac{1}{\gamma} \int_0^t ds G(s) (e^{\gamma(2t-s)} - e^{\gamma s}). \end{aligned} \quad (6.15)$$

Рассмотрим соотношение (6.13) в пределе  $t \rightarrow \infty$ . Благодаря присутствию в двойном интеграле экспоненциального множителя исчезающий вклад дает лишь первый член в правой части (6.15). Привлекая формулу (6.9), получаем

$$\begin{aligned} \langle v^2 \rangle &= \frac{1}{\gamma} \int_0^\infty d\omega \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty ds D(\omega) (\cos \omega s) e^{-\gamma s} = \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty d\omega \frac{D(\omega)}{\omega^2 + \gamma^2}. \end{aligned} \quad (6.16)$$

В соответствии с законом о равномерном распределении энергии по степеням свободы левая часть этого соотношения равна  $kT/m$ , т. е.

$$\frac{kT}{m} = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty d\omega \frac{D(\omega)}{\omega^2 + \gamma^2}. \quad (6.17)$$

В вышеприведенных рассуждениях не был конкретизирован вид спектральной плотности. В тех случаях, когда временная корреляция между  $X(t)$  и  $X(t+s)$  существует лишь в течение очень короткого промежутка времени, автокорреляционная функция  $G(s)$  ведет себя подобно  $\delta$ -функции и поэтому ее спектр можно считать белым:

$$D(\omega) = D(+0) = D. \quad (6.18)$$

Здесь  $D$  — постоянная и  $+0$  обозначает, что  $\omega \rightarrow 0$  со стороны положительных значений  $\omega$ . Интегрируя (6.17) и используя соотношение (6.12), получаем

$$\gamma = \frac{m}{kT} \int_0^\infty \langle X(t) X(t+s) \rangle ds. \quad (6.19)$$

Это одномерный вариант формулы (5.18).

## § 7. Рассеяние нейтронов

В экспериментах по рассеянию на веществах, находящихся в конденсированном состоянии, эффективность зондирующего излучения зависит от его энергии и импульса. Максимальной эффективности следует ожидать, если эти величины имеют надлежащие порядки. Электронные и электромагнитные пучки обычно имеют энергии порядка 10 кэВ, в то время как нейтронные пучки перекрывают диапазон 1—100 МэВ. Длина волны излучения должна быть сравнима с межатомными расстояниями, в связи с чем напомним, что для жидкостей или твердых тел величина  $2\lambda$ , деленная на расстояние между атомами, имеет порядок нескольких обратных ангстрем.

При рассмотрении эффективности зондирующего излучения следует принимать во внимание квантовомеханическое соотношение между энергией и импульсом:

$$\hbar\omega = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}.$$

Из-за существования этого соотношения, вообще говоря, невозможно одновременно выбрать надлежащие порядки величин для  $\omega$  и  $k$ . Однако для нейтронов это соотношение приводит к длине волны порядка атомных размеров и к энергиям порядка тепловых энергий. По этой причине эксперименты по рассеянию нейтронов приобрели важное значение для исследования конденсированных состояний вещества. С другой стороны, электронные пучки должны иметь довольно высокие энергии для того, чтобы можно было воспользоваться борновским приближением, но в этом случае длина волны становится довольно малой. В подобной ситуации эффективно лишь рассеяние на малые углы. Рентгеновские

лучи и мессбауэровское  $\gamma$ -излучение используются, вообще говоря, только для пространственного (т. е. импульсного) анализа.

Рассеяние электромагнитных волн определяется пространственной корреляцией рассеивающих частиц. Рассеяние нейтронов, однако, зависит не только от пространственной, но и от временной корреляции рассеивающих частиц.

Пространственно-временная корреляционная функция, введенная в 1954 г. Ван Ховом [8], согласно определению дает вероятность найти частицу в момент времени  $t$  в точке  $\mathbf{r}$ , если в момент  $t = 0$  частица находилась в начале координат. Поскольку для  $N$ -частичной системы оператор плотности в  $\mathbf{r}, t$ -представлении выражается через  $\delta$ -функции Дирака

$$n_t(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t)),$$

то эту вероятность можно представить в виде

$$G(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i,j} \int d\mathbf{r}' \delta[\mathbf{r} + \mathbf{r}_i(0) - \mathbf{r}'] \delta[\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j(t)] \right\rangle, \quad (7.1)$$

где

$$\mathbf{r}_j(t) = e^{iHt/\hbar} \mathbf{r}_j e^{-iHt/\hbar} \quad (7.2)$$

— оператор координаты  $j$ -й частицы в представлении Гейзенберга,  $H$  — гамильтониан всей системы (за исключением нейтронов) и скобки  $\langle \dots \rangle$  обозначают статистическое усреднение по равновесному ансамблю.

В классических системах векторы  $\mathbf{r}_j(t)$  и  $\mathbf{r}_i(0)$  являются коммутирующими величинами. Для квантовых систем это утверждение несправедливо при  $t \neq 0$ , поэтому функция  $G(\mathbf{r}, t)$  становится комплексной. Представим ее в виде

$$G(\mathbf{r}, t) = G_0(\mathbf{r}, t) + iG_1(\mathbf{r}, t), \quad (7.3)$$

где  $G_0$  и  $G_1$  — действительные величины. Можно показать, что  $G_0$  является четной, а  $G_1$  — нечетной функцией своих аргументов. При  $t = 0$  функция  $G_1$  обращается в нуль и поэтому в соответствии с формулой (6.7.19)

$$\begin{aligned} G(\mathbf{r}, 0) = G_0(\mathbf{r}, 0) &= \delta(\mathbf{r}) + N^{-1} \left\langle \sum_{i \neq j} \delta(\mathbf{r} + \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \right\rangle = \\ &= \delta(\mathbf{r}) + n^{-1} \rho_2(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (7.4)$$

где  $\rho_2(\mathbf{r})$  является парной функцией распределения в том случае, если это выражение соответствует классическим системам. Для однородных жидкостей и газов функция  $G(\mathbf{r}, t)$  при больших  $\mathbf{r}$  и  $t$  дает плотность числа частиц.

Функция  $G(\mathbf{r}, t)$  связана с дифференциальным сечением рассеяния нейтронов соотношением

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = b^2 \frac{k}{k_0} S(q, \omega), \quad (7.5)$$

где

$$S(q, \omega) = \int \{ \exp [i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t)] \} [G(\mathbf{r}, t) - n] d\mathbf{r} dt. \quad (7.6)$$

Формула (7.5) описывает рассеяние нейтронов, при котором волновой вектор изменяется от  $\mathbf{k}_0$  до  $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0 - \mathbf{q}$  и передается энергия  $\hbar\omega$ , где

$$\omega = \frac{\hbar(k_0^2 - k^2)}{2m}. \quad (7.7)$$

Постоянная  $b$  в формуле (7.5) связана с полной площадью мишени:

$$b^2 = \frac{a^2 N}{2\pi}. \quad (7.8)$$

Мы рассматриваем рассеяние, не зависящее от спина, когда все центры рассеяния характеризуются одинаковой длиной рассеяния  $a$ . При рассеянии медленных нейтронов изменение энергии имеет такой же порядок, как и энергия падающих нейтронов, однако борновское приближение остается применимым, как и в случае рассеяния рентгеновских лучей. Обычно ядро-мишень описывается псевдопотенциалом

$$\phi(\mathbf{r}) = \left( \frac{4\pi a \hbar^2}{m} \right) \delta(\mathbf{r}). \quad (7.9)$$

Рассеяние электромагнитных волн описывается формулой, фактически совпадающей с (7.5), если выполняются следующие предположения:

- электронны, вызывающие рассеяние, тесно связаны с ядром;
- в процессе рассеяния не происходит изменения электронных состояний;
- передача энергии мала.

Согласно Ландау и Лифшицу [9], при рассеянии света в пределе малых волновых чисел коэффициент  $b$  следующим образом связан с зависящей от частоты диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$ :

$$b = \frac{2}{3} \frac{k_0^2}{4\pi} \left[ \frac{\partial \epsilon(\omega_0)}{\partial n} \right]_T.$$

Здесь  $\omega_0$  — частота и  $k_0$  — волновое число падающего света. Эта формула отвечает случаю, когда падающий и рассеянный свет поляризован так, что электрический вектор перпендикулярен плоскости  $(\mathbf{k}_0, \mathbf{k})$ .

Функция  $G$ , определенная выражением (7.1), связана с корреляционной функцией плотности — плотность:

$$n_0 G(\mathbf{r}' - \mathbf{r}, t' - t) = \langle n_t(\mathbf{r}) n_{t'}(\mathbf{r}') \rangle, \quad (7.10)$$

где  $n_0$  — равновесная плотность. Выделяя в этом соотношении действительную и мнимую части, запишем

$$n_0 G_0(\mathbf{r}' - \mathbf{r}, t' - t) = \frac{1}{2} \langle n_t(\mathbf{r}) n_{t'}(\mathbf{r}') + n_{t'}(\mathbf{r}') n_t(\mathbf{r}) \rangle; \quad (7.11)$$

$$i n_0 G_1(\mathbf{r}' - \mathbf{r}, t' - t) = \frac{1}{2} \langle n_t(\mathbf{r}) n_{t'}(\mathbf{r}') - n_{t'}(\mathbf{r}') n_t(\mathbf{r}) \rangle. \quad (7.12)$$

Можно показать, что функция  $G_1$  связана с локальным возмущением плотности, вызванным нейтронами. Вычисляя плотность всей системы (т. е. нейтронов и мишеней) в момент времени  $t$  в точке  $\mathbf{r}$  с точностью до первого порядка по длине рассеяния  $a$ , приходим к соотношению

$$n(\mathbf{r}, t) = n_0 - \left( \frac{4\pi a \hbar^2}{m} \right) \left( \frac{2n_0}{\hbar} \right) \int_{-\infty}^t dt' G_1(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{t'}, t - t'). \quad (7.13)$$

Мы не будем приводить доказательство этого результата. Однако формулу (7.13) можно понять на основе проведенного в гл. 13 общего рассмотрения линейного отклика системы на внешние возмущения.

В тепловом равновесии число частиц, покидающих некоторую энергетическую область и число частиц, входящих в нее, должно быть одинаково. Привлекая принцип детального баланса, можно вывести другое важное соотношение между  $G_0$  и  $G_1$ . С этой целью заметим, что процесс  $\mathbf{k}_0 \rightarrow \mathbf{k}$  и обратный ему процесс  $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}_0$  могут быть уравновешены следующим образом [10]:

$$\frac{\sigma(\mathbf{k}_0 \rightarrow \mathbf{k})}{k^2} \cdot \frac{k_0^3}{\sigma(\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}_0)} = e^{-\hbar\omega/kT}. \quad (7.14)$$

Если воспользоваться функцией  $S(q, \omega)$ , то последнее соотношение дает

$$S(q, -\omega) = S(q, \omega) e^{-\hbar\omega/kT}. \quad (7.15)$$

Таким образом,

$$\frac{S(q, \omega) - S(q, -\omega)}{2} = \text{th} \left( \frac{\hbar\omega}{2kT} \right) \frac{S(q, \omega) + S(q, -\omega)}{2}. \quad (7.16)$$

Из (7.6) вытекает соотношение

$$G_1(\mathbf{r}, t) = -\text{th} \left( \frac{\hbar}{2kT} \frac{\partial}{\partial t} \right) G_0(\mathbf{r}, t), \quad (7.17)$$

которое в классическом пределе имеет вид

$$\frac{2kT}{\hbar} G_1(\mathbf{r}, t) = -\frac{\partial}{\partial t} G_0(\mathbf{r}, t). \quad (7.18)$$

## § 8. Уравнение Фоккера — Планка

Функция распределения вероятности  $f_2(x_2, t_2; x_1, t_1)$  двух групп переменных  $(x_1, t_1)$  и  $(x_2, t_2)$  связана с одночастичной функцией распределения  $f_1(x_1, t_1)$  соотношением

$$f_2(x_2, t_2; x_1, t_1) = K(x_2, t_2; x_1, t_1) f_1(x_1, t_1), \quad (8.1)$$

где  $K$  — условная вероятность группы  $(x_2, t_2)$  при заданных  $(x_1, t_1)$ . Так как функции  $f_2$  и  $f_1$  положительны, величина  $K$  также положительна. Кроме того, если

$$f_1(x_2, t_2) = \int f_2(x_2, t_2; x_1, t_1) dx_1, \quad (8.2)$$

то справедливы следующие соотношения:

$$\int K(x_2, t_2; x_1, t_1) dx_2 = 1, \quad (8.3)$$

$$\int K(x_2, t_2; x_1, t_1) f_1(x_1, t_1) dx_1 = f_1(x_2, t_2). \quad (8.4)$$

Если условная вероятность (вероятность перехода)  $K$  из  $(x_1, t_1)$  в  $(x_2, t_2)$  зависит только от этих двух точек, процесс называется *марковским*. Если вероятность перехода зависит от процессов, предшествующих  $(x_1, t_1)$ , то процесс является немарковским. Последовательность событий  $x_1, x_2, \dots$ , построенная с помощью  $K$ , образует *марковскую цепь*. Рассматривая последовательность процессов  $(x_1, t_1) \rightarrow (x_2, t_2) \rightarrow (x_3, t_3)$ , нетрудно убедиться, что вероятность перехода удовлетворяет *уравнению Чепмена — Колмогорова*

$$K(x_3, t_3; x_1, t_1) = \int K(x_3, t_3; x_2, t_2) K(x_2, t_2; x_1, t_1) dx_2, \quad (8.5)$$

т. е. вероятность перехода  $K(x_3, t_3; x_1, t_1)$  получается рассмотрением всех переходов через промежуточные точки  $x_2$ .

В соотношениях (8.4) и (8.5) нет необходимости производить интегрирование по  $t$ , так как функции распределения  $f_1$  и  $f_2$  нормированы в  $x$ -пространстве. Отметим, что символ  $x$  может соответствовать многим переменным, которые задаются в один и тот же момент времени  $t$ . Таким образом,  $x = x(t)$ , и вероятность перехода  $K$  можно считать зависящей от разности времен  $t_2 - t_1$ .

Если частица перемещается в фазовом пространстве из точки  $x = (\mathbf{r}, \mathbf{p} - \Delta\mathbf{p})$ , в которой она находилась в момент времени  $t$ , в точку  $x + \Delta x = (\mathbf{r} + \Delta\mathbf{r}, \mathbf{p})$ , в которую она попадает к моменту времени  $t + \Delta t$ , то соотношение (8.4) для  $f = f_1$  принимает вид

$$f(\mathbf{r} + \Delta\mathbf{r}, \mathbf{p}; t + \Delta t) = \int K(t + \Delta t; t) f(\mathbf{r}, \mathbf{p} - \Delta\mathbf{p}; t) d(\Delta\mathbf{r}) d(\Delta\mathbf{p}), \quad (8.6)$$

где опущена часть аргументов у  $K$ . При малых  $\Delta t$  применима ньютоновская механика. Поэтому  $\Delta \mathbf{r} = \mathbf{p}\Delta t/m$  и мы можем положить

$$K(t + \Delta t; t) = W(\Delta \mathbf{p}; \mathbf{p}) \delta\left(\Delta \mathbf{r} - \frac{\mathbf{p}\Delta t}{m}\right), \quad (8.7)$$

где  $W(\Delta \mathbf{p}; \mathbf{p})$  — вероятность перехода из точки  $\mathbf{p}$  в точку  $\mathbf{p} + \Delta \mathbf{p}$ . Подставляя (8.7) в (8.6) и разлагая обе части в ряд по  $\Delta \mathbf{r}$ ,  $\Delta \mathbf{p}$  и  $\Delta t$ , получаем

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f\right) \Delta t + O(\Delta t^2) = -\nabla_{\mathbf{p}} \cdot \langle \Delta \mathbf{p} \rangle f + \frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{p}} \nabla_{\mathbf{p}} : \langle \Delta \mathbf{p} \Delta \mathbf{p} \rangle f + \dots \quad (8.8)$$

Таким образом, мы приходим к уравнению Фоккера — Планка в фазовом пространстве:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f = -\nabla_{\mathbf{p}} \cdot \frac{\langle \Delta \mathbf{p} \rangle}{\Delta t} f + \frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{p}} \nabla_{\mathbf{p}} : \frac{\langle \Delta \mathbf{p} \Delta \mathbf{p} \rangle}{\Delta t} f + \dots \quad (8.9)$$

Дифференциальное уравнение такого типа может быть решено при подходящем граничном условии с помощью характеристических дифференциальных уравнений, описывающих движение частицы. Как и в случае уравнения Ланжевена, можно считать, что движение частицы в фазовом пространстве представляет процесс случайного блуждания. В таком случае можно предположить, что

$$\Delta \mathbf{p} = -\gamma \mathbf{p} \Delta t + m \mathbf{X} \Delta t, \quad (8.10)$$

где  $m \mathbf{X}$  — флуктуирующая сила, а также что вероятность перехода  $W(\Delta \mathbf{p}; \mathbf{p})$  имеет такой же вид, как и  $\tau(\bar{\mathbf{X}}(\Delta t))$  в формуле (4.5):

$$W(\Delta \mathbf{p}; \mathbf{p}) = \frac{1}{(4\pi m^2 q \Delta t)^{3/2}} \exp\left[-\frac{|\Delta \mathbf{p} + \gamma \mathbf{p} \Delta t|^2}{4m^2 q \Delta t}\right]. \quad (8.11)$$

Тогда после усреднения получаем

$$\langle \Delta \mathbf{p} \rangle = -\gamma \mathbf{p} \Delta t, \quad \langle \Delta p_i \Delta p_j \rangle = 2m^2 q \Delta t \delta_{ij}. \quad (8.12)$$

Следовательно, в изотропном случае уравнение (8.9) превращается в уравнение Фоккера — Планка в его стандартной форме:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f = \gamma \nabla_{\mathbf{p}} \cdot (f \mathbf{p}) + q m^2 \nabla_{\mathbf{p}}^2 f. \quad (8.13)$$

Решение уравнения этого типа, сводящееся в равновесном случае к максвелловскому распределению, легко получить с помощью характеристических уравнений, описывающих движение частицы. Это решение подобно решению уравнения Ланжевена в координатном пространстве.

Уравнение Фоккера — Планка отображает необратимость поведения системы. Два члена в правой части представляют изменения, обусловленные трением и диффузией в пространстве импульсов соответственно. Это означает, что кинетические коэффициенты можно получить, рассматривая диффузию в пространстве импульсов [11].

### § 9<sup>†</sup>. Задача о блуждании без пересечений

Теория случайных блужданий была успешно применена к полимерам и к некоторым другим задачам. Однако взаимодействия, существующие в молекулах реального полимера, вызывают фазовые переходы и другие важные эффекты. Даже если принять простую модель «жемчужного ожерелья», в которой полимерная цепь состоит из твердых сфер с постоянной длиной связи, то мы встретимся с задачей о блуждании без пересечений. В этой задаче частица, совершающая случайное блуждание, движется таким образом, что не пересекает собственный след. Поэтому следует ожидать, что она уходит дальше, чем при обычных случайных блужданиях. В соответствии с этим полимерная цепь будет увеличиваться. Рассчитаем это увеличение, выразив его через среднеквадратичное расстояние от одного до другого конца молекулы в виде гибкой цепи, состоящей из  $N$  элементов.

С этой целью введем статистическую сумму  $Z(r)$  цепи с заданным расстоянием  $r$  от одного до другого конца:

$$Z(r) = \int \prod_{i=1}^N d\mathbf{r}_i \prod_{i=1}^{N-1} \delta(|\mathbf{r}_{i+1} - \mathbf{r}_i| - b) \delta(|\mathbf{r}_1|) (4\pi b^2)^{-N} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_N) e^{-\beta \Phi}, \quad (9.1)$$

где  $\Phi = \sum \phi_{ij}$  — полный внутримолекулярный потенциал,  $b$  — длина связи и  $\mathbf{r}$  — заданный вектор, соединяющий два конца цепи, один из которых фиксирован в начале координат. В (9.1)  $\delta$ -функции Дирака обеспечивают постоянство расстояния между соседними единицами цепи; через  $\mathbf{r}_i$  обозначена координата  $i$ -й единицы.

Больцмановский множитель в подынтегральном выражении можно разложить в ряд с использованием  $f$ -функции Майера  $f(r) = e^{-\beta \phi(r)} - 1$ . Вводя параметр упорядочения  $\varepsilon$ , указывающий число  $f$ -функций, статистическую сумму (9.1) можно представить в форме

$$Z(r, \varepsilon) = \sum_l \frac{\varepsilon^l G_l(r)}{l!}. \quad (9.2)$$



Удобно ввести преобразование

$$\tilde{Z}(\lambda, \varepsilon) = \int (\exp - \lambda r^2) Z(r, \varepsilon) dr. \quad (9.3)$$

Тогда из (9.2) получаем [12]

$$\tilde{Z}(\lambda, \varepsilon) = \sum_l \frac{\varepsilon^l g_l}{l!}, \quad g_l = \int G_l(r) (\exp - \lambda r^2) dr. \quad (9.4)$$

Как было показано в гл. 5, § 5, логарифм  $\tilde{Z}$  может быть разложен в ряд по степеням  $\varepsilon$  с семиинвариантами Тия в качестве коэффициентов:

$$\ln \tilde{Z} = \sum_l \frac{\varepsilon^l b_l(\lambda)}{l!}, \quad (9.5)$$

$$\begin{aligned} b_0 &= \ln g_0, \\ b_1 &= \frac{g_1}{g_0}, \\ b_2 &= \frac{g_2}{g_0} - \left(\frac{g_1}{g_0}\right)^2, \\ b_3 &= \frac{g_3}{g_0} - \frac{3g_1g_2}{g_0^2} + 2\left(\frac{g_1}{g_0}\right)^3. \end{aligned} \quad (9.6)$$

Формальное дифференцирование интегрального преобразования (9.3) приводит к следующему групповому разложению среднеквадратичного расстояния  $\langle r^2 \rangle$  от одного конца цепи до другого:

$$\langle r^2 \rangle = \sum_l \frac{1}{l!} \left[ \frac{\partial b_l(\lambda)}{\partial (-\lambda)} \right]_{\lambda=0}. \quad (9.7)$$

Итак,  $\langle r^2 \rangle$  можно получить тем же путем, как и давление неидеального газа.

Чтобы продвинуться дальше, удобно ввести векторы связей:

$$\begin{aligned} s_i &= r_i - r_{i-1}, \quad i = 2, 3, \dots, N, \\ s_1 &= r_1 = 0. \end{aligned} \quad (9.8)$$

Статистическая сумма  $Z(r)$  принимает вид

$$\begin{aligned} Z(r) &= \int \prod_{i=2}^N ds_i \delta(|s_i| - b) (4\pi b^2)^{-N} \delta\left(r - \sum_{i=2}^N s_i\right) \times \\ &\times \prod_{l < m} [1 + f(s_{l+1} + \dots + s_m)]. \end{aligned} \quad (9.9)$$

Первый коэффициент в разложении (9.2) можно привести к виду

$$\begin{aligned} G_1(r) &= \sum_{l < m} \int \prod_{i=2}^m ds_i \delta(|s_i| - b) (4\pi b^2)^{-N} \times \\ &\times \delta\left(r - \left(\sum_2^l s_i + \sum_{l+1}^m s_i + \sum_{m+1}^N s_i\right)\right) f\left(\sum_{l+1}^m s_i\right). \end{aligned} \quad (9.10)$$

Удобно ввести новые переменные:

$$x = \sum_2^l s_i, \quad y = \sum_{l+1}^m s_i, \quad z = \sum_{m+1}^N s_i. \quad (9.11)$$

Тогда приходим к соотношению

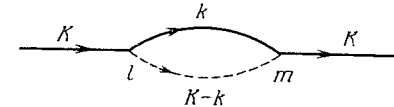
$$G_1(r) = \sum_{l < m} \int G_{l-1}^0(x) G_{m-l}^0(y) G_{N-m}^0(z) f(y) \delta(r - x - y - z) dx dy dz, \quad (9.12)$$

в котором

$$G_l^0(x) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int [S(K)]^l \exp iK \cdot x dK, \quad (9.13)$$

$$S(K) = \frac{\sin Kb}{Kb}. \quad (9.14)$$

Смысл соотношения (9.12) очевиден. Оно всего лишь устанавливает, что  $G_1(r)$  является суммой однопетлевых диаграмм, подобных показанной на фиг. 7.1. Жирная линия соответствует связи,



Фиг. 7.1. Изображение корреляции первого порядка в импульсном пространстве.

Импульс, соответствующий линии цепи, сохраняется в вершинах  $l$  и  $m$ , в которых начинается и кончается линия взаимодействия.

а пунктирная — функции  $f(y)$ . Отметим, что эта диаграмма представляет подынтегральное выражение соотношения (9.12) в импульсном пространстве. Используя (9.13) и выполняя интегрирование в координатном пространстве, получаем

$$\begin{aligned} G_1(r) &= \sum_{l < m} \frac{1}{(2\pi)^6} \int (\exp iK \cdot r) [S(K)]^{N-1} \left[ \frac{S(k)}{S(K)} \right]^{m-l} \times \\ &\times \tilde{f}(K - k) dK dk, \end{aligned} \quad (9.15)$$

где  $\tilde{f}(k)$  — фурье-образ  $f$ -функции Майера.

В выражении (9.15) фигурируют лишь два импульса,  $K$  и  $k$ , что представляет собой результат «закона сохранения импульса», показанного на фиг. 7.1. Показатель степени  $N - 1$  в (9.15) соответствует полному числу звеньев, а показатель  $(m - l)$  при  $[S(k)/S(K)]$  отвечает числу петель. Все коэффициенты высших порядков также могут быть представлены подобными собственно-энергетическими диаграммами, а при построении их подынтегральных выражений справедливы аналогичные простые правила. Когда конфигурация цепи задана, ее вклад в  $Z(r)$  легко выписать.

Для больших  $r$  основной вклад в интеграл (9.13) дает, в особенности при больших  $l$ , область малых  $K$ . Таким образом, разлагая  $S(K)$ , получаем асимптотическое выражение

$$G_l^0(x) = \left(\frac{3}{2\pi b^2 l}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3r^2}{2b^2 l}\right). \quad (9.16)$$

Из (9.7) находим первое приближение для  $\langle r^2 \rangle$  для длинной цепи:

$$\langle r^2 \rangle = \langle r^2 \rangle^0 + \frac{1}{2} N^2 \{ \langle r^2 f(r) \rangle^0 - \langle r^2 \rangle^0 \langle f(r) \rangle^0 \}, \quad (9.17)$$

где  $\langle \dots \rangle^0$  обозначает среднее, вычисленное с функцией распределения  $G_N^0(r)$ .

Чтобы получить результат в более явной форме, необходимо конкретизировать вид потенциальной функции  $\phi(r)$ . Нетрудно показать, что для модели «жемчужного ожерелья»

$$\tilde{f}(k) = -\frac{4\pi}{k^3} (\sin ak - ak \cos ak), \quad (9.18)$$

где  $a$  — диаметр жесткой сферы. Поскольку функция  $\tilde{f}(k)$  мала всюду, за исключением области малых значений  $k$ , можно аппроксимировать ее выражением  $-4\pi a^3/3$ . Тогда для длинной цепи получаем

$$\langle r^2 \rangle = Nb^2 + \frac{8}{(6\pi)^{1/2}} \frac{a^3}{b} N^{3/2}, \quad (9.19)$$

где первый член есть результат случайного блуждания, а второй представляет в первом порядке эффект блуждания без пересечений. Как мы и ожидали, этот член положителен, так что в среднем размер цепи увеличивается.

Аналогично можно вычислить члены высших порядков. Вычисления, однако, становятся все более сложными. В действительности вопрос о вычислении  $\langle r^2 \rangle$  во всех порядках пока еще остается открытым.

## ЗАДАЧИ

## 1. Уравнение диффузии

$$\frac{\partial W}{\partial t} = D \nabla^2 W$$

можно решить, привлекая функцию Грина  $K(r_2, t_2; r_1, t_1)$ , удовлетворяющую уравнению

$$\frac{\partial K}{\partial t_2} - D \nabla_2^2 K(r_2, t_2; r_1, t_1) = \delta(t_2 - t_1) \delta(r_2 - r_1),$$

где  $\nabla_2$  действует на координаты с индексом 2. Предполагая, что броуновская частица при  $t = 0$  находилась в точке  $r = 0$ , доказать, что

$$K(r_2, t_2; r_1, t_1) = \frac{\theta(t_2 - t_1)}{[4\pi D(t_2 - t_1)]^{3/2}} \exp\left[-\frac{(r_2 - r_1)^2}{4D(t_2 - t_1)}\right],$$

где

$$\theta(t) = \begin{cases} 1, & t > 0, \\ 0, & t < 0. \end{cases}$$

## 2. Показать, что в задаче 1

$$K(r_2, t_2; r_1, t_1) = \int K(r_2, t_2; r_3, t_3) K(r_3, t_3; r_1, t_1) dr_3.$$

3. Найти в интегральной форме вероятность того, что броуновская частица пройдет через  $n$  интервалов, ограничивающих ее траекторию так, что

$$a_j \leq r_j \leq b_j, \quad j = 1, 2, \dots, n,$$

где  $a_j$  и  $b_j$  — заданные постоянные векторы <sup>1)</sup>.

4. Произвольный функционал  $F[r(t)]$  от траектории броуновской частицы можно рассматривать как предел функции от  $n + 1$  точек  $r_0, r_1, \dots, r_n$ , где  $r_j = r[j(t - t_0)/n]$  и  $r_0 = r(0)$ . Записать выражение для среднего значения этого функционала, взятого по траекториям броуновской частицы, начавшей движение из точки  $r_0$  при  $t = 0$  <sup>1)</sup>.

5. Диффузия броуновской частицы в поле силы  $\Phi(r)$  может быть описана дифференциальным уравнением

$$\frac{\partial W}{\partial t} = D \left[ \nabla^2 W - \frac{\gamma}{kTD} \Phi(r) W \right].$$

Найти функцию Грина для дифференциального уравнения такого типа.

6. Используя результаты процесса случайного блуждания, выраженные формулами (4.11) и (4.15)  $\langle r^2 \rangle = 6Dt$  и замечая, что вектор смещения  $r$  связан со скоростью соотношением

$$r(t) = \int_0^t v(t') dt',$$

выразить коэффициент диффузии  $D$  через корреляционную функцию скоростей. Предположить, что корреляция скоростей зависит только от разности времен и столь быстро обращается в нуль, что интегрирование по этой разности можно распространить до бесконечности.

<sup>1)</sup> Решение этих задач приводит к построению меры Винера и интеграла по траекториям, с теорией которых читатель может познакомиться, прочитав обзор [14]. — Прим. перев.

7. Для заряженных частиц формулу (4.12) можно переписать в виде

$$D = \frac{kT}{e} \frac{e}{m\gamma} = \frac{kT}{e} \mu,$$

где  $\mu$  — подвижность в единичном электрическом поле. Используя это соотношение, называемое *формулой Нернста*, выразить подвижность через автокорреляционную функцию скоростей. Кроме того, выразить  $e\mu$  через  $j = ev$  и дать интерпретацию результата.

#### ОСНОВНАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Chandrasekhar S., Rev. Mod. Phys., 15, 1 (1943). (Имеется перевод: С. Чандрасекар, Стохастические проблемы в физике и астрономии, М., 1947).  
Lax M., Rev. Mod. Phys., 32, 25 (1960).

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Einstein A., Ann. Phys., 17, 549 (1905).
2. Montroll E. W., Comm. Pure Appl. Math., 5, 415 (1952).
3. Isihara A., Adv. Polymer Sci., 5, 531 (1968).
4. Lebowitz J. L., Rubin R. J., Phys. Rev., 131, 2381 (1963).
5. Resibois P., Davis H. T., Physica, 30, 1077 (1964).
6. Mazur P., Oppenheim I., Journ. Phys. Soc. Japan, Suppl., 26, 35 (1969).
7. Green M. S., Journ. Chem. Phys., 19, 1036 (1951); 20, 1281 (1952); 22, 398 (1954).
8. Van Hove L., Phys. Rev., 95, 249 (1954); Physica, 24, 404 (1958).
9. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М., Электродинамика сплошных сред, М., 1959, гл. 14.
10. Schöfield P., Phys. Rev. Lett., 4, 249 (1960).
11. Toda M., Journ. Phys. Soc. Japan, 9, 440 (1954).
12. Isihara A., Adv. Polymer Sci., 7, 449 (1971).
- 13\* Броуновское движение, сб. статей А. Эйнштейна и М. Смолуховского, М.—Л., 1936.
- 14\* Гельфанд И. М., Яглом А. М., УМН, 11, 77 (1956).
- 15\* Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М., Механика сплошных сред, М., 1953, § 22.

## Глава 8

### СТАТИСТИКА РЕШЕТКИ

Статистическая теория ферромагнетизма, начало которой положил Изинг в своей диссертации [1], стала теперь основной частью теории фазовых переходов. В модели Изинга рассматривается решетка, состоящая из спинов, причем каждый спин принимает одно из двух значений,  $+1/2$  и  $-1/2$ , и взаимодействует только со своими ближайшими соседями. Преимуществом этой модели является ее простота, чем и определяется широкая область применимости модели и удобство ее математического исследования.

Изинг рассматривал только одномерную решетку из спинов и поэтому не обнаружил спонтанной намагниченности, характерной для ферромагнетика. Первое исследование ферромагнитных свойств двумерной решетки Изинга было выполнено Пайерлсом [2] в 1936 г., а в 1941 г. Крамерс и Ванье [3] развили теорию решетки Изинга, введя понятие дуальной решетки. Допустив, что точка фазового перехода существует, они точно определили температуру перехода. В 1944 г. Онсагер сделал следующий шаг в изучении статистической механики фазовых переходов, строго решив двумерную проблему Изинга и доказав существование фазового перехода. Это было выдающееся событие, так как до Онсагера оставалось неизвестным, может ли строгая теория объяснить фазовый переход.

Важная роль статистической теории решетки Изинга объясняется тем, что она находит применение при рассмотрении самых разнообразных магнитных и немагнитных систем. Сюда входят ферромагнетики, антиферромагнетики, ферримагнетики, бинарные смеси, решеточная модель жидкости, адсорбция на поверхности, «плавление» ДНК и т. д. Поэтому статистика решетки Изинга занимает видное место среди других вопросов статистической механики.

Тем не менее нужно упомянуть, что еще до того, как был обнаружен фазовый переход в решетке Изинга, Гейзенберг [4] в 1928 г. предложил другую модель ферромагнетика. В модели Гейзенберга в каждом узле решетки сосредоточен полный магнитный момент атома, который может быть представлен трехмерным оператором спина  $\mathbf{S}$ . Взаимодействие между атомами — ближайшими соседями — выражается гамильтонианом

$$H = - \sum_{(ij)} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j.$$

7. Для заряженных частиц формулу (4.12) можно переписать в виде

$$D = \frac{kT}{e} \frac{e}{m\gamma} = \frac{kT}{e} \mu,$$

где  $\mu$  — подвижность в единичном электрическом поле. Используя это соотношение, называемое *формулой Нернста*, выразить подвижность через автокорреляционную функцию скоростей. Кроме того, выразить  $e\mu$  через  $j = ev$  и дать интерпретацию результата.

#### ОСНОВНАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Chandrasekhar S., Rev. Mod. Phys., 15, 1 (1943). (Имеется перевод: С. Чандрасекар, Стохастические проблемы в физике и астрономии, М., 1947).  
Lax M., Rev. Mod. Phys., 32, 25 (1960).

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Einstein A., Ann. Phys., 17, 549 (1905).
2. Montroll E. W., Comm. Pure Appl. Math., 5, 415 (1952).
3. Ishihara A., Adv. Polymer Sci., 5, 531 (1968).
4. Lebowitz J. L., Rubin R. J., Phys. Rev., 131, 2381 (1963).
5. Resibois P., Davis H. T., Physica, 30, 1077 (1964).
6. Mazur P., Oppenheim I., Journ. Phys. Soc. Japan, Suppl., 26, 35 (1969).
7. Green M. S., Journ. Chem. Phys., 19, 1036 (1951); 20, 1281 (1952); 22, 398 (1954).
8. Van Hove L., Phys. Rev., 95, 249 (1954); Physica, 24, 404 (1958).
9. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М., Электродинамика сплошных сред, М., 1959, гл. 14.
10. Schöfield P., Phys. Rev. Lett., 4, 249 (1960).
11. Toda M., Journ. Phys. Soc. Japan, 9, 440 (1954).
12. Ishihara A., Adv. Polymer Sci., 7, 449 (1971).
- 13\*. Броуновское движение, сб. статей А. Эйнштейна и М. Смолуховского, М.—Л., 1936.
- 14\*. Гельфанд И. М., Яглом А. М., УМН, 11, 77 (1956).
- 15\*. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М., Механика сплошных сред, М., 1953, § 22.

## Глава 8

### СТАТИСТИКА РЕШЕТКИ

Статистическая теория ферромагнетизма, начало которой положил Изинг в своей диссертации [1], стала теперь основной частью теории фазовых переходов. В модели Изинга рассматривается решетка, состоящая из спинов, причем каждый спин принимает одно из двух значений,  $+1/2$  и  $-1/2$ , и взаимодействует только со своими ближайшими соседями. Преимуществом этой модели является ее простота, чем и определяется широкая область применимости модели и удобство ее математического исследования.

Изинг рассматривал только одномерную решетку из спинов и поэтому не обнаружил спонтанной намагниченности, характерной для ферромагнетика. Первое исследование ферромагнитных свойств двумерной решетки Изинга было выполнено Пайерлсом [2] в 1936 г., а в 1941 г. Крамерс и Ванье [3] развили теорию решетки Изинга, введя понятие дуальной решетки. Допустив, что точка фазового перехода существует, они точно определили температуру перехода. В 1944 г. Онсагер сделал следующий шаг в изучении статистической механики фазовых переходов, строго решив двумерную проблему Изинга и доказав существование фазового перехода. Это было выдающееся событие, так как до Онсагера оставалось неизвестным, может ли строгая теория объяснить фазовый переход.

Важная роль статистической теории решетки Изинга объясняется тем, что она находит применение при рассмотрении самых разнообразных магнитных и немагнитных систем. Сюда входят ферромагнетики, антиферромагнетики, ферримагнетики, бинарные смеси, решеточная модель жидкости, адсорбция на поверхности, «плавление» ДНК и т. д. Поэтому статистика решетки Изинга занимает видное место среди других вопросов статистической механики.

Тем не менее нужно упомянуть, что еще до того, как был обнаружен фазовый переход в решетке Изинга, Гейзенберг [4] в 1928 г. предложил другую модель ферромагнетика. В модели ГЕЙЗЕНБЕРГА в каждом узле решетки сосредоточен полный магнитный момент атома, который может быть представлен трехмерным оператором спина  $S$ . Взаимодействие между атомами — ближайшими соседями — выражается гамильтонианом

$$H = - \sum_{(ij)} JS_i \cdot S_j.$$

Такая модель ферромагнетика более реалистична, чем модель Изинга. Однако обменный интеграл  $J$  отрицателен для обычных межатомных расстояний (он положителен для электронов на внутриаомных расстояниях). С другой стороны, для объяснения явления ферромагнетизма в рамках модели Гейзенберга необходима положительность обменной энергии. Модель Изинга также основана на допущении положительности  $J$ .

Сложность гамильтониана Гейзенберга затрудняет его изучение в статистической теории. Хотя высоко- и низкотемпературные случаи рассматривались аналитически, строгое исследование модели Гейзенберга трудно осуществить даже в одномерном случае.

Одновременно с развитием теории спиновой решетки разрабатывалась статистическая теория спектра колебаний кристаллической решетки и теория дефектов в решетке (Монтролла [5] и другие [6—8])<sup>1)</sup>. Эти теории в первую очередь учитывают только взаимодействие ближайших соседей. Преимущество такого упрощения, т. е. статистики ближайших соседей, состоит в возможности точного рассмотрения. В отличие от этих теорий классическая вейссовская теория ферромагнетизма рассматривает самосогласованное и дальнедействующее поле.

В этой главе мы примем модель с взаимодействием ближайших соседей;  $N$  будет означать полное число спинов или атомов.

### § 1. Одномерная решетка

Пусть  $\sigma_i$  означает спин  $i$ -го узла одномерного кристалла; тогда статистическая сумма имеет вид

$$Z = \sum_{\sigma_1=\pm 1} \dots \sum_{\sigma_N=\pm 1} \prod_i e^{K\sigma_i\sigma_{i+1}}, \quad (1.1)$$

где произведение берется по всем спиновым парам и

$$K = \frac{J}{2kT}.$$

Здесь  $J$  — постоянная, которая определяется обменной энергией при заданных межатомных расстояниях в кристалле. Суммирование в (1.1) выполняется по всем возможным значениям  $\sigma$ , т. е.  $\pm 1$ . Множитель  $1/2$  введен в  $K$  для того, чтобы спин  $\sigma$  принимал значения  $\pm 1$ .

Введем матрицу  $P$  с элементами  $P(\sigma, \sigma') = \exp(K\sigma\sigma')$ . Так как спин  $\sigma$  равен 1 либо  $-1$ , получаем

$$P(\sigma, \sigma') = e^{K\sigma\sigma'} = \text{ch } K + \sigma\sigma' \text{ sh } K. \quad (1.2)$$

<sup>1)</sup> Эти вопросы также исследовались в 40-е годы И. М. Лифшицем (см. библиографию в [22]), работы которого остались в то время неизвестными группе Монтролла. — Прим. перев.

Последнее равенство является тождеством. Используя это тождество, можно разложить произведение в (1.1) по степеням  $\sigma$ . Вид разложения упрощается благодаря тому, что

$$\sigma_i^2 = 1, \quad \sum_{\sigma_i=\pm 1} \sigma_i = 0. \quad (1.3)$$

Так, члены с нечетными степенями  $\sigma$  обращаются в нуль и остаются только члены с четными степенями. Например, даст вклад множитель  $\sigma_1\sigma_2\sigma_2\sigma_3 \dots \sigma_s\sigma_1$ . При суммировании по значениям спинов в (1.1) такой множитель в силу первого соотношения всегда дает вклад, равный  $2^N$ . В результате получаем

$$Z = (2\text{ch } K)^N + (2\text{sh } K)^N. \quad (1.4)$$

Отметим, что при больших  $N$  существен только первый член.

К этому же результату можно прийти и матричным методом. Рассмотрим задачу на собственные значения

$$\sum_{\sigma'} P(\sigma, \sigma') a(\sigma') = \lambda a(\sigma), \quad (1.5)$$

или в явной форме

$$\begin{bmatrix} e^K & e^{-K} \\ e^{-K} & e^K \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a(1) \\ a(-1) \end{bmatrix} = \lambda \begin{bmatrix} a(1) \\ a(-1) \end{bmatrix}. \quad (1.6)$$

Из секулярного уравнения имеем

$$\lambda = e^K \pm e^{-K} = \begin{cases} 2 \text{ch } K \\ 2 \text{sh } K \end{cases}; \quad (1.7)$$

в результате приходим к выражению (1.4). В частности, для больших  $N$  имеем

$$Z = \lambda_{\text{макс}}^N. \quad (1.8)$$

Вышеизложенный метод применим и при наличии магнитного поля. Нужно только ввести матрицу

$$Q = \begin{bmatrix} e^C & 0 \\ 0 & e^{-C} \end{bmatrix}, \quad C = \frac{H}{kT}, \quad (1.9)$$

и рассмотреть задачу на собственные значения для матрицы  $QP$ . Тогда для максимального собственного значения  $\lambda_{\text{макс}}$  получим

$$\lambda_{\text{макс}} = e^K \text{ch } C + (e^{2K} \text{sh}^2 C + e^{-2K})^{1/2}. \quad (1.10)$$

Таким образом, намагниченность дается выражением

$$I = \frac{\text{sh } C}{(\text{sh}^2 C + e^{-4K})^{1/2}}. \quad (1.11)$$

Приведенные результаты показывают, что статистическая сумма одномерной решетки Изинга не имеет сингулярности и не приводит к фазовому переходу.

Тем не менее, введя дальнедействующее экспоненциальное взаимодействие, Кац, Хеммер и Уленбек [9] получили фазовый переход в одномерном газе. Было показано также, что модель одномерной решетки Изинга полезна для интерпретации экспериментальных кривых «фазового перехода» в цепочке полимеров, как будет рассмотрено в следующем параграфе.

#### Пример. Уравнение Тонкса

Конфигурационную статистическую сумму  $Q$  одномерного газа твердых сфер можно записать в виде

$$Q = \int_{(2N-1)a/2}^{L-(a/2)} dx_N \dots \int_{3a/2}^{x_3-a} dx_2 \int_{a/2}^{x_2-a} dx_1, \quad (1.12)$$

где  $a$  — диаметр твердой сферы. Выполняя замену переменных  $y_j = x_j - (1/2)(2j-1)a$ , получаем

$$Q = \frac{1}{N!} (L - Na)^N \quad (N \gg 1) \quad (1.13)$$

и находим для давления

$$p = \frac{kT}{l-a}, \quad (1.14)$$

где  $l = L/N$  — объем, приходящийся на одну частицу.

### § 2<sup>+</sup>. Переход спираль — клубок в полипептидах и «плавление» ДНК

Некоторые синтетические полипептиды<sup>1)</sup> и белки имеют структуру  $\alpha$ -спирали в упорядоченном состоянии и структуру хаотического клубка в разупорядоченном состоянии. Наиболее известный синтетический полипептид поли- $\gamma$ -бензил- $L$ -глутамат имеет форму спирали в двухлористом этилене и разупорядочен в дихлоруксусной кислоте. У белков и нуклеиновых кислот при высоких температурах устойчивы именно хаотические клубки. У поли- $L$ -глутаминовой кислоты в водном растворе диэтиленового эфира при малых рН и низких температурах устойчива структура спирали.

Молекулы ДНК принимают форму двойной спирали, когда связаны основания четырех различных типов. Они могут «плавиться», если связи между четырьмя основаниями разрываются. Если представить эти молекулы одномерной моделью Изинга [10], то можно считать, что связанные и несвязанные состояния ДНК соответствуют состояниям со спинами, направленными вверх

<sup>1)</sup> Полипептиды — соединения из остатков аминокислот. Они входят в состав белков и встречаются также в свободном виде. — Прим. перев.

и вниз, хотя в такой простой модели и невозможно выделить четыре различных основания.

В случае полипептидных цепочек за возникновение упорядоченного состояния ответственно взаимодействие атомов Н из N—H амидной группы с кислородом в четвертом по порядку амидном радикале. Рассмотрим, однако, переход спираль — клубок с помощью более простой одномерной цепочки с взаимодействием ближайших соседей. Так как вполне возможно, что явление носит кооперативный характер, т. е. образование одной связи вызывает образование других связей, мы построим модельную статистическую сумму по следующим правилам:

- 1) Всякий несвязанный сегмент (—) дает множитель 1.
- 2) Всякий связанный сегмент (+), следующий за связанным сегментом, дает множитель  $s$ .
- 3) Всякий связанный сегмент (+), следующий за несвязанным сегментом (—), вносит множитель  $s^*$ .

Здесь  $s$  и  $s^*$  — параметры, соответствующие больцмановским множителям. Кооперативный характер явления отражен в условии  $s \neq s^*$ .

Так как имеются четыре комбинации из соседних сегментов, введем матрицу

$$P = \begin{bmatrix} 1 & s^* \\ 1 & s \end{bmatrix}. \quad (2.1)$$

Если первый сегмент не связан, статистическая сумма для  $N$  амидных сегментов равна

$$Z(s^*, s) = (1, 0) P^{N-1} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (2.2)$$

Пусть  $\lambda_0$  и  $\lambda_1$  — собственные значения матрицы  $P$  и  $\lambda_0$  — наибольшее собственное значение; тогда

$$Z(s^*, s) \sim \lambda_0^{N-1}. \quad (2.3)$$

Величина  $\lambda_0$  быстро меняется в окрестности  $s \sim 1$ . В самом деле, при  $(1-s)^2 \gg 4s^*$  имеем  $\lambda_0 = 1 + (s^*/s)^{1/2}$  для  $s = 1$  и

$$\begin{aligned} \lambda_0 &\sim 1 + \frac{2s^*}{1-s}, & s < 1, \\ \lambda_0 &\sim s + \frac{2s^*}{1-s}, & s > 1. \end{aligned} \quad (2.4)$$

Таким образом, среднее число спиральных сегментов, равное

$$\langle n \rangle = \frac{\partial (\ln Z)}{\partial (\ln s)} = \frac{Ns}{\lambda_0} \frac{\partial \lambda_0}{\partial s}, \quad (2.5)$$

резко меняется вблизи  $s = 1$ . Можно считать, что условию  $s = 1$  соответствует переход спираль — клубок, или «плавление» ДНК.

## § 3. Принцип дуальности

Статистическая сумма для двумерной изотропной решетки равна

$$Z = \sum_{\sigma_1=\pm 1} \dots \sum_{\sigma_N=\pm 1} \prod_{(ij)} e^{K\sigma_i\sigma_j}, \quad (3.1)$$

где  $(ij)$  означает пару спинов ближайших соседей. Для вычисления правой части удобно воспользоваться тождеством (1.2), которое можно переписать в виде

$$e^{K\sigma\sigma'} = (\operatorname{ch} K) (1 + \sigma\sigma' \operatorname{th} K). \quad (3.2)$$

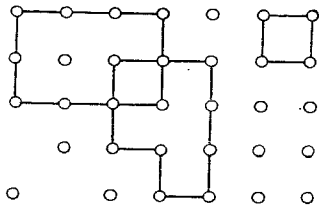
Пусть  $S$  и  $z$  — соответственно полное число спиновых пар и координационное число. Тогда  $S = zN/2$ . Введем обозначение

$$x = \operatorname{th} K$$

и разложим  $Z$  в ряд по степеням  $x$  следующим образом [11]:

$$\begin{aligned} Z &= (\operatorname{ch} K)^S \sum_{\sigma_1=\pm 1} \dots \sum_{\sigma_N=\pm 1} \prod_{(ij)} (1 + x\sigma_i\sigma_j) = \\ &= (\operatorname{ch} K)^S \sum_{\sigma_1=\pm 1} \dots \sum_{\sigma_N=\pm 1} [1 + x \sum_{(ij)} (\sigma_i\sigma_j) + \\ &\quad + x^2 \sum_{(ij)} \sum_{(kl)} (\sigma_i\sigma_j) (\sigma_k\sigma_l) + \dots]. \end{aligned} \quad (3.3)$$

Правую часть можно проиллюстрировать диаграммами на фиг. 8.1,



Фиг. 8.1. Замкнутые многоугольники в решетке Изинга.

которые связывают взаимодействующие спиновые пары. Суммирование по спиновым переменным подчиняется правилу (1.3):

$$\sum_{\pm 1} \sigma_i = 0, \quad \sum_{\pm 1} \sigma_i^2 = 2. \quad (3.4)$$

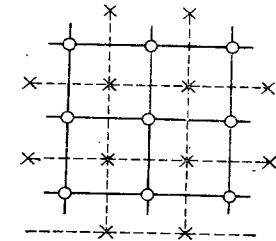
Следовательно, только члены с четными степенями  $\sigma$  дают неисчезающий вклад в  $Z$  или, на языке диаграмм, только замкнутые многоугольники дают вклад в статистическую сумму. Замкнутые многоугольники, содержащие  $m$  линий взаимодействия, вносят в статистическую сумму вклад  $2^m x^m$  независимо от их формы. Следовательно, изинговскую статистику можно связать с вероятностью снова вернуться в исходную точку в результате случайных

блужданий по решетке. Если  $\Omega_n$  есть число замкнутых многоугольников с  $n$  (единичными) сторонами, статистическая сумма принимает вид [11]

$$Z = 2^N (\operatorname{ch} K)^S (1 + \sum_n \Omega_n x^n). \quad (3.5)$$

Эту же статистическую сумму можно получить другим способом. Вместо того чтобы рассчитывать  $Z$  с помощью замкнутых

Фиг. 8.2. Случай, когда квадратная решетка (сплошные линии) и дуальная решетка (штриховые линии) одинаковы (самодуальность).



многоугольников, воспользуемся числом  $r$  пар с противоположно направленными спинами. Пусть  $S$  — полное число спиновых пар. Тогда

$$\sum_{(ij)} \sigma_i\sigma_j = (S-r)(1) + r(-1) = S-2r. \quad (3.6)$$

Статистическую сумму можно записать в виде

$$Z = 2e^{SK} (1 + \sum_r \omega_r e^{-2Kr}), \quad (3.7)$$

где  $\omega_r$  — число решеточных конфигураций, содержащих  $r$  пар противоположно направленных спинов, и суммирование производится по всем возможным  $r$ . Множитель 2 учитывает тот факт, что в каждой паре противоположно направленных спинов направление обоих спинов может быть заменено на обратное.

Введем теперь понятие *дуальной решетки* [3]. Построим для двумерной решетки ее дуальную решетку, проводя линии так, чтобы они пересекали посередине линии, соединяющие ближайшие решеточные узлы (фиг. 8.2). Если новая решетка, построенная таким образом, не отличается от первоначальной, мы говорим, что решетка *дуальна самой себе*.

Рассмотрим некоторый замкнутый многоугольник, возникающий при вычислении статистической суммы (3.5). Припишем знак плюс спином, расположенным в узлах решетки внутри многоугольника, и знак минус — спином вне его, а затем свяжем получившиеся таким образом пары с противоположно направленными спинами. Тогда каждую (единичную) сторону замкнутого многоугольника пересекает одна и только одна связь противоположно

направленных спинов. Эти связи принадлежат *дуальной* решетке, в то время как сам многоугольник взят в *первоначальной* решетке. Отсюда мы делаем вывод, что статистическую сумму можно вычислить либо на основе (3.5), рассматривая замкнутые многоугольники в первоначальной решетке, либо на основе (3.7), рассматривая пары с противоположно направленными спинами в дуальной решетке.

Эти два метода должны быть эквивалентны. Однако при высоких температурах невелико число замкнутых многоугольников, тогда как при низких температурах редко встречаются пары с противоположно направленными спинами (для случая ферромагнетиков). Поэтому названные методы могут отличаться в практическом отношении. Если существует только одна критическая точка, различие этих методов исчезает.

Для установления взаимно однозначного соответствия между статистическими суммами, вычисленными двумя описанными методами, рассмотрим квадратную решетку. Такая решетка дуальна самой себе, и рассмотреть ее нетрудно. Попробуем преобразовать выражение (3.5) в (3.7) или наоборот. Для этого определим  $K^*$  как функцию от  $K$  соотношением

$$\text{th } K^* = e^{-2K} \quad (3.8)$$

(напомним, что в выражении (3.5)  $x = \text{th } K$ ).

Подставляя (3.8) в (3.7), находим

$$Z e^{-SK} = 2 \left( 1 + \sum_r \omega_r e^{-2Kr} \right) = 2 \left[ 1 + \sum_r \Omega_r (\text{th } K^*)^r \right], \quad (3.9)$$

где введено обозначение  $\Omega_r = \omega_r$  и ряд в правой части имеет тот же вид, что и ряд в (3.5). Теперь можно установить формальную связь между  $Z$  как функцией  $K$  и  $Z^*$  как функцией  $K^*$ , где  $Z^*$  — это статистическая сумма (3.5). Сравнивая (3.9) и (3.5), находим

$$Z e^{-SK} = \frac{Z^*(K^*)}{2^{N^*-1} (\text{ch } K^*)^S}, \quad (3.10)$$

где  $Z$  следует рассматривать как функцию  $K$  в соответствии с первым равенством (3.9).

Функция  $K^* = K^*(K)$ , определенная уравнением (3.8), удовлетворяет равенству

$$\text{sh } 2K \text{ sh } 2K^* = 1, \quad (3.11)$$

откуда вытекают следующие соотношения соответствия:

$$\text{Большие } K \rightleftharpoons \text{Малые } K^*, \quad (3.12)$$

$$\text{Низкотемпер. } Z \rightleftharpoons \text{Высокотемпер. } Z^*.$$

Кроме того, для функции  $K^*(K)$  справедливы равенства

$$\text{ch } 2K \text{ th } 2K^* = \text{ch } 2K^* \text{ th } 2K = 1. \quad (3.13)$$

Используя их, можно привести соотношение (3.10) к более симметричному виду:

$$\frac{Z(T)}{2^{N/2} (\text{ch } 2K)^{S/2}} = \frac{Z^*(T^*)}{2^{N^*/2} (\text{ch } 2K^*)^{S/2}}, \quad (3.14)$$

где  $T^*$  — температура, соответствующая  $K^* = J/2kT^*$ , и

$$N + N^* = S + 2, \quad S^* = S.$$

Из симметрии соотношения (3.14), являющейся результатом самодуальности квадратной решетки, и из соотношений соответствия (3.14), (3.12) следует, что сингулярность, если она существует, определяется равенством

$$\text{sh } 2K_c^* = 1. \quad (3.15)$$

Индекс  $c$  означает критическое значение. Отсюда находим

$$e^{-2K_c} = \sqrt{2} - 1. \quad (3.16)$$

Уравнение (3.16) точно определяет критическую температуру прямоугольной решетки. Из него вытекает

$$K_c \sim 0,4407, \quad (3.17)$$

где  $K_c = J/2kT_c$ . Таким образом, если обменный интеграл  $J$  известен,  $T_c$  определяется без введения какого-либо подгоночного параметра.

Следует напомнить, однако, что предложенная теория не доказывает существования критической точки. Она только определяет  $T_c$ , если критическая точка существует. В следующем параграфе излагаются основы точной теории для двумерной прямоугольной решетки.

#### § 4<sup>†</sup>. Строгая теория двумерной прямоугольной решетки

В теории Онсагера [12], основанной на глубокой физической интуиции, использовалась довольно абстрактная математика. С тех пор было предпринято несколько попыток упростить ее. Мы наметим основные моменты одного из последних подходов к этой проблеме<sup>1)</sup>.

##### 1. Связи с вводами

Рассмотрим квадратную решетку на поверхности тора, исключив тем самым граничные эффекты. Пусть  $N = M \times M$  есть полное число узлов в решетке. Согласно соотношению (3.5),

<sup>1)</sup> Более подробное изложение можно найти в [39] или в книге Грина и Херста (см. список основной литературы). Иной метод решения, базирующийся на работе Кауфмана [7], изложен в книге Хуанга [40]. Наиболее простой подход к этой задаче, принадлежащий Н. В. Вдовиченко [42], рассмотрен в учебнике Ландау и Лифшица [43]. — *Прим. перев.*

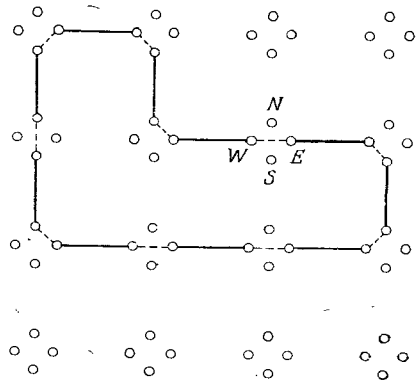


статистическую сумму можно записать в виде

$$Z = 2^N (\text{ch } K)^{2N} \left(1 + \sum_n \Omega_n x^n\right), \quad (4.1)$$

где  $x = \text{th } K$  и  $\Omega_n$  — число замкнутых многоугольников с  $n$  (единичными) сторонами. Здесь использовано равенство  $S = 2N$ .

Каждый узел решетки может не иметь связей вообще, иметь их две или четыре. Случай трех связей несуществен, так как нечетные степени  $\sigma$  не дают вклада в  $Z$ . Эти связи ориентированы



Фиг. 8.3. Многоугольник в решетке с вводами.

Каждый узел решетки содержит четыре ввода. Штриховая линия соединяет те два ввода из четырех, в которых кончатся внешние связи.

в четырех направлениях, которые можно обозначить  $E, N, W$  и  $S$  в соответствии со сторонами света. Сопоставим узлу  $j = 1, \dots, N$  четыре ввода  $E_j, N_j, W_j$  и  $S_j$ . Замкнутые многоугольники, входящие в выражение (4.1), строятся теперь так, что каждая связь кончается в ближайших друг к другу вводах соседних узлов (фиг. 8.3). Например, ввод  $E_j$  может быть связан с  $W_{j+1}$ ,  $N_j$  — с  $S_j$ . Здесь  $J$  — ближайший к узлу  $j$  в северном ( $N$ ) направлении узел. В результате мы получаем многоугольники типа изображенного сплошными линиями на фиг. 8.3. Штриховые линии в каждой вершине замыкают многоугольник; их значение мы объясним позже.

Нумеровать вводы следует в таком порядке:  $E_j, N_j, W_j$  и  $S_j$ , используя обозначения  $4j - 3, 4j - 2, 4j - 1$  и  $4j$ . Поставим в соответствие взаимодействиям, соединяющим вводы, следующие множители:

1) для связей

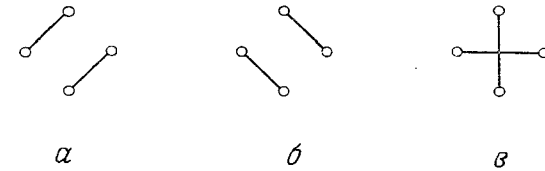
$$a(E_j, W_{j+1}) = a(N_j, S_j) = -x, \quad x = \text{th } K, \quad (4.2)$$

2) для замыкания вводов

$$a(E_j, N_j) = a(W_j, S_j) = 1, \quad a(N_j, W_j) = a(E_j, S_j) = 1, \\ a(E_j, W_j) = a(N_j, S_j) = -1. \quad (4.3)$$

Термин «замыкание вводов» означает соединение вводов, принадлежащих одному узлу решетки. Четыре ввода могут быть замкнуты двумя связями тремя различными способами, как показано на фиг. 8.4. Способ  $\epsilon$  соответствует последнему из соотношений (4.3). Будем называть этот способ *пересечением*.

Описанное построение системы вводов позволяет перейти от статистики, основанной на подсчете замкнутых многоугольников, к статистике взаимодействий вводов. На первый взгляд



Фиг. 8.4. Три способа замыкания вводов.

последняя кажется более сложной из-за трех дополнительных операций замыкания вводов. Однако благодаря знаку минус, приписанному взаимодействию с пересечением, задача в значительной степени упрощается. Действительно, разложение (4.1) сводится к

$$Z = 2^N (\text{ch } K)^{2N} \left[1 + \sum_n \sum_c (-1)^c g(c, n) x^n\right], \quad (4.4)$$

а далее к некоторому определителю. Здесь  $g(c, n)$  — число различных конфигураций для  $n$  связей с  $c$  пересечениями. Чтобы связать это выражение с определителем, необходимо сделать следующий шаг.

### 2. Пфаффово представление

Используя в качестве элементов множителя  $a$ , определенные соотношениями (4.2), (4.3), можно построить следующую алгебраическую форму:

	$E_1$	$N_1$	$W_1$	$S_1$	$E_2$	$N_2$	$W_2$	$S_2$	$E_3$	$N_3$	$W_3$	$S_3$
$E_1$	1	-1	1	0	0	-x	0					
$N_1$		1	-1	0	0	0	0			нули		
$W_1$			1	0	0	0	0					
$S_1$				0	0	0	0					
$E_2$					1	-1	1	0	0	-x	0	
$N_2$						1	-1	0	0	0	0	
$W_2$							1	0	0	0	0	
$S_2$								0	0	0	0	

Форма такого типа известна в математике как *пфаффиан*. По определению, величина пфаффиана равна сумме произведений элементов  $a_{ij}$  следующего вида:

$$\{ /A \} = \sum (-1)^P a_{1i} a_{jk} \dots a_{tm}. \quad (4.5)$$

Здесь  $\{ /A \}$  означает величину пфаффиана,  $P$  — число перестановок и  $m$  — порядок пфаффиана. В случае квадратной решетки с  $M \times M$  элементами имеем  $m = 4M^2 = 4N$ . Каждый элемент  $a_{ij}$  располагается в соответствии с правилом  $i < j \leq m$ . При таком условии мы получим правую часть уравнения (4.5), если будем переставлять целые числа  $1, 2, \dots, m$ , приписывая знак минус нечетной перестановке и знак плюс — четной. Таким образом, каждое произведение содержит  $m/2$  множителей, в которых все индексы различны.

Пфаффиан связан с определителем антисимметричной матрицы с элементами следующего вида:

$$a_{rr} = 0, \quad a_{ij} = -a_{ji}. \quad (4.6)$$

Именно, можно показать, что

$$\{ /A \}^2 = |A|, \quad (4.7)$$

где справа стоит  $\det |a_{rs}|$ .

Опустим доказательство этого равенства и убедимся в его справедливости для двух частных случаев. Для  $m = 2$  имеем

$$|A| = \begin{vmatrix} 0 & a_{12} \\ a_{21} & 0 \end{vmatrix} = (a_{12})^2.$$

Если  $m = 4$ , находим

$$|A| = \sum (-1)^P a_{1i} a_{jk} a_{rs} a_{ty} = \\ = (a_{12} a_{34} - a_{13} a_{24} + a_{14} a_{23})^2.$$

Определитель антисимметричной матрицы нечетного порядка обращается в нуль. В нашем случае  $m$  не может быть нечетным, так как полное число вводов четно.

В пфаффовом представлении статистическая сумма (4.4) равна

$$Z = 2^N (\text{ch } K)^{2N} \{ /A \}. \quad (4.8)$$

Ниже мы наметим путь доказательства соотношения (4.8).

Каждый узел решетки либо обладает, либо не обладает связями. Если узел не имеет связей, его четыре ввода *замкнуты* в соответствии с (4.3). Отметим, что в разложении пфаффиана четная перестановка вводов в произведении

$$a(E_j, N_j) a(W_j, S_j)$$

дает

$$a(N_j, W_j) a(E_j, S_j).$$

Оба произведения входят в разложение с одинаковым знаком. С другой стороны, произведение

$$a(E_j, W_j) a(N_j, S_j)$$

возникает в результате нечетной перестановки. Так как все эти произведения равны единице согласно (4.3), последнее выражение с пересечением компенсирует избыточный весовой множитель первых двух взаимодействий, вместе взятых. Поэтому всякий решеточный узел без связей правильно учитывается в разложении пфаффиана с помощью операции замыкания вводов, изображенной на фиг. 8.4.

Некоторый узел решетки может оказаться вершиной замкнутого многоугольника. На фиг. 8.3 мы изобразили такой многоугольник сплошными линиями. Он незамкнут, так как внутренние связи между его вводами еще не проведены, но его всегда можно замкнуть, добавив соединения между вводами, показанные на фиг. 8.3 штриховыми линиями. В результате получаем новый многоугольник, у которого все углы «срезаны» такими линиями.

Добавляя внутренние соединения между вводами, мы следуем правилу

$$E_j < N_j < W_j < S_j;$$

иными словами, ввод  $E_j$  может быть соединен с  $N_j$ ,  $W_j$  или  $S_j$ ; ввод  $N_j$  можно соединить с  $W_j$  или  $S_j$ , тогда как  $W_j$  может иметь связь с  $S_j$ . Поэтому индексы у всякого произведения элементов  $a$ , соответствующих штриховым линиям нового многоугольника, должны составлять последовательность, которую с помощью четных перестановок можно превратить в возрастающую. Кроме того, число пересечений всегда четно. Таким образом, мы приходим к выводу, что вклад такого произведения в пфаффиан равен единице.

Произведение элементов  $a$ , соответствующих всем соединениям сплошными и штриховыми линиями в новом многоугольнике, образует некоторое кольцо, в котором каждый ввод появляется дважды; один раз в соединении штриховой линией и один раз в соединении сплошной линией. Таким образом, ту часть произведения, которая соответствует только сплошным линиям, можно получить перестановками индексов у штриховых линий. Как можно показать, эти перестановки четные. Кроме того, в многоугольнике из сплошных линий соединению, направленному от  $N$  к  $S$  (от  $E$  к  $W$ ), всегда соответствует другое соединение, направленное от  $S$  к  $N$  (от  $W$  к  $E$ ). Отсюда следует, что вклад в пфаффиан от произведения связей  $a$ , отвечающих сплошным линиям, равен  $x^n$ , где  $n$  — число связей. Этот результат соответствует тому, что многоугольник в квадратной решетке имеет четное число сторон и каждая сторона (связь) вносит в пфаффиан вклад, равный  $-x$ .

Наконец, произведение элементов  $a$ , отвечающее операции замыкания вводов в каждом узле (с помощью штриховых линий), дает в пфаффиан вклад, равный единице. Так как каждый член в разложении пфаффиана исчерпывает все возможные соединения вводов (т. е. взаимодействия спинов), мы приходим к статистической сумме (4.8).

### 3. Диагонализация

Антисимметричную матрицу  $A$ , соответствующую пфаффиану, который выписан на стр. 229, можно диагонализировать. Эта  $4M \times 4M$ -матрица имеет  $4M$ -мерные собственные векторы. Компоненты собственных векторов, принадлежащих собственному значению  $\lambda^{(\alpha)}$ , можно представить в виде

$$\psi^{(\alpha)}(E_i), \psi^{(\alpha)}(N_i), \psi^{(\alpha)}(W_i), \psi^{(\alpha)}(S_i), \quad i = 1, 2, \dots, N.$$

Задача на собственные значения записывается следующим образом:

$$\sum_i [a(Q_j, E_i) \psi^{(\alpha)}(E_i) + a(Q_j, N_i) \psi^{(\alpha)}(N_i) + a(Q_j, W_i) \psi^{(\alpha)}(W_i) + a(Q_j, S_i) \psi^{(\alpha)}(S_i)] = \lambda^{(\alpha)} \psi^{(\alpha)}(Q_j), \quad (4.9)$$

где  $Q$  означает  $E, N, W$  или  $S$ . Учитывая форму  $A$ , уравнение (4.9) можно переписать следующим образом:

$$U \psi_r^{(\alpha)} - X \psi_{r+1}^{(\alpha)} + X' \psi_{r-1}^{(\alpha)} - Y \psi_{r+4N}^{(\alpha)} + Y' \psi_{r-4N}^{(\alpha)} = \lambda^{(\alpha)} \psi_r^{(\alpha)}, \quad r = 1, 2, \dots, N. \quad (4.10)$$

Здесь  $\psi^{(\alpha)}$  — четырехмерная функция, и

$$U = \begin{bmatrix} 0 & 1 & -1 & 1 \\ -1 & 0 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & 0 & 1 \\ -1 & 1 & -1 & 0 \end{bmatrix}, \quad X = \begin{bmatrix} 0 & 0 & x & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix},$$

$$Y = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & x \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix},$$

штрих означает операцию транспонирования для матриц  $X$  и  $Y$ . Векторы  $\psi_r^{(\alpha)}$  имеют четыре компоненты, для отрицательных  $r$  функция  $\psi_r^{(\alpha)}$  принимает значение  $-\psi_{N+r}^{(\alpha)}$ :

$$\psi_r^{(\alpha)} = -\psi_{N+r}^{(\alpha)}. \quad (4.11)$$

Из этого свойства следует соотношение пропорциональности

$$\psi_r^{(\alpha)} \sim e^{r(2k-1)\pi i/N}. \quad (4.12)$$

Уравнение на собственные значения (4.10) приведено к простому виду. Собственные состояния нумеруются целым числом  $k$ , пробегающим ряд от 1 до  $N$ . Если собственные значения найдены, то можно использовать соотношения

$$|A| = \prod_{k=1}^N \lambda_k, \quad \ln |A| = \sum_{k=1}^N \ln \lambda_k. \quad (4.13)$$

С учетом вида экспоненциальной функции (4.12) введем числа

$$k = (j-1)M + l,$$

где  $1 \leq j \leq M$  и  $1 \leq l \leq M$ . Тогда

$$\frac{2k-1}{N} = \frac{2(j-1)}{M} + \frac{2l-1}{M^2}.$$

В пределе  $M \rightarrow \infty$  можно ввести непрерывные переменные

$$\phi = \frac{(2l-1)\pi i}{M^2}, \quad \theta = \frac{2(j-1)\pi i}{M} + \frac{\phi}{M}, \quad (4.14)$$

такие, что

$$\sum_k \rightarrow \frac{M}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\theta \frac{M}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\phi.$$

### 4. Строгое решение

Используя описанные выше преобразования, приходим к результату, впервые полученному Онсагером. Соотношение (4.13) для двумерной квадратной решетки Изинга принимает вид

$$\ln |A| = \frac{N}{4\pi^2} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \ln [(1+x^2)^2 - 2x(\cos \theta)(1-x^2) - 2x(\cos \phi)(1-x^2)] d\theta d\phi, \quad (4.15)$$

где  $x = \text{th } K$ , как и раньше. Таким образом,

$$\frac{1}{N} \ln Z = \ln(2 \text{ch } 2K) + \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\pi \int_0^\pi \ln(1 - \kappa \cos \theta \cos \phi) d\theta d\phi, \quad (4.16)$$

где

$$\kappa = \frac{2 \text{sh } 2K}{\text{ch}^2 2K}. \quad (4.17)$$

Внутренняя энергия равна

$$U = -\frac{N}{2} J \operatorname{cth} 2K \left[ 1 \pm \frac{2}{\pi} (1 - \kappa^2)^{1/2} J(\kappa) \right], \quad (4.18)$$

где  $+$  ( $-$ ) соответствует температурам выше (ниже)  $T_c$  и где

$$J(\kappa) = \int_0^{\pi/2} \frac{d\phi}{(1 - \kappa^2 \sin^2 \phi)^{1/2}}. \quad (4.19)$$

Эти результаты показывают, что при температуре, определяемой равенством (3.14), действительно существует фазовый переход. В окрестности  $T_c$

$$J(\kappa) \sim \ln |T - T_c|, \quad T < T_c. \quad (4.20)$$

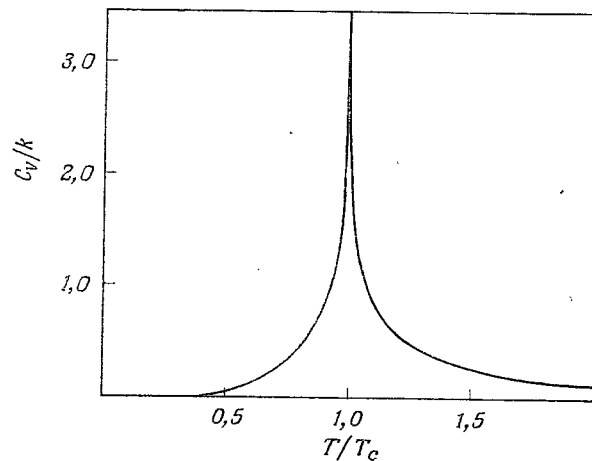
Следовательно, энергия конечна:

$$U \sim -(T - T_c) \ln |T - T_c|, \quad (4.21)$$

а теплоемкость логарифмически расходится:

$$C_V \sim \ln |T - T_c|. \quad (4.22)$$

Эта логарифмическая особенность согласуется с последними экспериментальными данными для аргона и других систем в критической точке.



Фиг. 8.5. Кривая удельной теплоемкости решетки Изинга, следующая из точного решения Онсагера (двумерная изотропная квадратная решетка).

Спонтанная намагниченность описывается выражением

$$M = \left[ 1 - \left( \operatorname{sh} \frac{2J_1}{kT} \operatorname{sh} \frac{2J_2}{kT} \right)^{-2} \right]^{1/8}, \quad (4.23)$$

если рассматривается случай  $J_1 \neq J_2$ , т. е. если решетка анизотропна по отношению к взаимодействиям спинов. Этот результат был приведен Онсагером на конференции в Корнелльском университете (1948 г.), а детальное доказательство было дано Янгом [13] в 1952 г. Вблизи  $T_c$  спонтанная намагниченность меняется по закону

$$M \sim (T_c - T)^{1/8} \quad (T \leq T_c). \quad (4.24)$$

Кроме того, численными и другими методами было показано, что восприимчивость  $\chi$  для решетки Изинга вблизи  $T_c$  меняется следующим образом [ср. (5.14)]:

$$\chi \sim (T - T_c)^{-7/4} \quad (T > T_c). \quad (4.25)$$

На фиг. 8.5 приведен результат Онсагера для удельной теплоемкости при постоянном объеме. (Другие случаи см. в работах, перечисленных в списке основной литературы.) Подобные кривые для этой величины были получены Онсагером для изотропных и анизотропных постоянных  $J$  обменного взаимодействия. В последнем случае, т. е. когда для двух направлений в прямоугольной решетке обменные интегралы различны, кривая теплоемкости обнаруживает асимметрию ниже и выше  $T_c$ .

## § 5. Спиновые корреляционные функции

Спиновые корреляционные функции важны уже потому, что переход порядок — беспорядок проявляется в них более явно, чем в статистической сумме. Как и в случае жидкости, имеется много корреляционных функций, но наиболее важной как в равновесных, так и в неравновесных задачах является спиновая парная корреляционная функция.

Спиновая переменная  $\sigma$  с равной вероятностью принимает значения  $1$  и  $-1$ , так как конфигурационная энергия системы представляет собой квадратичную функцию от  $\sigma$ . Однако если известно, что  $j$ -й узел решетки имеет спин  $\sigma_j$ , то вероятность обнаружить в  $k$ -м узле спин  $\sigma_k$  уже не равна  $1/2$ . Дело просто в том, что между спинами существует корреляция, которая характеризуется величиной  $\langle \sigma_i \sigma_j \rangle$ , отличной от  $\langle \sigma_i \rangle \langle \sigma_j \rangle$ . Для изотропной решетки среднее  $\langle \sigma_i \sigma_j \rangle$  должно быть функцией расстояния  $|i - j|$ . Приведем определение [14, 15]:

$$\langle \sigma_i \sigma_{i+r} \rangle = \frac{(\operatorname{ch} K)^{2N}}{Z} \sum_{\sigma} \sigma_i \sigma_{i+r} \prod_{(ij)} (1 + x \sigma_i \sigma_j). \quad (5.1)$$

Спиновая корреляционная функция вычислялась в работах [14, 15]. Перепишем правую часть выражения (5.1), используя

тождества типа

$$\sigma_\alpha \sigma_i (1 + x \sigma_\alpha \sigma_i) = x (1 + x^{-1} \sigma_\alpha \sigma_i), \quad (5.2)$$

где использовано равенство  $\sigma_i^2 = 1$ . Тогда получаем

$$\begin{aligned} \langle \sigma_1 \sigma_{1+r} \rangle &= \frac{(\text{ch } K)^{2N}}{Zx^{-r}} \sum \prod_{(1k)} (1 + x^{-1} \sigma_1 \sigma_k) \times \\ &\times \prod_{(1+r l)} (1 + x^{-1} \sigma_{1+r} \sigma_l) \prod'_{(ij)} (1 + x \sigma_i \sigma_j). \end{aligned} \quad (5.3)$$

В последнее произведение входят все спиновые пары ближайших соседей, не включенные в первые два произведения, в которых фигурируют пары с двумя выделенными спинами.

Поэтому корреляционная функция рассчитывается таким же методом, как и статистическая сумма, с одним отличием: ближайшим соседям двух спинов  $\sigma_1$ ,  $\sigma_{1+r}$  следует приписывать множитель  $x^{-1}$  вместо обычного множителя  $x$ .

Из рассмотрения, проведенного в предыдущем параграфе, сразу же следует, что

$$|A| x^{-2r} \langle \sigma_1 \sigma_{1+r} \rangle^2 = |A + \Delta|, \quad (5.4)$$

где  $|A|$  — определитель антисимметричной матрицы  $(a_{rs})$ , который задан уравнением (4.7), и  $|A + \Delta|$  — новый определитель, отвечающий вышеуказанной замене  $x$  на  $x^{-1}$ , причем  $\Delta$  описывает изменение, связанное с этой заменой. Из (5.4) вытекает соотношение

$$\langle \sigma_1 \sigma_{1+r} \rangle^2 = x^{2r} |1 + A^{-1} \Delta|, \quad (5.5)$$

где  $1$  — единичная матрица порядка  $4N$  и  $A^{-1}$  — матрица, обратная  $A = (a_{rs})$ .

Теперь вычисление корреляционной функции сводится к вычислению обратной матрицы. В том случае, когда собственные значения  $\lambda_k$  и собственные функции  $\psi_k$  исходной матрицы  $A$  известны, элементы обратной матрицы легко находятся:

$$(A^{-1})_{rs} = \sum_k \frac{1}{\lambda_k} \psi_k^*(r) \psi_k(s). \quad (5.6)$$

Используя эту формулу, можно с помощью (5.5) вычислить корреляционную функцию. К сожалению, вычисления оказываются довольно сложными, за исключением некоторых частных случаев. Укажем только, что спонтанная намагниченность  $M$  связана с корреляционной функцией равенством

$$M^2 = \lim_{r \rightarrow \infty} \langle \sigma_1 \sigma_{r+1} \rangle. \quad (5.7)$$

Было найдено, что для больших  $r$  ( $\epsilon r \gg 1$ )

$$\langle \sigma_1 \sigma_{1+r} \rangle = \begin{cases} (2\epsilon \text{ch } 2K)^{1/4} \frac{e^{-2\epsilon r}}{8\pi\epsilon^2 r^2} & (T \lesssim T_c), \\ (2\epsilon \text{ch } 2K)^{1/4} \frac{e^{-\epsilon r}}{(2\pi\epsilon r)^{1/2}} & (T \gtrsim T_c), \end{cases} \quad (5.8)$$

где

$$\epsilon = \frac{2|K^* - K|}{\text{sh } 2K} \quad (5.9)$$

и  $K^*$  определяется соотношением (3.8), т. е.  $\text{th } K^* = e^{-2K}$ .

В силу равенства  $\text{sh } 2K_c^* = \text{sh } 2K_c = 1$  величина  $\epsilon$  пропорциональна  $T_c - T$ . Результат (5.8) справедлив для  $\epsilon r \gg 1$ . Таким образом, при  $T \rightarrow T_c$ , т. е. при  $\epsilon \rightarrow 0$ , корреляция распространяется на все большие расстояния. Действительно, при  $T \rightarrow T_c$  мы должны перейти к пределу  $r \rightarrow \infty$ . В таком случае, согласно (5.7),

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \langle \sigma_1 \sigma_{1+r} \rangle = M^2. \quad (5.10)$$

В непосредственной окрестности  $T_c$  при  $\epsilon r \rightarrow 0$  корреляция спиновой пары, расположенной вдоль диагонали решетки, ведет себя как  $r^{-1/4}$ .

Такой результат для малых  $\epsilon r$  означает, что  $\chi \sim \epsilon^{-7/4}$ , поскольку восприимчивость при нулевом поле равна

$$\chi_0 = \beta \sigma^2 \sum_{(ij)} \langle \sigma_i \sigma_j \rangle \sim 2\pi \int \frac{e^{-2\epsilon r} r dr}{r^{1/4}} \sim \epsilon^{-7/4}. \quad (5.11)$$

Здесь суммирование по спиновым парам во втором выражении заменено интегрированием. Было показано также, что в критической точке

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \langle \sigma_1 \sigma_{1+r} \rangle = 0, \quad (5.12)$$

как это и должно быть.

Из дальнейшего будет видно, что зависящие от времени корреляционные функции определяют кинетические коэффициенты. Например, динамическая восприимчивость равна

$$\chi(\omega) = \beta \int_0^\infty \langle M(0) M(t) \rangle e^{-i\omega t} dt, \quad (5.13)$$

где  $M(0)$  — намагниченность в момент  $t = 0$  для равновесной системы и  $M(t)$  — намагниченность в более поздний момент.

Можно попытаться вычислить  $\chi(\omega)$ , предполагая, что временная зависимость функции вероятности для спинов описывается основным кинетическим уравнением.

### § 6. Решеточный газ

Положительные и отрицательные значения спинов в решетке Изинга можно рассматривать как условные обозначения для вакансии и атома газа в узле. В результате получаем решеточную модель газа, свойства которой можно изучить на основе статистики решетки Изинга.

Формальная аналогия между решеточным газом и ферромагнетиком была показана Ли и Янгом [16]. Введем обозначение  $[\uparrow]$  для числа положительных спинов (числа вакансий). Полное число узлов в решетке обозначим через

$$N = [\uparrow] + [\downarrow]. \quad (6.1)$$

Полная энергия ферромагнетика Изинга есть <sup>1)</sup>

$$E_I = H([\downarrow] - [\uparrow]) + [\uparrow\downarrow] \epsilon, \quad (6.2)$$

поэтому свободная энергия  $f$  на один спин определяется равенством

$$e^{-Nf/kT} = \sum e^{-E_I/kT}, \quad (6.3)$$

где суммирование выполняется по всем конфигурациям спинов. Из выражения для свободной энергии находим намагниченность на один узел решетки:

$$I = -\frac{\partial f}{\partial H} = N^{-1} \langle ([\uparrow] - [\downarrow]) \rangle. \quad (6.4)$$

В случае решеточного газа величина

$$v = \frac{N}{\langle [\downarrow] \rangle} \quad (6.5)$$

<sup>1)</sup> Здесь через  $[\uparrow\downarrow]$  обозначено число пар ближайших соседей с противоположно направленными спинами, энергия взаимодействия каждой пары считается равной  $\epsilon$ . При этом, как и в [16], рассматривается частный случай модели Изинга, в которой учитывается лишь взаимодействие противоположно направленных спинов. В более общем случае [40, 41] формула (6.2) заменяется на

$$E_I = H([\downarrow] - [\uparrow]) - ([\uparrow\uparrow] + [\downarrow\downarrow] - [\uparrow\downarrow])\epsilon,$$

где  $[\uparrow\uparrow]$  и  $[\downarrow\downarrow]$  — число пар с параллельно направленными спинами,  $[\uparrow\uparrow] + [\downarrow\downarrow] - [\uparrow\downarrow] = \frac{1}{2} \sum \sigma_i \sigma_j$ . — Прим. ред.

соответствует удельному объему. Из (6.4) следует соотношение

$$v = \frac{2}{1-I}. \quad (6.6)$$

Энергию решеточного газа в приближении взаимодействия ближайших соседей можно записать в форме

$$E_g = -[\downarrow\downarrow] \phi. \quad (6.7)$$

Таким образом, большая статистическая сумма имеет вид

$$e^{pV/kT} = \sum e^{[\downarrow\downarrow]\phi/kT} z^{[\downarrow]}. \quad (6.8)$$

Попытаемся связать выражения (6.3) и (6.8). Для этого перепишем энергию ферромагнетика следующим образом:

$$-E_I = NH - 2H[\downarrow] - [\uparrow\downarrow] \epsilon. \quad (6.9)$$

В прямоугольной двумерной решетке каждый спин имеет четыре ближайших соседа и поэтому

$$2[\downarrow\downarrow] + [\uparrow\downarrow] = 4[\downarrow]. \quad (6.10)$$

Перепишывая выражение (6.9) через  $[\downarrow\downarrow]$  и используя (6.3), получаем

$$e^{-N(f+H)/kT} = \sum e^{2\epsilon[\downarrow\downarrow]/kT} z^{[\downarrow]}, \quad (6.11)$$

где суммирование проводится по всем направленным вниз спинам и где

$$z = e^{(-2H - 4\epsilon)/kT}. \quad (6.12)$$

Выражения (6.11) и (6.8) совпадают, если установить следующие соотношения соответствия:

$$\phi = 2\epsilon, \quad p = -f - H. \quad (6.13)$$

Поэтому результаты, получающиеся для изинговского ферромагнетика, можно преобразовать в результаты для решеточного газа. Нужные соотношения приведены в табл. 8.1. Из (6.4), (6.6) и (6.13) находим

$$dp = -df - dH = I dH - dH = -\frac{2}{v} dH. \quad (6.14)$$

Таким образом,

$$H = -\frac{1}{2} \int v dp. \quad (6.15)$$

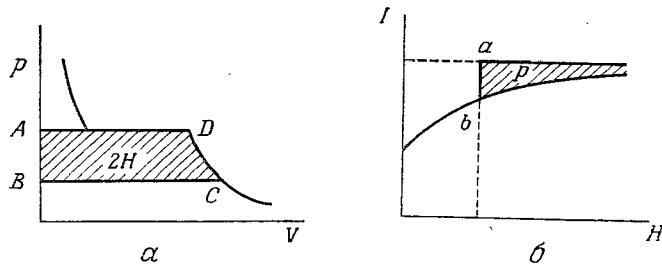
Это соотношение показывает, каким образом  $p-v$  кривые для решеточного газа связаны с кривыми намагничивания.

Таблица 8.1

Соответствие между решеточным газом и изинговским ферромагнетиком

Ферромагнетик Изинга	Решеточный газ
Полное число спинов [↓] $2/[1-I]$ $-f-H$	Объем Число атомов $v$ $p$

Фиг. 8.6 поясняет соответствие этих двух систем. Интересно отметить, что кривая  $p-v$  похожа на кривую  $I-H$ , если поменять местами абсциссу и ординату. Магнитное поле соответствует



Фиг. 8.6. Сопоставление изотермы газа (а) и кривой намагничивания (б).

половине заштрихованной площади  $ABCD$  на фиг. 8.6, а. С другой стороны, давление  $p$  решеточного газа соответствует всей заштрихованной площади на фиг. 8.6, б для магнетика, а длина отрезка  $ab$  равна удвоенной плотности. Для  $T > T_c$  намагниченность  $I$  равна нулю при  $H = 0$ , а соответствующее давление решеточного газа определяется при  $v = 2$ . Для  $T < T_c$  спонтанная намагниченность в решетке Изинга при  $H = 0$  отвечает объему в точке конденсации решеточного газа.

Объединяя результаты этого раздела с точным решением Онсагера, можно получить следующее уравнение состояния решеточного газа [16]:

$$\frac{p}{kT} = \ln(1+x^2) + \frac{1}{2\pi} \int_0^\pi \ln \frac{1}{2} [1 + (1-x^2 \sin^2 \phi)^{1/2}] d\phi, \quad (6.16)$$

$$v_g^{-1} = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \left[ \frac{(1+x^2)(1-6x^2+x^4)^{1/2}}{(1-x^2)^2} \right]^{1/4}, \quad (6.17)$$

где

$$x = 4x(1-x^2)(1+x^2)^{-2} \quad (6.18)$$

и  $x = \exp(-\epsilon/kT)$ . В области равновесия удельные объемы газообразной и жидкой фаз удовлетворяют равенству

$$v_g^{-1} + v_l^{-1} = 1. \quad (6.19)$$

В отличие от этого в эксперименте наблюдается *линейная связь*

$$v_g^{-1} + v_l^{-1} = 2 \left[ 1 + \frac{a(T_c - T)}{T_c} \right] v_c^{-1}, \quad (6.20)$$

где  $a$  — некоторая постоянная и индексом  $c$  отмечено критическое значение.

При высоких температурах давление можно представить следующим рядом:

$$\frac{p}{kT} = \sum_l b_l z^l, \quad (6.21)$$

$$b_1 = 1, \quad b_2 = 2x^{-2} - \frac{5}{2}, \quad b_3 = 6x^{-4} - 16x^{-2} + \frac{31}{3} \dots,$$

где активность  $z$  определяется выражением (6.12) при  $H = 0$ :

$$z = e^{-4\epsilon/kT}. \quad (6.22)$$

Соотношение (6.21) есть разложение по малым  $z$ . Для больших  $z$  существует разложение по  $z^{-1}$

$$\frac{p}{kT} = \ln \frac{z}{x^4} + \frac{x^8}{z} + \frac{1}{z^2} \left( 2x^{14} - \frac{5}{2} x^{16} \right) + \dots \quad (6.23)$$

При выводе этого разложения используется симметрия  $I-H$ -кривой. Подобное «групповое» разложение можно построить и для плотности.

## § 7. Распределение нулей большой статистической суммы

В соотношении (6.12), связывающем активность решеточного газа с магнитным полем, множитель 4 при  $\epsilon/kT$  определяется числом ближайших соседей. Для простой кубической решетки этот множитель должен быть равен 6. В общем случае формулу для активности можно записать в виде

$$z = e^{(-2H - q\epsilon)/kT}, \quad (7.1)$$

где  $q$  зависит от структуры решетки.

Отнесенная к одной частице свободная энергия решеточного газа определяется соотношением (6.11). Переносим энергию, связанную с магнитным полем, в правую часть, находим

$$e^{-Nf/kT} = \Xi e^{NH/kT}, \quad (7.2)$$

где большая статистическая сумма  $\Xi$  задается рядом (6.11). Так как полное число спинов ограничено и больцмановский множитель положителен, большая статистическая сумма есть полином по степеням  $z$  с положительными коэффициентами. Таким образом, можно написать

$$\Xi = \sum_0^N Z_{[\downarrow]} z_1^{[\downarrow]} = \prod_k (z_1 - e^{i\theta k}), \quad (7.3)$$

где  $z_1 = e^{-2H/kT}$  и  $Z_{[\downarrow]}$  представляет статистическую сумму решетки Изинга для нулевого магнитного поля и заданного числа  $[\downarrow]$  спинов, направленных вниз. Очевидно, при  $H = 0$

$$Z_{[\downarrow]} = Z_{[\uparrow]} = Z_{N-[\downarrow]}. \quad (7.4)$$

Так как  $Z_{[\downarrow]} > 0$ , нули функции  $\Xi$  должны быть комплексными. Некоторые действительные нули могут появиться только в пределе  $N \rightarrow \infty$ . Если появляется такой нуль, мы предполагаем наличие фазового перехода.

Используя математическую теорему, принадлежащую Винтеру, Ли и Янг показали, что если взаимодействие  $\phi$  между атомами решеточного газа имеет вид

$$\phi \begin{cases} = \infty, & \text{когда два атома находятся в одной точке,} \\ \leq 0 & \text{в остальных случаях,} \end{cases}$$

то все нули полинома  $\Xi$  лежат на единичной окружности около начала координат в комплексной плоскости  $z_1$ . В этой теореме не используется предположение о дальности взаимодействия и о размерах и структуре решетки. Она применима к взаимодействию спинов в ферромагнетике в общем случае, а не только к взаимодействию ближайших соседей [16].

Единичная окружность пересекает действительную положительную ось только в одной точке, поэтому решеточный газ может испытать только один фазовый переход. Из (7.2) и (7.3) находим в пределе  $N \rightarrow \infty$ :

$$\begin{aligned} -\frac{f}{kT} &= \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln Z_N = \frac{H}{kT} + \int_0^{2\pi} g(\theta; z_1) \ln(z_1 - e^{i\theta}) d\theta = \\ &= \frac{H}{kT} + \int_0^\pi g(\theta; z_1) \ln(z_1^2 - 2z_1 \cos \theta + 1) d\theta, \end{aligned} \quad (7.5)$$

где  $g(\theta)$  представляет функцию распределения нулей большой статистической суммы  $\Xi$ . Последнее выражение получится, если объединить вклады от комплексно сопряженных нулей. Функция

распределения  $g(\theta; z_1)$  нормирована следующим образом:

$$\int_0^\pi g(\theta; z_1) d\theta = \frac{1}{2}, \quad (7.6)$$

где мы учли, что  $g(\theta) = g(-\theta)$  и  $\theta$  меняется в интервале от 0 до  $2\pi$ .

Так как  $z_1 = \exp(-2H/kT)$ , свободную энергию на один спин (7.5) можно записать в виде

$$-\frac{f}{kT} = \int_0^\pi g(\theta; z_1) \ln 2 (\operatorname{ch} h - \cos \theta) d\theta, \quad (7.7)$$

где  $h = 2H/kT$ .

Из уравнения (7.5) получаем намагниченность на один спин <sup>1)</sup>:

$$I = 1 - 4z_1 \int_0^\pi g(\theta; z_1) \frac{z_1 - \cos \theta}{z_1^2 - 2z_1 \cos \theta + 1} d\theta. \quad (7.8)$$

С другой стороны, для решеточного газа из табл. 8.1 и из (7.8) следует

$$\frac{p}{kT} = \int_0^\pi g(\theta; z_1) \ln(z_1^2 - 2z_1 \cos \theta + 1) d\theta \quad (7.9)$$

и

$$n = 2z_1 \int_0^\pi g(\theta; z_1) \frac{z_1 - \cos \theta}{z_1^2 - 2z_1 \cos \theta + 1} d\theta. \quad (7.10)$$

Вычислим приближенно интегралы (7.7) и (7.8) вблизи критической точки для случая малых  $\theta$  и  $h$ . Разлагая функции  $\operatorname{ch} h$  и  $\cos \theta$ , получаем

$$-\frac{f}{kT} \approx \int_0^\pi g(\theta; z_1) \ln(\theta^2 + h^2) d\theta \quad (7.11)$$

и

$$I \sim 4h \int_0^\pi \frac{g(\theta; z_1)}{\theta^2 + h^2} d\theta. \quad (7.12)$$

В пределе  $h \rightarrow 0$

$$I_0 \sim 2\pi g(0; z_1). \quad (7.13)$$

<sup>1)</sup> На самом деле функция  $g(\theta)$  зависит параметрически от  $kT$ , а не от  $z_1$  (см. ниже нули  $\theta_j$  для одномерного случая) [16]. Именно поэтому в (7.8) отсутствует член  $\partial g(\theta)/\partial H$ . — Прим. перев.



Отметим, что намагниченность  $I_0$  должна быть равна нулю для  $T > T_c$ .

Из (7.12) получаем следующую формулу для восприимчивости при нулевом значении магнитного поля:

$$\chi_0^+ \sim \frac{8}{kT} \int_0^\pi \frac{g(\theta; z_1)}{\theta^2} d\theta \quad (T > T_c) \quad (7.14)$$

и для  $T < T_c$

$$\chi_0^- = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{I(H) - I_0}{H} \sim \frac{8}{kT} \int_0^\pi \frac{g(\theta; z_1) - g(0; z_1)}{\theta^2} d\theta \quad (T < T_c). \quad (7.15)$$

Теплоемкость определяется выражением

$$C \sim \frac{d^2}{dT^2} \int_0^\pi g(\theta; z_1) \ln \theta d\theta. \quad (7.16)$$

Для дальнейших вычислений требуется знать точный вид функции  $g(\theta; z_1)$ . Однако вычисление  $g(\theta; z_1)$  эквивалентно решению проблемы Изинга. Для одномерного случая при наличии магнитного поля задача была решена точно. Нули функции  $\Xi$  определяются уравнением

$$\cos \theta_j = -x^2 + (1 - x^2) \cos \frac{\pi(2j-1)}{N},$$

где  $x = \exp(-\varepsilon/kT)$  и  $j$  — все целые числа, удовлетворяющие условию  $j \leq (N+1)/2$ . При  $N \rightarrow \infty$  нули оказываются распределенными по дуге окружности единичного радиуса, лежащей слева от точек

$$z_1 = (1 - 2x^2) \pm i2x(1 - x^2)^{1/2}. \quad (7.17)$$

Для всех значений  $x > 0$  нули не переходят на действительную положительную ось, следовательно, критическая точка отсутствует. Функция распределения имеет вид

$$g(\theta; x) = \begin{cases} \frac{1}{2\pi} \frac{\sin(\theta/2)}{[\sin^2(\theta/2) - x^2]^{1/2}}, & \cos \theta < 1 - 2x^2, \\ 0, & \cos \theta > 1 - 2x^2. \end{cases} \quad (7.18)$$

Для случая трех измерений некоторые указания на возможную форму функции  $g(\theta; x)$  могут дать соотношения между критическими показателями, которые будут обсуждаться в следующей главе. Как показывают эксперименты, если восприимчивость и намагниченность меняются согласно законам

$$\chi_0^+ \sim \tau^{-\nu}, \quad M \sim |\tau|^\beta \quad (7.19)$$

при  $\tau = (T - T_c)/T_c \rightarrow 0$ , то функция распределения может иметь вид [17, 19, 20]

$$g(\theta; x) = \tau^\beta \phi\left(\frac{\theta}{\tau^{\beta+\nu}}\right), \quad (7.20)$$

где  $\phi$  — некоторая новая функция от  $\theta/\tau^{\beta+\nu}$ . При желании читатель может рассмотреть следствия такого выбора  $g$ .

## § 8. Спектр частот

Для объяснения кривых теплоемкости твердого тела Дебай ввел функцию распределения частот, соответствующую континуальной модели. Предполагается, что эта модель должна давать хорошее приближение при низких температурах, когда основной вклад вносят длинноволновые колебания. Дебаевская функция распределения частот нормирована таким образом, чтобы учесть полное число степеней свободы, поэтому предполагается также, что она дает хорошее приближение при высоких температурах, где справедлив закон равномерного распределения.

В промежуточной области температур  $T \sim \vartheta_D$  модель Дебая уже не дает столь хороших результатов. Это видно хотя бы из того, что характеристическая температура  $\vartheta_D$  оказывается зависящей от температуры. Здесь нужна более точная теория колебаний решетки. Первая теория, отвечающая этому требованию, была предложена Борном и фон Карманом в 1913 г. (см. [24]).

Теория Борна — фон Кармана появилась всего год спустя после теории Дебая. С тех пор она очень широко использовалась, а в 50-е годы была усовершенствована рядом исследователей.

В результате этих исследований был установлен неожиданный факт — а именно существование некоторых особенностей функции распределения частот  $g(\omega)$ . В 1953 г. Ван Хов [21] показал, что они обусловлены периодичностью решетки, а не межатомными силами.

В гармоническом приближении вектор смещения  $\mathbf{u}(\mathbf{r})$  для точки  $\mathbf{r} = (r_1, r_2, r_3)$  в простой кубической решетке удовлетворяет уравнению движения

$$m\ddot{\mathbf{u}} = \gamma_1 \Delta_x \mathbf{u}(\mathbf{r}) + \gamma_2 \Delta_y \mathbf{u}(\mathbf{r}) + \gamma_3 \Delta_z \mathbf{u}(\mathbf{r}), \quad (8.1)$$

где  $r_1, r_2$  и  $r_3$  — целые числа,  $\gamma$  — силовые постоянные и где

$$\Delta_x \mathbf{u}(\mathbf{r}) = \mathbf{u}(r_1 + 1, r_2, r_3) - 2\mathbf{u}(r_1, r_2, r_3) + \mathbf{u}(r_1 - 1, r_2, r_3) \quad (8.2)$$

и т. д. Примем периодические граничные условия, чтобы исключить поверхностные эффекты, и положим

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}) \sim \exp\left[i\left(\frac{2\pi\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}{N} - \omega t\right)\right], \quad (8.3)$$

где  $N$  — порядковый номер последнего атома и  $\mathbf{k} = (k_1, k_2, k_3)$  — целые числа, пробегающие значения от 1 до  $N$ . Подставляя (8.3) в уравнение (8.1), находим дисперсионное соотношение

$$\omega^2 = 2 \sum_{j=1}^3 \frac{\gamma_j (1 - \cos \theta_j)}{m}, \quad (8.4)$$

где

$$\theta_j = \frac{2\pi k_j}{N}. \quad (8.5)$$

Произведение  $g(\omega) d\omega$  определяет долю возможных колебаний с угловыми частотами, лежащими в интервале  $(\omega, \omega + d\omega)$ . Функция  $g(\omega)$  нормирована на единицу, т. е. дает единицу при интегрировании от нуля до максимальной возможной частоты. Максимальная частота колебаний, описываемых дисперсионным соотношением (8.4), определяется следующим образом:

$$\omega_M^2 = \frac{4(\gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_3)}{m} \quad (8.6)$$

Так как дисперсионное соотношение (8.4) записано через  $\omega^2$ , удобно вычислить величину  $G(\omega^2) d\omega^2$ , определяющую долю квадратов угловых частот, лежащих в интервале  $(\omega^2, \omega^2 + d\omega^2)$ . Нетрудно видеть, что эта функция следующим образом связана с  $g(\omega)$ :

$$g(\omega) = 2\omega G(\omega^2). \quad (8.7)$$

Функция  $G(\omega^2)$  дается выражением

$$\begin{aligned} G(\omega^2) &= \frac{1}{3N} \sum_{\mathbf{k}} \delta(\omega^2 - \omega^2(\mathbf{k})) = \\ &= \frac{1}{3N} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i[\omega^2 - \omega^2(\mathbf{k})]x} dx = \\ &= \frac{1}{2\pi} \int \tilde{G}(x) e^{-i\omega^2 x} dx, \end{aligned} \quad (8.8)$$

где

$$\tilde{G}(x) = \frac{1}{3N} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\omega^2(\mathbf{k})x}. \quad (8.9)$$

Для вычисления фурье-образа  $\tilde{G}(x)$  подставим (8.4) в (8.9). Кроме того, заменим суммирование по  $\mathbf{k}$  интегрированием:

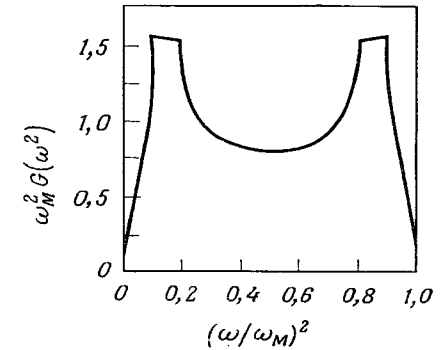
$$\begin{aligned} \tilde{G}(x) &= \prod_{j=1}^3 \frac{1}{(2\pi)^3} \int_0^{2\pi} \exp[2i\gamma_j x (1 - \cos \theta_j)/m] d\theta_j = \\ &= \prod_{j=1}^3 \exp(2i\gamma_j x/m) J_0\left(\frac{2i\gamma_j x}{m}\right). \end{aligned} \quad (8.10)$$

Таким образом,

$$G(\omega^2) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega^2 x} \prod_{j=1}^3 \left[ e^{2i\gamma_j x/m} J_0\left(\frac{2i\gamma_j x}{m}\right) \right] dx. \quad (8.11)$$

Выполнить интегрирование аналитически довольно сложно. Результаты численного расчета Монролла и др. [22, 24] показаны на фиг. 8.7. Для одно- и двумерных систем можно получить строгие аналитические выражения.

Формула (8.11) основана на приближении взаимодействия ближайших соседей. Однако оказалось, что для удовлетворительного описания данных эксперимента необходимо учитывать

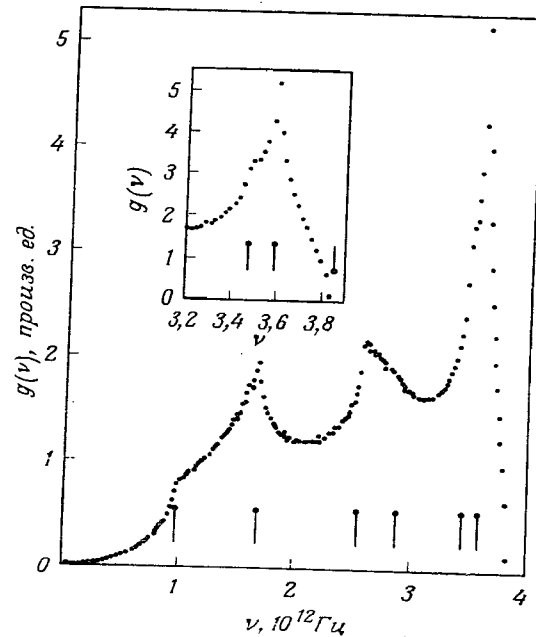


Фиг. 8.7. Спектр частот трехмерной простой кубической решетки.

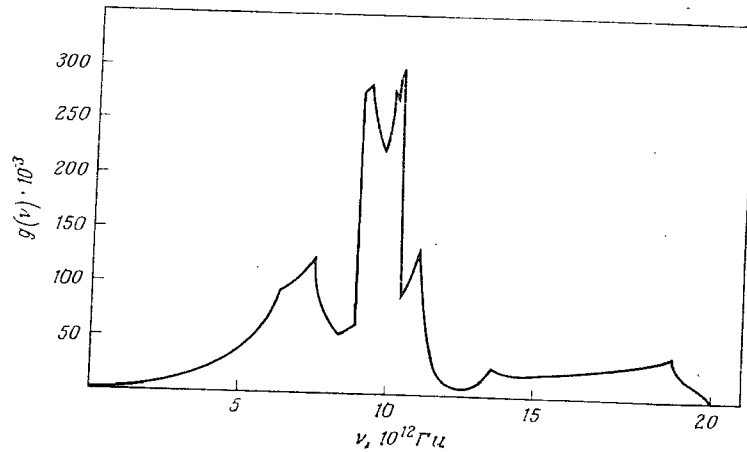
взаимодействия более удаленных соседей. В свинце и многих других веществах нельзя также пренебрегать электрон-фононным взаимодействием.

Были определены функции распределения частот для натрия, хлора, алюминия и других веществ. На фиг. 8.8 представлена такая функция для натрия, измеренная методом рассеяния нейтронов [25]. Местоположения особенностей указаны маленькими черточками, кроме того, детали пика функции распределения показаны отдельно. Натрий плавится при 370 К и обнаруживает некоторые ангармонические эффекты в своем поведении уже при 200 К. Имеются и другие факторы, затрудняющие эксперимент, и все же приведенный спектр частот позволяет построить очень хорошую кривую удельной теплоемкости.

Кристаллический фтористый литий и гидрид лития обладают простой гранцентрированной кубической решеткой типа NaCl и в последние годы привлекают внимание теоретиков и экспериментаторов. Межатомные силы в этих веществах включают отталкивание на коротких расстояниях для соседних ионов, связанное с перекрытием электронных оболочек, кулоновские силы и электростатические силы, возникающие из-за возмущений электронных



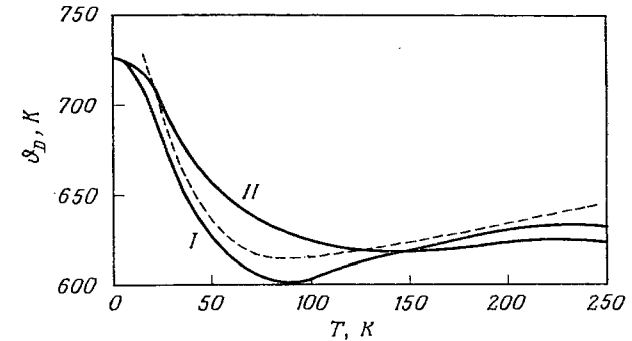
Фиг. 8.8. Функция распределения частот для натрия. (По Диксону и др. [25].)



Фиг. 8.9. Функция распределения частот для LiF. (По Доллингу и др. [26].)

конфигураций под действием фононов. Поэтому, чтобы не вводить большого числа подгоночных параметров, желательно использовать упрощенное описание сил.

На фиг. 8.9 показано распределение частот нормальных мод в монокристалле LiF, полученное из данных Доллинга и др. [26] по рассеянию нейтронов. Эти авторы использовали [27, 28] дипольное приближение с семью параметрами, учитывающее короткодействующие силы между ближайшими и следующими за ближайшими



Фиг. 8.10. Характеристическая температура Дебая для LiF в зависимости от температуры.

соседями  $F^- - F^-$ , а также переменный заряд ионов и поляризуемость ионов  $F^-$ . Силы взаимодействия ионов  $Li^+$  и их поляризуемость положены равными нулю, поскольку эти силы малы и электронные оболочки заполнены.

Площадь, ограниченная кривой на фиг. 8.9, нормирована на единицу. Отметим некоторые особенности этого графика. На его основе нетрудно вычислить в гармоническом приближении теплоемкость и температуру Дебая. На фиг. 8.10 приведена найденная таким способом кривая температурной зависимости температуры Дебая. Сплошные линии I и II рассчитаны по теплоемкости и энтропии соответственно. Пунктирная линия изображает температуру Дебая, найденную из экспериментальных данных по теплоемкости. Несмотря на пренебрежение агармоническими эффектами, согласие результатов хорошее, за исключением температур ниже 25 К.

С помощью функции распределения частот можно найти все термодинамические функции кристалла. Имеем, например, [23]:

$$F = 3NkT \int_0^{\omega_M} \left[ \ln \left( 2 \operatorname{sh} \frac{\hbar\omega}{2kT} \right) \right] g(\omega) d\omega, \quad (8.12)$$

$$U = \frac{3N\hbar}{2} \int_0^{\omega_M} \omega \left( \operatorname{ch} \frac{\hbar\omega}{2kT} \right) g(\omega) d\omega, \quad (8.13)$$

$$C_V = 3Nk \int_0^{\omega_M} \left( \frac{\hbar\omega}{2kT} \right)^2 \left( \operatorname{ch}^2 \frac{\hbar\omega}{2kT} \right) g(\omega) d\omega. \quad (8.14)$$

## ЗАДАЧИ

1. Показать, что для одномерной решетки

$$G(\omega^2) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega^2 t} e^{2i\gamma t/m} J_0 \left( \frac{2i\gamma t}{m} \right) dt = \begin{cases} [\pi\omega(\omega_M^2 - \omega^2)^{1/2}]^{-1}, & \omega^2 < \omega_M^2, \\ 0, & \omega^2 > \omega_M^2, \end{cases} \quad (8.15)$$

где  $\omega_M^2 = 4\gamma/m$ .

2. Показать, что сумму по нормальным модам типа  $\sum_j \Phi(\omega_j)$  можно выразить через контурный интеграл

$$\langle \Phi \rangle = \sum_j \Phi(\omega_j) = \frac{1}{2\pi i} \oint \Phi(\omega) \frac{d}{d\omega} \left[ \ln \prod_j (\omega^2 - \omega_j^2) \right] d\omega. \quad (8.16)$$

Таким образом, если

$$D(\omega) = \prod_j (\omega^2 - \omega_j^2),$$

то влияние дефектов решетки на  $\langle \Phi \rangle$  можно определить по формуле

$$\Delta \langle \Phi \rangle = \frac{1}{2\pi i} \oint \Phi(\omega) \frac{d \{ \ln [D(\omega)/D_0(\omega)] \}}{d\omega} d\omega, \quad (8.17)$$

где  $D_0(\omega)$  представляет  $D(\omega)$  для случая идеальной решетки. С учетом этого замечания написать выражения для изменения  $\Delta U$  внутренней энергии, обусловленного дефектами.

## § 9. Функции Грина для решетки

Рассмотрим одномерное кольцо из  $N$  атомов. Если  $j$ -й узел решетки содержит дефект, например примесь или вакансию, то уравнения движения в направлении  $x$  имеют вид

$$m\ddot{x}_j - \gamma(x_{j+1} - 2x_j + x_{j-1}) = D_j x_j, \quad j = -\frac{N}{2} + 1, \dots, \frac{N}{2}, \quad (9.1)$$

$$x_{N+j} = x_j, \quad (9.2)$$

где  $x_j$  представляет смещение  $j$ -го атома из положения равновесия в направлении  $x$  и оператор  $D_j$  характеризует дефекты решетки.

Условие  $D_j = 0$  соответствует идеальному кристаллу. Решение уравнения (9.1) можно представить как линейную комбинацию

нормальных мод:

$$x_j = A_k e^{i(t\omega_k + j\phi_k)}, \quad \phi_k = \frac{2\pi k}{N}, \quad (9.3)$$

где  $\omega_k$  — частота нормальной моды

$$\omega_k = 2 \left( \frac{\gamma}{m} \right)^{1/2} \sin \left( \frac{\phi_k}{2} \right) = \omega_M \sin \left( \frac{\phi_k}{2} \right) \quad (9.4)$$

и  $\omega_M = (4\gamma/m)^{1/2}$  — максимальная частота. Используя (9.3), уравнение (9.1) можно переписать в виде

$$Lx_j = m\omega^2 x_j + \gamma(x_{j+1} - 2x_j + x_{j-1}) = -D_j x_j, \quad (9.5)$$

где  $L$  — оператор, определенный первым равенством. Он удовлетворяет соотношению

$$Lg(j) = \begin{cases} 1, & j=0, \\ 0, & j \neq 0, \end{cases} \quad (9.6)$$

где  $g$  — функция Грина оператора  $L$ . Отсюда следует, что решение уравнения (9.5) имеет вид

$$x_j = -\sum_l g(j-l) D_l x_l, \quad (9.7)$$

поскольку

$$Lx_j = -\sum_l Lg(j-l) D_l x_l = -D_j x_j. \quad (9.8)$$

Функцию Грина  $g(j)$  можно найти, записав в явном виде левую часть уравнения (9.6) и выполнив суммирование

$$\tilde{g}(\theta) = \sum_j g(j) e^{i\theta j} = \frac{1}{m\omega^2 + 2\gamma(\cos \theta - 1)}, \quad (9.9)$$

$$g(j) = \operatorname{Re} \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \tilde{g}(\theta) e^{-i\theta j} d\theta = \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi} \frac{\cos \theta j}{m\omega^2 + 2\gamma(\cos \theta - 1)} d\theta = \frac{(-1)^j}{\gamma} \frac{e^{-|j|z}}{2 \operatorname{sh} z} \quad (\omega > \omega_M), \quad (9.10)$$

где  $\operatorname{ch}(z/2) = \omega/\omega_M$  и  $\operatorname{Re}$  означает действительную часть.

Нетрудно обобщить вышеизложенное на трехмерный случай. Для простой кубической решетки получим

$$g(r) = \frac{1}{\pi^3} \int \frac{\cos r_1 \theta_1 \cos r_2 \theta_2 \cos r_3 \theta_3}{m\omega^2 + 2 \sum_{j=1}^3 \gamma_j (\cos \theta_j - 1)} d\theta_1 d\theta_2 d\theta_3. \quad (9.11)$$

Функция  $g(r)$  в этом уравнении есть функция Грина для простой кубической решетки. Для других типов решетки получаются подобные выражения. При больших значениях  $(r_1, r_2, r_3)$  в слу-

чае  $\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma_3$  функция  $g$  стремится к

$$g(r) \sim \frac{\exp[-2 \cdot 3^{1/2} (\omega/\omega_M) r]}{(-4\pi\gamma)^r}, \quad \omega > \omega_M = \left(\frac{12\gamma}{m}\right)^{1/2}, \quad (9.12)$$

где  $r_j$  — целые числа и

$$r^2 = r_1^2 + r_2^2 + r_3^2. \quad (9.13)$$

Из уравнения (9.7) видно, что функция Грина определяет решения уравнений движения. Из этих решений можно найти влияние дефектов решетки и других факторов [22—24].

### § 10<sup>†</sup>. Сферическая модель

В так называемой сферической модели условие  $\sigma_j^2 = 1$  для каждого спина заменяется более слабым:

$$\sum_j \sigma_j^2 = N. \quad (10.1)$$

Это условие сохраняет правильное среднее значение  $\langle \sigma_j^2 \rangle = 1$  и не допускает больших (порядка  $N$ ) флуктуаций  $\sigma_j^2$  относительно этого среднего значения.

Такую модель, введенную Берлином и Кацем [29], можно рассматривать как предельный случай непрерывного изменения спина. Она позволяет получить лишь некоторое приближение к решению задачи Изинга, но обладает тем преимуществом, что поддается математическому исследованию. Во всяком случае, при высоких температурах она дает результаты, сходные с результатами для решетки Изинга. Кроме того, математические методы, используемые для сферической модели, можно применить к некоторым другим системам, например к растворам электролитов.

Сферическая модель не дает фазового перехода для двумерных решеток. Однако она обеспечивает переход в трехмерном случае.

Условие (10.1) можно записать через  $\delta$ -функцию Дирака. Тогда статистическая сумма, нормированная на единицу, запишется в виде (штрих означает, как обычно,  $i \neq j$ )

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{\Omega} \int \dots \int \exp \left[ K \sum_{(ij)}' \sigma_i \sigma_j \right] \delta \left( N - \sum_j \sigma_j^2 \right) \prod_j d\sigma_j = \\ &= \frac{1}{2\pi i \Omega} \int d\xi e^{N\xi} \int d\sigma_1 \dots d\sigma_N \exp \left( -\xi \sum_j \sigma_j^2 + K \sum_{(ij)} \sigma_i \sigma_j \right), \end{aligned} \quad (10.2)$$

где  $K = J/2kT$  и  $\Omega$  — нормировочная постоянная:

$$\Omega = \int \dots \int d\sigma_1 \dots d\sigma_N = \frac{2\pi^{N/2} N^{(N/2)-1}}{\Gamma(N/2)}. \quad (10.3)$$

Интеграл типа (10.2) легко вычислить, используя формулу

$$\int \dots \int \exp \left( - \sum_{i,j=1}^N a_{ij} \sigma_i \sigma_j \right) \prod d\sigma_i = \pi^{N/2} (\det |a_{jk}|)^{-1/2}. \quad (10.4)$$

Оказывается, что

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln Z = -\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \ln 2K - \frac{1}{2} f(z_s) + Kz_s, \quad (10.5)$$

где  $z_s = z(K)$  — решение уравнения

$$4K = f'(z) \equiv \frac{1}{(2\pi)^3} \iiint \frac{d\omega_1 d\omega_2 d\omega_3}{z - \cos \omega_1 - \cos \omega_2 - \cos \omega_3} \quad (10.6)$$

для простой кубической решетки и  $f(z)$  есть интеграл от функции  $f'(z)$ .

Уравнение (10.6) имеет действительное решение при условии

$$T \geq T_c = 3,9568 \frac{J}{K}. \quad (10.7)$$

В точке  $T_c$  у термодинамических функций появляются особенности; например, удельная теплоемкость  $(k/2)(1 + 2K^2 dz_s/dK)$  непрерывно увеличивается с уменьшением температуры вплоть до точки  $T = T_c$ , в которой она внезапно становится константой, равной  $k/2$ , и далее не меняется при  $T < T_c$ . Спонтанная намагниченность пропорциональна  $[1 - (T/T_c)]^{1/2}$  при  $T < T_c$ , как в классической теории. Спиновая корреляционная функция равна нулю выше критической точки и меняется как  $1 - (T/T_c)$  ниже  $T_c$ .

Сферическая модель полезна тем, что все эти термодинамические свойства вычисляются аналитически. Кроме того, ее можно применить к более сложным системам. Например, если в простой кубической решетке имеются дефекты, распределенные с достаточной малой концентрацией  $c$ , температура Кюри изменится на величину [30]

$$\Delta T_c = 0,2308c (K'^2 - K^2) \frac{kT_c^2}{JK^2}. \quad (10.8)$$

Таким образом, температура Кюри линейно зависит от концентрации дефектов. Здесь через  $K'$  обозначена константа взаимодействия дефектов.

### § 11<sup>†</sup>. Модель Гейзенберга

При изучении статистической механики ферромагнетизма на основе модели Гейзенберга применяются два подхода. В случае низких температур используется разложение в ряд по степеням  $T$  (решения описывают спиновые волны) [31], а при высоких температурах — разложение по  $1/T$  [32]. Так как эти подходы приме-

нимы только при температурах, далеких от критической, Браут (см. список основной литературы), Хорвиц и Келлен и другие авторы [32—34] попытались подойти к критической области с помощью групповых разложений, а также другими методами.

Гамильтониан модели Гейзенберга имеет вид

$$\mathcal{H} = - \sum_{\langle ij \rangle} JS_i \cdot S_j - H \sum_j S_{jz}, \quad (11.1)$$

где  $S_j$  — оператор полного спина  $j$ -го узла решетки, а  $S_{jz}$  — его компонента в направлении магнитного поля  $H$ . Первое суммирование проводится по парам спинов ближайших соседей, второй член описывает действие внешнего магнитного поля. Поскольку гамильтониан (11.1) описывает ферромагнетик при 0 К, спины должны быть направлены вверх. Действительно, можно доказать, что у такого гамильтониана существует основное состояние, в котором все спины максимально упорядочены, например, вдоль оси  $z$ . Тем не менее в случае одного и двух измерений изотропная модель Гейзенберга не обнаруживает спонтанной намагниченности. Чтобы получить спонтанную намагниченность, надо перейти к трехмерному случаю [35].

### 1. Магноны (теория спиновых волн)

Представим себе малое возмущение основного состояния ферромагнетика, вызванное неправильной ориентацией одного из спинов. Возмущенное состояние не может быть собственным состоянием гамильтониана  $\mathcal{H}$ , так как отклонение спина могло бы произойти и в любой другой точке решетки. Иными словами, отклонения спинов движутся в решетке.

Для отклонения спинов необходимы затраты энергии. Индивидуальные возбуждения требуют большой затраты энергии и оказываются невыгодными, но гейзенберговский гамильтониан допускает возбуждение гораздо более «выгодных» коллективных мод, называемых *спиновыми волнами*.

Квантованные спиновые волны называются *магнонами*. В отличие от фононов, энергия которых пропорциональна их импульсу, энергию магнонов в низшем приближении можно представить формулой

$$\hbar\omega_q \sim 2SJq^2a^2,$$

где  $S$  — максимальная величина спина в каждом узле,  $q$  — волновое число и  $a$  — постоянная решетки. В силу зависимости типа  $q^2$  мы можем выразить энергию магнона через эффективную массу  $m^*$ :

$$\hbar\omega_q = \frac{\hbar^2 q^2}{2m^*}. \quad (11.2)$$

Спиновые волны удовлетворяют принципу суперпозиции, а магноны подчиняются статистике Бозе — Эйнштейна. Найдем среднее число магнонов:

$$\begin{aligned} \langle n \rangle &= \frac{1}{N} \sum_q \langle n_q \rangle = \frac{V}{8\pi^3} \int_0^\infty \frac{4\pi q^2 dq}{\exp(2SJa^2q^2/kT) - 1} = \\ &= \frac{N}{4\pi^2} \left( \frac{kT}{2SJ} \right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{x^{3/2} dx}{e^x - 1}, \end{aligned} \quad (11.3)$$

где мы использовали соотношение  $Na^3 = V$ . Внутренняя энергия равна

$$\begin{aligned} U &= \sum_q \hbar\omega_q \langle n_q \rangle = N \frac{(kT)^{5/2}}{4\pi^2} \left( \frac{1}{2SJ} \right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{x^{5/2} dx}{e^x - 1} = \\ &= \frac{3N(kT)^{5/2} \zeta(5/2)}{2(8\pi SJ)^{3/2}}. \end{aligned} \quad (11.4)$$

Таким образом, удельная теплоемкость пропорциональна  $T^{3/2}$  [36]:

$$C_V = 0,113Nk \left( \frac{kT}{2SJ} \right)^{3/2} = aT^{3/2}. \quad (11.5)$$

### 2. Связь с решеточным бозе-газом

Гамильтониан (11.1) описывает изотропное взаимодействие спинов. Если имеется анизотропия, первый член следует заменить следующим:

$$\mathcal{H} = - \sum_{\langle ij \rangle} J [S_{ix}S_{jx} + S_{iy}S_{jy} + (\Delta) S_{iz}S_{jz}], \quad (11.6)$$

где  $\Delta = 1$  соответствует изотропному ферромагнетик и  $\Delta = -1$  — антиферромагнетик. Кроме того, можно показать, что анизотропная модель Гейзенберга связана с решеточной моделью для бозе-газа. В частности, энергия основного состояния и термодинамические свойства системы, описываемой гамильтонианом (11.6), переходят в соответствующие величины для бозе-газа, рассматриваемого на основе решеточной модели.

В решеточной модели принимают, что кинетическая энергия квантового газа выражается второй разностью вместо обычного оператора  $(-\hbar^2/2m)\nabla^2$ . Энергия взаимодействия между ближайшими соседями равна  $-\Delta$ . Если  $\Delta < 0$ , атомы отталкиваются, если  $\Delta > 0$ , они притягиваются. Кроме того, добавляют твердые сердцевинки, которые не дают двум атомам оказаться в одной и той же точке решетки.

Соотношения, устанавливающие соответствие между решеточным бозе-газом и гейзенберговским ферромагнетиком, приведены в табл. 8.2.

Таблица 8.2

Соответствие между решеточным квантовым газом и гейзенберговским ферромагнетиком\*

Решеточный бозе-газ	Гейзенберговский ферромагнетик
Удельный объем/размер ячейки, $v/v_0$	Число спинов
Плотность числа частиц, $n$	$\langle S_z \rangle + 1/2$
Химический потенциал, $\mu$	$H + (z/2)(J - J')$
$pv_0$	$-f + (H/2) - (zJ'/8)$

\* Здесь  $v_0$  — размер ячейки,  $f$  — свободная энергия на узел решетки и  $z$  — число ближайших соседних узлов.

Мацубара и Мацуда [37] изучили эти соотношения соответствия с помощью теории молекулярного поля. Более строгий анализ был проведен для одномерного случая. Например, изучалось наименьшее собственное значение гамильтониана при заданной намагниченности [38].

Как и в случае модели Изинга, многие авторы пытались найти временные корреляционные функции. Детали поведения этих функций очень важны для понимания динамических свойств гейзенберговского магнетика вблизи критической точки. Эта задача, конечно, чрезвычайно сложна, но долгоживущие спиновые корреляции определяются малыми частотами, т. е. почти статическим взаимодействием. Эти предельные свойства и характер особенностей в эмпирических законах вблизи  $T_c$  служат определяющим критерием при поисках правильной формы корреляционных функций.

#### ОСНОВНАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Green H. S., Hurst C. A., Order-Disorder Phenomena, New York, 1964.  
 Kasteleyn P. W., в книге Fundamental Problems in Statistical Mechanics, ed. E.G.D. Cohen, Vol. II, New York, 1968.  
 Domb C., в книге Magnetism, eds. G.T. Rado and H. Suhl., Vol. 2A, New York, 1965.  
 Brout R., в книге Magnetism, eds. G. T. Rado and H. Suhl, Vol. 2A, New York, 1965.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Ising E., Zs. Phys., 31, 253 (1925).
2. Peierls R., Proc. Camb. Phil. Soc., 32, 447 (1936).
3. Kramers H. A., Wannier G. H., Phys. Rev., 60, 252 (1941).

4. Heisenberg W., Zs. Phys., 49, 619 (1928).
5. Montroll E. W., Am. Math. Monthly, 61, 46 (1954); Proc. Third Berkeley Symp. Math. Stat., 1955, p. 209.
6. Newell G. F., Montroll E. W., Rev. Mod. Phys., 25, 353 (1953).
7. Kaufman B., Phys. Rev., 76, 1232 (1940).
8. Schultz T. D., Mattis D., Lieb E., Rev. Mod. Phys., 36, 856 (1964).
9. Кас М., Hemmer P. L., Uhlenbeck G., Journ. Math. Phys., 4, 216 (1963). (Имеется перевод в книге: М. Кац, Вероятность и смежные вопросы в физике, изд-во «Мир», 1965.)
10. Zimm B., Doty P., Iso K., Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 45, 160A (1959).
11. Кас М., Ward J. C., Phys. Rev., 88, 1332 (1952).
12. Onsager L., Phys. Rev., 65, 117 (1944).
13. Yang C. N., Phys. Rev., 85, 808 (1952).
14. Montroll E. W., Potts R. B., Ward J. C., Journ. Math. Phys., 4, 308 (1963).
15. Kadanoff L. P., Nuovo Cimento, 44, 276 (1966).
16. Lee T. D., Yang C. N., Phys. Rev., 87, 410 (1952).
17. Abe R., Progr. Theor. Phys., 38, 72 (1967).
18. Suzuki M., Progr. Theor. Phys., 38, 1224 (1967).
19. Паташинский А. З., Покровский В. А., ЖЭТФ, 50, 439 (1966).
20. Widom B., Journ. Chem. Phys., 43, 3898 (1965).
21. Van Hove L., Phys. Rev., 89, 1189 (1953).
22. Montroll E. W., Potts R. B., Phys. Rev., 100, 525 (1955).
23. Yamahuzi K., Tanaka T., Progr. Theor. Phys., 20, 327 (1958).
24. Maradudin A. A., Montroll E. W., Weiss G. H., Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation, New York, 1963. (Имеется перевод: А. Марадудин, Э. Монтролл, Дж. Вейсс, Динамическая теория кристаллической решетки в гармоническом приближении, изд-во «Мир», 1965.)
25. Dixon A. E., Woods A. D. B., Brockhouse B. N., Proc. Phys. Soc., 81, 973 (1963).
26. Dolling G. et al., Phys. Rev., 168, 970 (1968).
27. Verble J. L., Warren J. L., Yarnell J. L., Phys. Rev., 168, 980 (1968).
28. Brockhouse B. N. et al., Phys. Rev., 128, 1099 (1962).
29. Berlin T. H., Кас М., Phys. Rev., 86, 821 (1952).
30. Ishihara A., Phys. Rev., 108, 619 (1957).
31. Dyson F. J., Phys. Rev., 102, 1217, 1230 (1956). (Имеется перевод в сб. «Проблемы современной физики», № 2, ИЛ, 1958.)
32. Opechowski W., Physica, 6, 1112 (1938).
33. Brown H. A., Luttinger J. M., Phys. Rev., 100, 685 (1955).
34. Horwitz G., Callen H. B., Phys. Rev., 124, 1757 (1961).
35. Mermin N. D., Wagner H., Phys. Rev. Lett., 17, 1133 (1966). (Имеется перевод в книге: Д. Маттис, Теория магнетизма, изд-во «Мир», 1967.)
36. Shinozaki S. S., Phys. Rev., 122, 388 (1961).
37. Matsubara T., Matsuda H., Progr. Theor. Phys., 16, 569 (1956).
38. Yang C. N., Yang C. P., Phys. Rev., 150, 327 (1956).
- 39\* Hurst C. A., Green H. S., Journ. Chem. Phys., 33, 1059 (1960).
- 40\* Хуанг К., Статистическая механика, изд-во «Мир», 1966, гл. 17.
- 41\* Фишер М., Природа критического состояния, изд-во «Мир», 1968.
- 42\* Вдовиченко Н. В., ЖЭТФ, 47, 715 (1964).
- 43\* Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М., Статистическая физика, М., 1964, § 141.

## Глава 9

## ЯВЛЕНИЯ ВБЛИЗИ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ

Сжижение газа при температурах выше критической невозможно. При этих температурах ближний порядок в жидкости перестает существовать и различие между свойствами жидкости и ее пара исчезает. Подобные критические явления наблюдаются во многих других системах: например, магнит теряет свои ферромагнитные свойства в точке Кюри, жидкий гелий теряет свойство сверхтекучести в  $\lambda$ -точке.

Если определенное характерное свойство системы полностью исчезает при некоторой температуре, то говорят о фазовом переходе второго рода. Если же превращение захватывает одну область образца за другой, то переход называют переходом первого рода<sup>1)</sup>.

Было замечено, что различные фазовые переходы второго рода имеют много общих черт. Статистические свойства разных веществ вблизи критической точки подчиняются поразительно простым законам, однако статистическая теория критических явлений до сих пор не разработана. Именно поэтому настоящая глава особенно важна.

## § 1. Критическая точка жидкости или газа

Существование критической точки впервые обнаружил Эндрю в 1869 г. при исследовании  $\text{CO}_2$ . Несколькоми годами позже Ван-дер-Ваальс предложил свое знаменитое уравнение состояния

$$p = \frac{kT}{v-b} - \frac{a}{v^2}. \quad (1.1)$$

Критические параметры находятся из условий

$$\frac{dp}{dv} = 0, \quad \frac{d^2p}{dv^2} = 0, \quad T = T_c. \quad (1.2)$$

Используя эти два условия, получаем из (1.1):

$$v_c = 3b, \quad p_c = \frac{a}{27b^2}, \quad kT_c = \frac{8a}{27b}. \quad (1.3)$$

<sup>1)</sup> О классификации фазовых переходов см. учебник Кубо [29, стр. 205]. — Прим. ред.

Уравнение состояния Ван-дер-Ваальса сыграло исторически важную роль в развитии теории конденсации. Большой интерес вызывало то обстоятельство, что одно уравнение может описывать и жидкую, и газообразную фазы. Однако, согласно уравнению (1.1), в изотерме имеется неустойчивый участок. Кроме того, рассчитывая свойства  $\text{CO}_2$  на основе уравнения (1.1) с разумными значениями констант  $a$  и  $b$ , мы получаем, что давление в некоторой области становится отрицательным. Таким образом, это уравнение состояния становится способным описывать явление конденсации только совместно с максвелловским правилом равных площадей. Согласно этому правилу, неустойчивая часть изотермы Ван-дер-Ваальса заменяется горизонтальной прямой, которая проводится так, чтобы выполнялось условие равенства площадей, ограниченных изотермой и этой прямой.

Важная особенность уравнения Ван-дер-Ваальса состоит в том, что с помощью критических значений (1.3) его можно привести к виду

$$p^* = \frac{8T^*}{3v^* - 1} - \frac{3}{v^{*2}}, \quad (1.4)$$

$$p^* = \frac{p}{p_c}, \quad v^* = \frac{v}{v_c}, \quad T^* = \frac{T}{T_c}.$$

Правая часть уравнения (1.4) является универсальной функцией; таким образом, из уравнения Ван-дер-Ваальса следует закон соответственных состояний. Этим законом руководствовался Каммерлинг Оннес, осуществляя сжижение гелия.

Можно показать, что закон соответственных состояний справедлив для систем с одинаковой потенциальной функцией

$$\phi(r) = \phi_0 g\left(\frac{r}{r_0}\right), \quad (1.5)$$

где  $\phi_0$  и  $r_0$  — постоянные, характеризующие данную систему. Потенциал Леннарда-Джонса имеет форму (1.5). В таком случае конфигурационный интеграл можно записать в приведенной форме:

$$Q(n^*, T^*) = Q\left(nr_0^3; \frac{kT}{\phi_0}\right). \quad (1.6)$$

Справа стоит универсальная функция, где  $n$  — плотность числа частиц.

Закон соответственных состояний выполняется особенно хорошо для равновесия газ — жидкость. Действительно, для плотности жидкой (знак плюс) и газообразной (знак минус) фаз Гуггенгейм [1] получил эмпирическую формулу

$$\rho^* = 1 + \frac{3}{4}(1 - T^*) \pm \frac{7}{4}(1 - T^*)^{1/3}, \quad (1.7)$$



где  $\rho^* = \rho/\rho_c$  — приведенная плотность. Первые два члена в правой части этого выражения соответствуют линейному закону изменения средней плотности. Последний член дает закон одной трети для разности плотностей. С другой стороны, из уравнения Ван-дер-Ваальса следует, что

$$v_g^* - v_l^* = 4(1 - T^*)^{1/3}, \quad (1.8)$$

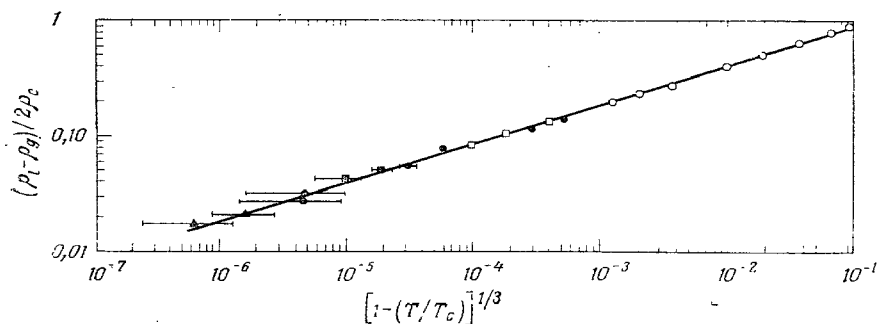
т. е. закон одной второй.

В табл. 9.1 приведены фактические значения  $T_c$  и  $\rho_c$  некоторых газов, подчиняющихся уравнению (1.7).

Таблица 9.1

Критические константы								
	Ne	Ar	Kr	Xe	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>
$T_c$ , К	44,8	150,7	209,4	289,8	126,0	154,3	133,0	190,3
$\rho_c$ , атм	26,9	48,0	54,1	57,6	33,5	49,7	34,5	45,7

На фиг. 9.1 представлено изменение плотности  $(\rho_l - \rho_g)/2\rho_c$  в зависимости от  $[1 - (T/T_c)]^{1/3}$ . Степенной закон выполняется



Фиг. 9.1. Закон одной трети для кривой сосуществования фаз CO<sub>2</sub>. (По Геллеру [2].)

очень хорошо. С другой стороны, при использовании соотношения

$$\rho_l - \rho_g \sim (T_c - T)^\beta \quad (1.9)$$

с подгоночным параметром  $\beta$  для ксенона было получено значение

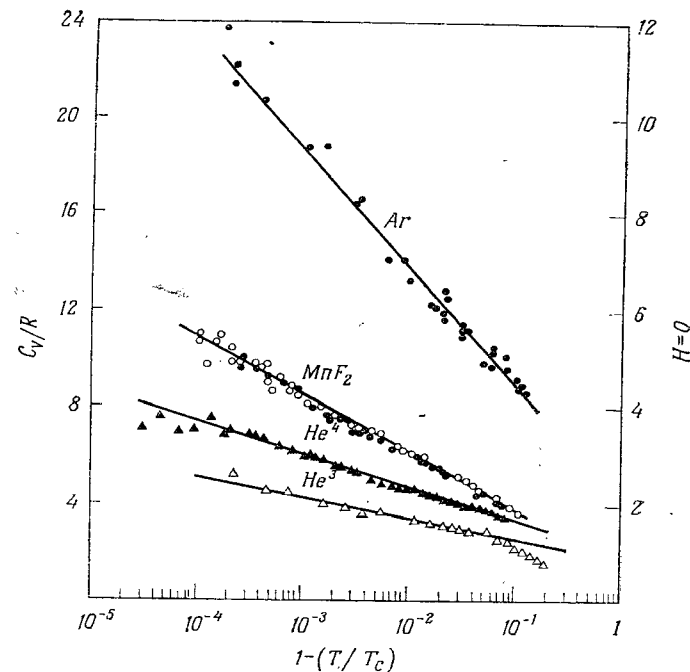
$$\beta = 0,345 \pm 0,015.$$

По аналогии с (1.9) можно ввести соотношение, связывающее давление и плотность:

$$|p - p_c| \sim |\rho - \rho_c|^\delta. \quad (1.10)$$

Показатель  $\delta$  приблизительно равен 4,3.

Измерение удельной теплоемкости вблизи критической точки — довольно сложное дело. Согласно последним данным [4], удельная



Фиг. 9.2. Удельная теплоемкость при постоянном объеме для Ar, He<sup>4</sup>, He<sup>3</sup> (левая шкала) и для антиферромагнетика MnF<sub>2</sub> (правая шкала). (По Геллеру [2].)

теплоемкость при постоянном объеме для Ar и O<sub>2</sub>, по-видимому, расходится в  $T_c$  по логарифмическому закону

$$c_v = -B^\pm \ln \left| 1 - \frac{T}{T_c} \right| + c^\pm, \quad (1.11)$$

где  $B^+$  и  $B^-$  — величины одного порядка и  $c^- - c^+ \sim 10k$ , причем знаки  $\pm$  отвечают областям выше и ниже  $T_c$ . Такая же логарифмическая зависимость была обнаружена для  $\lambda$ -перехода в жидком гелии и некоторых переходов в ферромагнетиках. Логарифмический закон согласуется с онсагеровским точным решением для двумерной решетки Изинга. На фиг. 9.2 приведены данные по

удельной теплоемкости для Ag, He<sup>4</sup>, He<sup>3</sup> и MnF<sub>2</sub> [2]. Интересно, что у различных веществ обнаруживается одинаковая логарифмическая зависимость.

## § 2. Соотношения между критическими показателями

Изотермическая сжимаемость  $\kappa_T$  определяется следующим образом:

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T. \quad (2.1)$$

При температуре, равной критической,  $\kappa_T$  расходится. Принимая степенной закон, поведение  $\kappa_T$  можно описать формулой

$$\kappa_T \sim |T - T_c|^{-\gamma}, \quad \gamma \approx 1,1. \quad (2.2)$$

Степенной закон для сжимаемости (2.2) можно понять, рассматривая разложение в ряд Тейлора [5]. Разложим в ряд Тейлора отклонение давления от его критического значения:

$$\Delta p = a\Delta n + b\Delta T + c(\Delta n)^2 + d(\Delta n\Delta T) + e(\Delta T)^2 + f(\Delta n)^3 + \dots, \quad (2.3)$$

здесь  $n$  — плотность и  $\Delta$  означает отклонение от критического значения. Так как  $(\partial p/\partial V)_T = (\partial^2 p/\partial V^2)_T = 0$  при  $T = T_c$ , получаем  $a = c = 0$ . Членом  $(\Delta T)^2$ , гораздо меньшим, чем  $\Delta T$ , можно пренебречь. Член  $(\Delta n)^3$  необходимо учесть, так как  $\Delta n$  и  $\Delta T$  — независимые переменные. В итоге для давления вблизи критической точки получаем разложение

$$\Delta p = b\Delta T + d(\Delta n\Delta T) + f(\Delta n)^3 + \dots \quad (2.4)$$

В частности, отсюда следует, что при температуре, равной критической,

$$\Delta p \sim (\Delta n)^3, \quad (2.5)$$

кроме того,

$$\kappa_T = \frac{1}{n} \left( \frac{\Delta n}{\Delta p} \right)_T \sim (\Delta T)^{-1}. \quad (2.6)$$

Выражения (2.5) и (2.6) согласуются с приведенными выше экспериментальными законами. На основе подобных соображений можно вывести соотношение

$$\delta = 1 + \frac{\gamma}{\beta}, \quad (2.7)$$

точно выполняющееся для газа Ван-дер-Ваальса, для которого  $\beta = 1/2$ ,  $\gamma = 1$ ,  $\delta = 3$ . Однако экспериментальные величины слегка отличаются от предсказываемых теорией:

$$\delta \approx 4,3, \quad \gamma = 1,1, \quad \beta = 0,33 \dots \quad (2.8)$$

Иногда для удельной теплоемкости используют степенной закон

$$c_V \sim |T_c - T|^{-\alpha}.$$

Значения  $\alpha$  могут различаться для областей выше и ниже  $T_c$ . При  $T < T_c$  показатели  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  можно связать соотношением [5—8]

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2.$$

ЗАДАЧА

Используя термодинамическое неравенство  $\Delta F + p\Delta V > 0$ , показать, что  $(\partial^2 p/\partial V^2)_T < 0$ , и затем рассмотреть знак коэффициента  $d$  в (2.4). Здесь  $F$  — свободная энергия.

## § 3. Фазовые переходы в магнетиках

### 1. Ферромагнетизм

Впервые фазовый переход в твердом теле наблюдал Гопкинсон. Позднее, в 1895 г., Пьер Кюри подтвердил существование критической точки и экспериментальным путем определил температурную зависимость восприимчивости. С тех пор для критической температуры магнитных и диэлектрических веществ используют название «точка Кюри».

В отсутствие магнитного поля спонтанная намагниченность  $M_0(T)$  вблизи ферромагнитной точки Кюри удовлетворяет эмпирическому соотношению<sup>1)</sup>

$$M_0(T) \sim (T_c - T)^\beta, \quad \beta = 0,33 \pm 0,03, \quad T \rightarrow T_c-, \quad H = 0. \quad (3.1)$$

С другой стороны, различные теории дают

$$\begin{aligned} \beta &= 1/2 && \text{(теория Вейсса),} \\ \beta &= 1/8 && \text{(теория двумерной решетки Изинга),} \\ \beta &= 0,312 && \text{(теория трехмерной решетки Изинга).} \end{aligned} \quad (3.2)$$

Для никеля и гадолиния критическая изотерма, т. е. зависимость намагниченности  $M$  от поля  $H$ , следует закону

$$|M| \sim |H|^{1/\delta}, \quad (3.3)$$

где

$$\delta = 4,1 \pm 0,1, \quad T = T_c +, \quad H \rightarrow 0.$$

Соотношение (3.3) — аналог соотношения (1.10).

<sup>1)</sup> Обозначения  $T \rightarrow T_c-$  и  $T \rightarrow T_c+$  означают, что  $T \rightarrow T_c$  соответственно снизу и сверху.— Прим. ред.

Магнитным аналогом изотермической сжимаемости жидкости или газа является изотермическая восприимчивость  $\chi$ :

$$\chi \sim (T - T_c)^{-\gamma}, \quad \gamma = 1,33 \pm 0,03, \quad T \rightarrow T_c +, \quad H = 0. \quad (3.4)$$

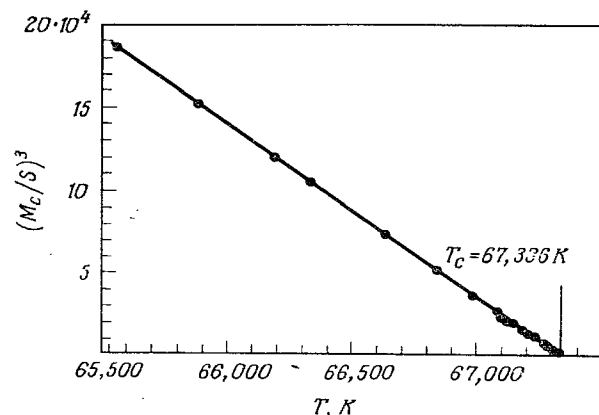
Удельную теплоемкость при постоянном магнитном поле можно представить в виде

$$c_H \sim (T - T_c)^{-\alpha}, \quad 0 \leq \alpha < 0,16, \quad T \rightarrow T_c +, \quad H = 0 \quad (3.5)$$

или логарифмической функцией, как в (1.11).

## 2. Антиферромагнетизм

Антиферромагнетизм возникает в том случае, когда антипараллельные спиновые конфигурации энергетически выгоднее, чем



Фиг. 9.3. Степенной закон для намагниченности  $MnF_2$  (температурная зависимость куба частоты ядерного магнитного резонанса при нулевом поле). (По Геллеру и Бенедекку [9].)

параллельные (ситуация, обратная по сравнению с существующей в ферромагнетике). Переход из парамагнитного состояния в антиферромагнитное характеризуется изломом на кривой зависимости восприимчивости от температуры. Точка перехода называется *температурой Нееля* и является критической точкой для этого случая.

Были выполнены очень точные измерения намагниченности антиферромагнетика  $MnF_2$  (фиг. 9.3). Температура Нееля для этого вещества  $T_c = 67,336$  К. Для антиферромагнетика величиной, соответствующей намагниченности ферромагнетика, является намагниченность подрешетки. В нулевом магнитном поле намаг-

ниченность подрешетки  $M'_0(T)$  удовлетворяет соотношению

$$M'_0(T) \sim (T_c - T)^\beta, \quad \beta = 0,333 \pm 0,003. \quad (3.6)$$

Это соотношение справедливо в интервале температур  $7 \cdot 10^{-5} < \Delta T/T_c < 0,1$ . Ближайшая к  $T_c$  точка, в которой проводились измерения, отстоит от  $T_c$  приблизительно на  $3 \cdot 10^{-3}$  К (фиг. 9.3).

Менее точно была измерена удельная теплоемкость  $MnF_2$ . По-видимому, имеет место следующее соотношение:

$$C \sim (T - T_c)^{-\alpha}, \quad 0 \leq \alpha \leq 0,16, \quad T \rightarrow T_c - . \quad (3.7)$$

Согласно тщательным измерениям Скелио и Фридберга [10] на  $CoCl \cdot 6H_2O$ , для этого вещества

$$C_p(T)^\pm \sim R \left( \ln \left| 1 - \frac{T}{T_c} \right| \pm \Delta_\pm \right), \quad H = 0, \quad (3.8)$$

где плюс и минус относятся соответственно к областям выше и ниже критической точки и  $\Delta$  — некоторая постоянная. Однако в непосредственной окрестности  $T_c$  такая логарифмическая зависимость несправедлива. Вероятная причина этого — деформации кристалла и одновременное существование парамагнитной и антиферромагнитной фаз.

## § 4. Бинарные смеси

### 1. Смеси двух газов

В некоторых бинарных газовых смесях при определенных температурах происходит разделение фаз. Эти температуры значительно больше критических температур чистых компонентов. Можно ожидать разделения фаз в случае сложных молекул, однако оно наблюдалось также в системах  $He - Xe$  [11]. Это особенно интересное явление, так как химическая структура молекул, составляющих систему, очень проста. Критическая температура является функцией концентрации и давления, а геометрическое место критических точек, т. е. кривая зависимости  $p_c$  от  $T_c$ , представляет собой прямую линию.

### 2. Жидкие растворы

Разделение фаз в жидких смесях может происходить при температурах, лежащих выше или ниже (нижней или верхней) критической температуры. У некоторых жидких смесей имеются как верхняя, так и нижняя критические температуры, а в области между ними происходит разделение фаз. В отличие от случая конденсации газ — жидкость в разделении фаз в жидких растворах давление играет второстепенную роль, поэтому эксперимен-

тально изучать критические явления в таких растворах несколько проще, чем в газах.

По этой причине было выполнено довольно много экспериментов по разделению фаз в жидких растворах. Для смеси  $\text{CCl}_4$  и  $n\text{-C}_7\text{F}_{16}$  фазовый переход происходит согласно закону одной трети:

$$(x_1 - x_2) \sim (T_c - T)^{0,33}, \quad (4.1)$$

где  $x$  — молярная доля и индексы 1 и 2 соответствуют двум фазам.

### 3. Твердые растворы

Многие бинарные сплавы испытывают фазовый переход порядок — беспорядок. Одним из хорошо известных примеров является переход в  $\beta$ -латуни ( $\text{CuZn}$ ). На кривой температурной зависимости теплоемкости этой системы имеется  $\lambda$ -аномалия, обусловленная переходом атомов из упорядоченного расположения в разупорядоченное. Подобные аномалии были обнаружены в  $\text{Cu}_3\text{Au}$ ,  $\text{FeNi}$ ,  $\text{FeCo}$  и  $\text{Ni}_3\text{Mn}$ . Эксперименты по дифракции рентгеновских лучей и нейтронов показывают, что ниже  $T_c$  в решетке появляется сверхструктура.

В табл. 9.2 приведены некоторые типичные закономерности. Данные в верхней половине таблицы соответствуют переходам

Таблица 9.2

Показатели степени в различных степенных законах

	$\rho_l - \rho_g \sim (T_c - T)^\beta$	$\kappa \sim (T_c - T)^{-\gamma}$	$p - p_c \sim (\rho - \rho_c)^\delta$
Ag	0,45±0,07	—	4,2 (+0,6, -0,3)
Xe	0,35±0,015	1,3 (+0,1, -0,2)	—
He <sup>4</sup>	0,352±0,015	—	—
He <sup>3</sup>	0,45±0,05	—	3,5±0,1
H <sub>2</sub>	0,375±0,015	—	—
CO <sub>2</sub>	0,34±0,015	1,35±0,15	5±1
	$M_0 \sim (T_c - T)^\beta$	$\chi \sim (T_c - T)^{-\gamma}$	$H \sim M^\delta$
Fe	0,33±0,015	1,333±0,015	4,22±0,1
Co	—	1,21±0,04	—
Ni	0,365±0,02	1,35±0,02	—
CrO <sub>2</sub>	—	1,62±0,02	5,75±0,05
MnF <sub>2</sub>	0,335±0,005	—	—

газ — жидкость, данные в нижней половине — переходам в ферромагнетиках и антиферромагнетиках. Отметим, что показатели степени в каждой колонке не обязательно совпадают.

### § 5. Раствор квантовых жидкостей

Очень интересной системой является жидкая смесь He<sup>3</sup> и He<sup>4</sup>, представляющая ферми-жидкость, температура вырождения которой зависит от концентрации He<sup>3</sup>. Изменяя концентрацию одного из компонентов, например He<sup>3</sup>, можно изучать изменение характера поведения системы от присущего классическому газу к присущему квантовой жидкости<sup>1)</sup>. Кроме того, поскольку эффективное взаимодействие квазичастиц He<sup>3</sup> (притяжение) считается слабым, становится возможным теоретическое исследование. Такой раствор может быть использован в эксперименте для получения очень низких температур, так как энергия смешивания положительна, т. е. при этом поглощается тепло (*охлаждение с помощью He<sup>3</sup>*).

Хотя атомы He<sup>3</sup> и He<sup>4</sup> похожи, жидкий He<sup>3</sup> имеет больший удельный объем и меньшую внутреннюю энергию, чем жидкий He<sup>4</sup>, а их смеси совсем не являются идеальными растворами. Действительно, ниже 0,87 К такая система распадается на две фазы [12] — более тяжелую фазу с высоким содержанием He<sup>4</sup> и более легкую с высоким содержанием He<sup>3</sup>. Разделение фаз наблюдалось визуально, а также путем измерений скорости звука, плотности, удельной теплоемкости, методами ЯМР и рассеяния медленных нейтронов.

В расслоившейся на фазы смеси He<sup>3</sup> и He<sup>4</sup> химические потенциалы каждого изотопа в верхней ( $u$ ) и нижней ( $l$ ) фазах должны быть равны:

$$\begin{aligned} \mu_3(x_u, T) &= \mu_3(x_l, T), \\ \mu_4(x_u, T) &= \mu_4(x_l, T), \end{aligned} \quad (5.1)$$

где  $x$  — молярная концентрация He<sup>3</sup>, т. е.  $x = N_3/(N_3 + N_4)$ , здесь  $N_3$  и  $N_4$  представляют полные числа атомов He<sup>3</sup> и He<sup>4</sup> соответственно. При очень низких температурах числа  $x_l$  и  $1 - x_u$  становятся малыми, так что атомы He<sup>3</sup> в нижней фазе можно рассматривать как примесь с очень низкой концентрацией.

Таким образом, в первом приближении взаимодействием между частицами He<sup>3</sup> можно пренебречь. Однако, поскольку в своем тепловом движении они должны сталкиваться с атомами He<sup>4</sup>, уместно ввести эффективную массу  $m_3^*$ . Энергию растворен-

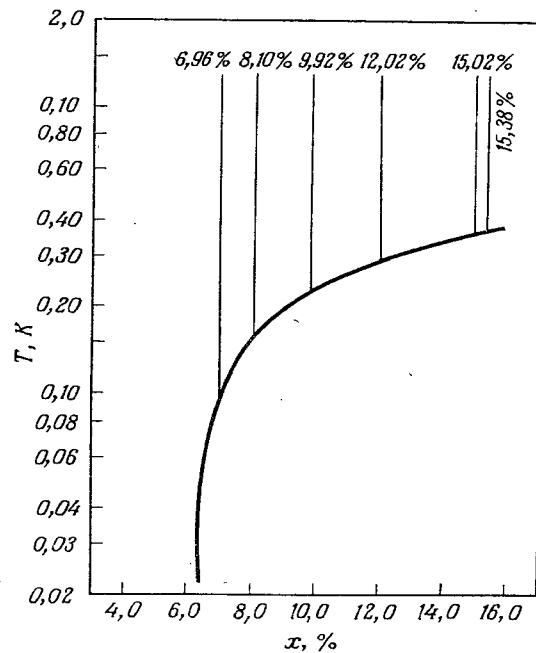
<sup>1)</sup> При этом подчиняющиеся статистике Ферми атомы He<sup>3</sup> вместе с созданными ими локальными возмущениями в жидком He<sup>4</sup> образуют квазичастицы. — Прим. ред.

ного  $\text{He}^3$  можно записать в виде

$$\varepsilon_3 = -\varepsilon_3^0 + \frac{p^2}{2m_3^*}, \quad (5.2)$$

где  $-\varepsilon_3^0$  есть энергия связи. Из кривой удельной теплоемкости смеси, похожей на такую же кривую для идеального ферми-газа, было найдено:  $m_3^* = 2,88m_3$ , где  $m_3$  — масса атома  $\text{He}^3$ .

Основы квазичастичной теории для раствора  $\text{He}^3$  в сверхтекучем  $\text{He}^4$  были заложены Ландау и Померанчуком [13] в 1948 г.,



Фиг. 9.4. Кривая растворимости  $\text{He}^3$  в  $\text{He}^4$ . (По Эдвардсу и др. [17].)

затем ее усовершенствовали Эмери [14] и Бардин, Бейм и Пайнс [15]. В последней теории (ББП) взаимодействие атомов  $\text{He}^3$  учитывается посредством введения эффективного взаимодействия. Важным параметром в теории ББП является число  $\alpha_0 = \alpha(x=0, T=0)$ , которое определяется выражением для молярного объема раствора концентрации  $x$ :

$$v(x, T) = [1 + x\alpha(x, T)] v_4(T), \quad (5.3)$$

где  $v_4$  — молярный объем чистого  $\text{He}^4$ . Используя соотношение

$$\left(\frac{\partial \mu_3}{\partial p}\right)_{x, T} = v + (1-x) \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_{p, T} \quad (5.4)$$

и равенство  $\mu_3 = -N_0\varepsilon_0$ , справедливое для  $0 \text{ K}$  и  $x = 0$ , находим

$$1 + \alpha_0 = -\frac{N_0}{v_4} \frac{d\varepsilon_0}{dp}. \quad (5.5)$$

Правая часть соотношения (5.3) сложным образом зависит от  $x$ . Однако  $x$  и  $\alpha$  можно определить методом последовательных приближений, используя  $\alpha_0$  в качестве нулевого приближения. Эдвардс и др. [17] построили таким способом кривую растворимости, т. е. концентрации  $\text{He}^3$  в нижней фазе в области существования двух фаз (см. также [18]). Их данные приведены на фиг. 9.4. Ниже  $0,15 \text{ K}$  они описываются эмпирическим выражением

$$x_l = x_0(1 + 10,8T^2), \quad (5.6)$$

где  $x_0$  — растворимость при  $0 \text{ K}$ , равная  $(6,40 \pm 0,07)\%$ .

Верхняя фаза почти полностью состоит из  $\text{He}^3$  и  $x_u$  — концентрация  $\text{He}^4$  — описывается эмпирическим выражением

$$1 - x_u = 1,13T^{3/2}e^{-0,71/T}, \quad T < 0,4 \text{ K}. \quad (5.7)$$

## § 6. Теория переходов порядок — беспорядок

Фазовые переходы из упорядоченного состояния в разупорядоченное в сплавах и магнетиках наблюдались в течение многих лет и изучались различными приближенными методами.

Впервые теоретическое рассмотрение *превращений порядок — беспорядок* было проведено Брэггом и Вильямсом в 1934 г. После этого был разработан ряд более тонких теорий, в которых точнее учитывается локальная конфигурация атомов <sup>1)</sup>. Мы, однако, ограничимся рассмотрением классического приближения Брэгга—Вильямса вследствие его простоты.

Фазовые переходы, обусловленные взаимодействием частиц или спинов, часто называют *кооперативными явлениями*.

### 1. Решеточный газ

*Решеточный газ* представляет собой теоретическую модель реального газа. В этой модели молекулы могут располагаться только в узлах решетки. Рассмотрим  $N$  молекул в решетке из  $N + N'$  узлов. Предположим, что взаимодействуют друг с другом только молекулы, расположенные в соседних узлах решетки, и пусть  $-\phi$  означает потенциал взаимодействия.

Если молекулы распределены случайным образом, число пар соседних молекул равно  $zN^2/2$  ( $N + N'$ ), где  $z$  — координационное число решетки, определяющее количество ближайших соседних

<sup>1)</sup> См., например, книгу Хуанга [26]. — Прим. перев.

узлов. Можно считать, что конфигурационная энергия решеточного газа пропорциональна этому числу. Такое приближение, основанное на представлении о случайном перемешивании, было предложено Брэггом и Вильямсом; в последующих теориях оно уточнялось введением параметра, описывающего *ближний порядок* системы атомов. В *приближении Брэгга — Вильямса* учитывается только *дальний порядок* в системе.

Статистическая сумма решеточного газа дается выражением

$$Z = \frac{(N+N')!}{N!N'!} \exp\left(\frac{z}{2} \frac{N^2}{N+N'} \frac{\phi}{kT}\right), \quad (6.1)$$

здесь  $\beta = 1/kT$ , а комбинаторный множитель соответствует случайному перемешиванию. Из (6.1) получаем свободную энергию  $F$  и энтропию  $S$ :

$$F = -\phi \frac{z}{2} \frac{N^2}{N+N'} + kT \left( N \ln \frac{N}{N+N'} + N' \ln \frac{N'}{N+N'} \right), \quad (6.2)$$

$$S = -k \left( N \ln \frac{N}{N+N'} + N' \ln \frac{N'}{N+N'} \right).$$

Первый член в выражении для свободной энергии представляет собой внутреннюю энергию. Второй член возникает за счет комбинаторного множителя в статистической сумме и называется свободной энергией перемешивания. Его можно найти, применяя формулу Стирлинга. Наконец,  $S$  — энтропия перемешивания.

Чтобы найти давление, введем объем  $v_0$  ячейки решетки согласно формуле

$$V = (N+N') v_0. \quad (6.3)$$

Давление  $p$ , соответствующее изменению объема

$$dV = v_0 dN',$$

описывается выражением

$$-p = \frac{1}{v_0} \left( \frac{z\phi}{2} \frac{V_0^2}{V^2} - kT \ln \frac{V}{V-V_0} \right), \quad (6.4)$$

где  $V_0 = Nv_0$  — объем при  $T = 0$  К (когда нет пустых ячеек).

Критические постоянные определяются следующим образом:

$$kT_c = \frac{z\phi}{4}, \quad V_c = 2V_0. \quad (6.5)$$

В этом простом рассмотрении постоянная Каммерлинг Оннеса равна

$$K = \frac{NkT_c}{p_c V_c} = 2,6. \quad (6.6)$$

Эта величина не очень отличается от экспериментального значения 3,3 для аргона.

## 2. Ферромагнетизм

Пусть в предыдущем изложении  $N'$  представляет число спинов, направленных вверх, а  $N$  — число спинов, направленных вниз. Пусть  $\epsilon$  означает энергию пары антипараллельных спинов, расположенных в ближайших соседних узлах. Всего имеется  $zNN'/(N+N')$  таких пар. Свободная энергия равна

$$F = \epsilon z \frac{NN'}{N+N'} + H(N-N') + kT \left( N \ln \frac{N}{N+N'} + N' \ln \frac{N'}{N+N'} \right), \quad (6.7)$$

где мы добавили энергию взаимодействия с магнитным полем, выраженную в соответствующих единицах.

Магнитный момент  $M$  и намагниченность  $I$  в этих единицах определяются как

$$M = N' - N = -\frac{\partial F}{\partial H}, \quad I = \frac{N' - N}{N' + N}. \quad (6.8)$$

Зависимость числа  $N$  от  $T$  можно найти, минимизируя свободную энергию:

$$\left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{N+N'=\text{const}} = 0. \quad (6.9)$$

В результате получаем

$$\frac{1}{2} \ln \frac{1+I}{1-I} = \frac{1}{kT} H + \frac{\epsilon z I}{2kT}. \quad (6.10)$$

Строя графики обеих частей этого уравнения в зависимости от  $I$ , получаем, что выше некоторой температуры

$$T_c = \frac{\epsilon z}{2k} \quad (6.11)$$

не существует такого значения  $I$ , которое удовлетворяло бы уравнению (6.10). Следовательно,  $T_c$  есть критическая температура.

Второй член в правой части (6.10) можно интерпретировать как вклад молекулярного поля. Как и в случае поля Вейсса, он пропорционален  $I$ . Другими словами, на каждый молекулярный магнит действует поле

$$H' = H + \frac{\epsilon z}{2} I. \quad (6.12)$$

В этом смысле проведенное рассмотрение эквивалентно теории молекулярного поля Вейсса.

К сожалению, теории Брэгга — Вильямса (БВ) и Вейсса не могут воспроизвести наблюдаемые в эксперименте резкие фазовые переходы. В самом деле, теория БВ дает в точке перехода

только конечный скачок теплоемкости:

$$\Delta C = \begin{cases} 0, & T > T_c, \\ \frac{3}{2} Nk \left( 1 + \frac{8}{5} \frac{T - T_c}{T_c} \right), & T < T_c. \end{cases} \quad (6.13)$$

Она дает также

$$I \sim \left( 1 - \frac{T}{T_c} \right)^{1/2}, \quad \chi \sim \left( 1 - \frac{T}{T_c} \right)^{-1}. \quad (6.14)$$

Показатель степени в выражении для восприимчивости в (6.14) согласуется с экспериментальным значением, но намагниченность содержит степень  $1/2$  вместо экспериментальной величины  $1/3$ .

### 3. Бинарные сплавы <sup>1)</sup>

Рассмотрим сплав типа  $A + B$ . Пусть  $x$  означает молярную долю компонента  $A$  в подрешетке  $a$  и долю компонента  $B$  в подрешетке  $b$ ; тогда  $1 - x$  есть доля «чужих» атомов в подрешетках. Полную энергию взаимодействия ближайших соседей можно записать в виде

$$\begin{aligned} U &= \frac{Nz}{2} \{ \varepsilon_{AA} x (1 - x) + \varepsilon_{AB} [x^2 + (1 - x)^2] + \varepsilon_{BB} (1 - x) x \} = \\ &= \frac{Nz}{2} \varepsilon_{AB} + Nz \varepsilon x - Nz \varepsilon x^2, \end{aligned} \quad (6.15)$$

где  $\varepsilon_{ij}$  представляет энергию взаимодействия пары  $ij$  и где

$$\varepsilon = \frac{1}{2} (\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}) - \varepsilon_{AB}. \quad (6.16)$$

Если  $\varepsilon > 0$ , то ниже некоторой температуры система переходит к упорядоченному расположению атомов, более выгодному энергетически. Температура перехода равна

$$T_c = \frac{z\varepsilon}{2k}, \quad (6.17)$$

как и в (6.14). Энтропия смеси имеет вид (6.2):

$$S = -Nk [x \ln x + (1 - x) \ln (1 - x)]. \quad (6.18)$$

Комбинируя (6.15) и (6.18), получаем выражение для свободной энергии, из которого следует выражение (6.17) <sup>2)</sup>.

Как и в случае ферромагнетизма, эта теория не воспроизводит резкий фазовый переход в бинарных смесях: удельная теплоемкость достигает некоторого постоянного значения, но не стремится к бесконечности.

<sup>1)</sup> Поскольку у автора этот раздел изложен недостаточно корректно, при переводе он был переработан. — *Прим. ред.*

<sup>2)</sup> Подробно этот вопрос изложен в учебнике Кубо [30, стр. 339]. — *Прим. ред.*

## § 7. Флуктуации плотности вблизи критической точки

В критической точке сжимаемость жидкости расходится; это паводит на мысль, что флуктуации плотности здесь становятся очень большими. Первое теоретическое исследование этих флуктуаций было выполнено Орнштейном и Цернике в 1917 г. Позднее Ландау и Лифшиц [5] предложили подход, основанный на использовании некоторого разложения в ряд Тейлора; этот подход мы сейчас рассмотрим.

Выпишем прежде всего корреляционную функцию плотность—плотность, определяемую соотношением (6.7.20):

$$\langle n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}') \rangle = n \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + \rho_2(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|), \quad (7.1)$$

где  $n(\mathbf{r})$  — флуктуирующая локальная плотность числа частиц и  $n$  — средняя плотность. Вводя разность  $n(\mathbf{r}) - n$ , (7.1) можно представить в виде

$$\langle [n(\mathbf{r}) - n] [n(\mathbf{r}') - n] \rangle = n \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + \rho_2(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) - n^2. \quad (7.2)$$

Предположим, что  $n(\mathbf{r}) - n$  можно разложить в ряд Фурье

$$n(\mathbf{r}) - n = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}. \quad (7.3)$$

Поскольку разность  $n(\mathbf{r}) - n$  — действительная величина, имеем  $n_{\mathbf{k}}^* = n_{\mathbf{k}}$ ; из условия нормировки  $n(\mathbf{r})$  вытекает также  $n_0 = 0$ . В результате получаем из (7.2) и (7.3):

$$\langle |n_{\mathbf{k}}|^2 \rangle = nV + V \int e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} [\rho_2(r) - n^2] dr. \quad (7.4)$$

Статистическое среднее в левой части можно найти следующим образом. Выразим полную свободную энергию  $F$  через ее плотность  $F_1(\mathbf{r})$ :

$$F = \int F_1(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (7.5)$$

При заданной температуре величина  $F_1(\mathbf{r})$  может не совпадать со своим равновесным значением  $\langle F_1 \rangle$  из-за флуктуаций плотности числа частиц. Так как в равновесии величина  $F_1(\mathbf{r})$  должна быть минимальной, представим разность  $F_1(\mathbf{r}) - \langle F_1 \rangle$  в виде разложения

$$F_1(\mathbf{r}) - \langle F_1 \rangle = \frac{a}{2} [n(\mathbf{r}) - n]^2 + \frac{b}{2} (\nabla n)^2 + \dots, \quad (7.6)$$

где  $a$  и  $b$  не зависят от плотности, но могут зависеть от температуры.

С помощью (7.3) и (7.6) находим, пренебрегая членами высших порядков:

$$F - \langle F_1 \rangle V = \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k}} (a + bk^2) |n_{\mathbf{k}}|^2. \quad (7.7)$$

Основываясь на этом соотношении, предположим, что вероятность флуктуации  $|n_{\mathbf{k}}|^2$  дается выражением

$$\frac{\exp[-(a+bk^2)|n_{\mathbf{k}}|^2/2VkT]}{\int \exp[-(a+bk^2)|n_{\mathbf{k}}|^2/2VkT] dn_{\mathbf{k}}}. \quad (7.8)$$

Применяя это распределение вероятностей для вычисления  $\langle |n_{\mathbf{k}}|^2 \rangle$ , получаем

$$\langle |n_{\mathbf{k}}|^2 \rangle = \frac{VkT}{a+bk^2}. \quad (7.9)$$

Подстановка  $\langle |n_{\mathbf{k}}|^2 \rangle$  в (7.4) дает после обратного преобразования Фурье

$$\rho_2(r) - n^2 + n\delta(\mathbf{r}) = \frac{kT}{4\pi br} \exp\left[-\left(\frac{a}{b}\right)^{1/2} r\right] \quad (b \neq 0). \quad (7.10)$$

Таким образом, парная функция распределения экспоненциально убывает, если параметр  $a$  не равен нулю.

Величина  $a$  должна обращаться в нуль в критической точке, поскольку

$$a = \left(\frac{\partial^2 F_1}{\partial n^2}\right)_T = n^{-1} \left(\frac{\partial p}{\partial n}\right)_T.$$

Следовательно, в критической точке парная функция распределения приобретает дальнедействующий характер:

$$\rho_2(r) - n^2 + n\delta(\mathbf{r}) = \frac{kT_c}{4\pi br}, \quad T = T_c. \quad (7.11)$$

Если  $a$  меняется по закону

$$a = a_0 (T - T_c),$$

то в окрестности  $T_c$  сжимаемость описывается выражением

$$\kappa_T = \frac{1}{n^2 kT} \int [\rho_2(r) - n^2 + n\delta(\mathbf{r})] d\mathbf{r} = \frac{1}{n^2 a_0} (T - T_c)^{-1}, \quad (7.12)$$

т. е. сжимаемость жидкости расходится пропорционально  $(T - T_c)^{-1}$ . Этот результат близок к получающемуся в эксперименте.

Изложенная теория Ландау основана на разложении в ряд Тейлора, поэтому необходимо рассмотреть вопрос о ее применимости в непосредственной окрестности  $T_c$ . Согласно Гинзбургу [19] и другим авторам, она применима для малых значений  $|T - T_c|$ , превышающих, однако, определенное критическое значение, которое зависит от радиуса взаимодействия. Вообще говоря, чем больше радиус действия сил, тем ближе к критической та температура, до которой остается применимой теория Ландау. Как это ни странно на первый взгляд, но все классические теории

Ван-дер-Ваальса, Вейсса и Брэгга — Вильямса основаны на предположении о большом радиусе взаимодействия частиц.

В табл. 9.3 приведены некоторые типичные степенные законы, следующие из эксперимента и теории. В каждой строке стоят

Таблица 9.3.

Сравнение степенных законов, вытекающих из теории и эксперимента

Эксперимент		Теория			
жидкие системы	магнитные системы	классические теории	двумерная модель Изинга	трехмерная модель Изинга	модель Гейзенберга
$c_p \sim \ln  T_c - T $	—	$a \left(1 - b \frac{T_c - T}{T_c}\right)$	$\ln(T_c - T)$	?	?
$\rho_l - \rho_g \sim (T_c - T)^\beta$	$M_0 \sim (T_c - T)^\beta$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{8}$	0,313	—
$\beta \approx \frac{1}{3}$	$\beta \approx \frac{1}{3}$	—	—	—	—
$\kappa_T \sim  T_c - T ^{-\gamma}$	$\kappa_T \sim (T_c - T)^{-\gamma}$	1	$1 \frac{3}{4}$	1,250	$\sim 1 \frac{1}{3}$
$\gamma \approx 1,2^?$	$\gamma \approx 1,35^?$	—	—	—	—
$ p - p_c _{T_c} \sim  \rho - \rho_c _{\delta T_c}$	$ H _{T_c} \sim  M _{\delta T_c}$	—	—	—	—
$\delta \approx 4,2$	$\delta \approx 4,22$	3	15	5,2	?

физические величины одного типа. Постоянные  $a$  и  $b$  зависят от выбора системы — жидкости или магнетика. Показатели степеней для трехмерной решетки Изинга, конечно, не являются точными. Двумерная решетка Изинга интересна тем, что дает логарифмическую расходимость удельной теплоемкости, а гейзенберговская модель ферромагнетика воспроизводит правильный порядок величины  $\gamma$ .

## § 8. Пространственные корреляции в бозе-газе вблизи температуры конденсации

Плотность числа частиц для идеального бозе-газа определяется выражением (4.3.15), имеющим в интегральной форме вид

$$n = \frac{1}{h^3} \int \frac{d\mathbf{p}}{\exp\{\beta[(p^2/2m) - \mu]\} - 1}. \quad (8.1)$$

Критическая температура соответствует значению  $\mu = 0$  и определяется из равенства

$$n = \frac{(2\pi mkT_c)^{3/2}}{h^3} G_{3/2}(1). \quad (8.2)$$



где  $G_{3/2}(1) = 2,612$ . В области непосредственно над  $T_c$  потенциал  $\mu$  очень мал, так что экспоненту  $\exp(-\beta\mu)$  в (8.1) можно разложить. Это дает

$$n = n \left[ 1 + \frac{3}{2} \left( \frac{T - T_c}{T_c} \right) \right] - \frac{2\pi^{1/2}}{2,612} n (\beta |\mu|)^{1/2}, \quad (8.3)$$

откуда следует

$$\sqrt{\beta |\mu|} = 1,105 \frac{T - T_c}{T_c} = \sqrt{\alpha}. \quad (8.4)$$

Последнее равенство определяет величину  $\alpha$ .

Парная функция распределения для идеального бозе-газа была получена Лондоном [20] и другими авторами [21, 22]. Она имеет вид (вывод см. в гл. 11, § 2):

$$\rho_2(r) = n^2 + \left[ \frac{1}{h^3} \int \frac{\exp(ip \cdot r / \hbar)}{\exp\{\beta[(p^2/2m) - \mu]\} - 1} dp \right]^2. \quad (8.5)$$

Подставив сюда  $\alpha$  из (8.4), приходим к выражению

$$\frac{\rho_2(r)}{n^2} = (-3,54\alpha^{1/2} + 2,61 + 1,46\alpha)^{-2} \frac{\lambda^2}{r^2} \exp\left(-\frac{4\pi^{1/2}\alpha^{1/2}r}{\lambda}\right), \quad (8.6)$$

где  $\lambda$  — длина тепловой волны де Бройля.

Таким образом, корреляционная функция ведет себя как  $\{\exp[-ar(T - T_c)/T_c]\}/r^2$  подобно случаю, рассмотренному в теориях Орнштейна — Цернике и Ландау. При  $T \rightarrow T_c$  она приобретает дальнедействующий характер.

Парная функция распределения связана с изотермической сжимаемостью  $\kappa_T$ . Нетрудно показать, что для идеального бозе-газа вблизи точки конденсации

$$\kappa_T \sim (T - T_c)^{-1}. \quad (8.7)$$

Пространственные корреляции в жидком гелии изучались методом рассеяния нейтронов и рентгеновских лучей. Эти измерения показали, что переходу в системе отвечает изменение картины рассеяния: ниже  $\lambda$ -точки степень пространственной упорядоченности в жидкости ниже, чем непосредственно над этой точкой. Согласно нейтронографическому исследованию Хеншоу [23], с увеличением плотности жидкости основной максимум сдвигается в сторону больших углов и его высота увеличивается. Наименьшее расстояние между двумя атомами гелия оказалось равным  $2,27 \pm \pm 0,08 \text{ \AA}$ . При изменении плотности от 0,095 до 0,184 г/см<sup>3</sup> число соседей, находящихся в первой и второй координационных сферах, изменяется приблизительно от 6,5 до 8,5 атомов и от 9 до 5,5 атомов соответственно, что указывает на почти плотноупакованную структуру.

## § 9. Кинетические коэффициенты вблизи критической точки

Изучение явлений переноса вблизи критической точки затруднено тем, что неравновесную систему, например с градиентом температуры или скорости, очень трудно удержать в критической области. Кроме того, в критической области могут быть неприменимы такие основные уравнения, как уравнение Навье — Стокса, и линейные феноменологические законы типа закона Стокса.

Несмотря на эти трудности, вблизи критической области удалось несколько различного рода явлений переноса. Обсудим некоторые типичные случаи.

### 1. Критическое замедление

Примерами являются коэффициент взаимной диффузии критического раствора и обратное время релаксации сегнетоэлектрической соли  $\text{NaNO}_2$ .

### 2. Критическая расходимость

Примерами являются теплопроводность  $\text{CO}_2$  как функция плотности, вязкость и теплопроводность жидкостей и ширина кривой поглощения ЯМР и ЭПР в антиферромагнетике.

### 3. Критический провал

Примером является экспериментально обнаруженная точка излома коэффициента диффузии бинарного сплава  $\text{CuZn}$  при  $T = T_c$ . Кривые электропроводности ферромагнетика и теплопроводности антиферромагнетика имеют провалы в критических точках.

Приведем некоторые теоретические соображения относительно величины коэффициента диффузии и коэффициента вязкости для жидкости. Коэффициент диффузии бинарной жидкой смеси можно выразить через корреляционную функцию векторов потоков  $\mathbf{J}$  (см. гл. 13):

$$D = \frac{1}{3 \langle \Delta c^2 \rangle} \int_0^\infty dt \langle \mathbf{J}(t) \cdot \mathbf{J}(0) \rangle. \quad (9.1)$$

Средний квадрат флуктуаций концентрации связан с производной от химического потенциала:

$$N \langle \Delta c^2 \rangle = \frac{kT}{(\partial \mu / \partial c)_{p, T}}, \quad (9.2)$$

поэтому

$$D = \frac{N}{3kT} \left( \frac{\partial \mu}{\partial c} \right)_{p, T} \int_0^\infty dt \langle \mathbf{J}(t) \cdot \mathbf{J}(0) \rangle. \quad (9.3)$$

В точке  $T_c$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial c}\right)_T = 0, \quad (9.4)$$

и если продолжительность корреляций остается конечной, то  $D$  может стремиться к нулю при  $T \rightarrow T_c$ .

Коэффициент вязкости определяется временными корреляциями микроскопических тензоров напряжений:

$$\eta = \frac{1}{kT} \int_0^{\infty} dt \, dr \langle J_{xy}(r, t) J_{xy}(0, 0) \rangle. \quad (9.5)$$

Таким образом, для объяснения данных эксперимента [24, 25] корреляционная функция тензоров напряжений должна расходиться в критической точке.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Guggenheim E. A., Journ. Chem. Phys., 13, 255 (1945).
2. Heller P., Rep. Progr. Phys., 30, 731 (1967).
3. Critical Phenomena, ed. M. S. Green, J. V. Sengers, Washington, 1966.
4. Багацкий М. И., Воронель А. В., Гусак Б. Г., ЖЭТФ, 43, 728 (1962).
5. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М., Статистическая физика, М., 1964.
6. Fisher M. E., Journ. Math. Phys., 5, 944 (1964).
7. Griffiths R. B., Phys. Rev., 158, 176 (1967).
8. Widom B., Journ. Chem. Phys., 43, 3898 (1965).
9. Heller P., Benedek G. B., Phys. Rev. Lett., 8, 428 (1962).
10. Skalyo J., Jr., Friedberg S. A., Phys. Rev. Lett., 13, 133 (1964).
11. DeSwaan Arons J., Diepen G. A. M., Journ. Chem. Phys., 44, 2322 (1966).
12. Померанчук И. Я., ЖЭТФ, 19, 42 (1949).
13. Ландау Л. Д., Померанчук И. Я., ДАН СССР, 59, 669 (1948).
14. Etery V. J., Phys. Rev., 161, 194 (1967).
15. Bardeen J., Baym G., Pines D., Phys. Rev., 156, 207 (1967).
16. Baym G., Ebner C., Phys. Rev., 170, 346 (1968).
17. Edwards D. O., Ifft E. M., Sarwinski R. E., Phys. Rev., 177, 380 (1969).
18. Edwards D. O., Daunt J. G., Phys. Rev., 124, 640 (1961).
19. Гинзбург В. Л., ФТТ, 2, 2031 (1960).
20. London F., Journ. Chem. Phys., 11, 203 (1943).
21. Isihara A., Journ. Phys. Soc. Japan, Suppl., 26, 256 (1958).
22. Luban M., Revzen M., Journ. Math. Phys., 9, 347 (1968).
23. Henshaw F. G., Phys. Rev., 119, 14 (1960).
24. Kawasaki K., Phys. Rev., 150, 291 (1966).
25. Fixman M., в книге Advances in Chemical Physics, ed. I. Prigogine, Vol. VI., New York, 1964.
- 26\*. Хуанг К., Статистическая механика, изд-во «Мир», 1966.
- 27\*. Браун Р., Фазовые переходы, изд-во «Мир», 1967.
- 28\*. Фишер М., Природа критического состояния, изд-во «Мир», 1968.
- 29\*. Кубо Р., Термодинамика, изд-во «Мир», 1970.
- 30\*. Кубо Р., Статистическая механика, изд-во «Мир», 1967.

ЧАСТЬ

III

## КВАНТОВЫЕ СИСТЕМЫ С ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ

Глава 10

### ПРОПАГАТОРНЫЕ МЕТОДЫ ВЫЧИСЛЕНИЯ СТАТИСТИЧЕСКОЙ СУММЫ

В этой главе мы расскажем о вычислении статистической суммы с помощью пропагаторного формализма, основанного на уравнении Блоха для матрицы плотности. На математическом языке пропагатор называется функцией Грина, а согласно физической терминологии — это фактически матрица плотности.

Пропагатор, его резольвента и другие формальные аспекты уравнения Блоха были рассмотрены в 1940 г. Хусими [1] в его диссертации. Термин «пропагатор» и диаграммное представление появились в 1949 г. в известной фейнмановской теории позитронов. Голдбергер и Адамс [2] и Сигерт [3] в 1952 г. впервые применили этот метод к задачам статистической механики. Начиная приблизительно с 1955 г. квантовая теория многих тел, использующая диаграммную технику, достигла значительных успехов, которыми она обязана работам многочисленных исследователей из разных стран [4—10, 12, 13].

Сначала мы рассмотрим основные свойства матрицы плотности, а затем вычислим уравнение состояния или свободную энергию для квантовомеханической системы многих тел.

В отличие от следующей главы, посвященной функциям распределения, в настоящей главе диаграммы не снабжены индексами. По своему содержанию настоящая глава и гл. 11 соответствуют гл. 5 и 6, где рассматривались классические системы.

#### § 1. Матрица плотности

В квантовой механике наблюдаемое значение некоторой физической величины в системе задается математическим ожиданием оператора  $\mathbf{G}$  этой физической величины. Если состояние системы описывается волновой функцией  $\psi(\mathbf{r}, t)$ , математическое ожидание равно

$$\bar{\mathbf{G}} = (\psi, \mathbf{G}\psi). \quad (1.1)$$

3. *Schwinger J.*, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 37, 452 (1951). (Имеется перевод: ПСФ, № 3 (1955).)
4. *Martin P. C.*, *Schwinger J.*, Phys. Rev., 118, 1417 (1959).
5. *Kohn W.*, *Luttinger J. M.*, Phys. Rev., 124, 670 (1960).
6. *Зубарев Д. Н.*, УФН, 71, 71 (1960).
7. *Parry W. E.*, *Turner R. E.*, Rep. Progr. Phys., 27, 23 (1964).
8. *Bardeen J.*, *Cooper L. N.*, *Schrieffer J. R.*, Phys. Rev., 108, 1175 (1957). (Имеется перевод в сб. «Теория сверхпроводимости», ИЛ, 1960.)
9. *Горьков Л. П.*, ЖЭТФ, 34, 735 (1958).
10. *Schrieffer J. R.*, Theory of Superconductivity, New York, 1964. (Имеется перевод: Дж. Шриффер, Теория сверхпроводимости, М., 1970.)
11. Superconductivity, ed. R. D. Parks, New York, 1969.
- 12\*. *Боголюбов Н. Н.*, ЖЭТФ, 34, 58 (1958).
- 13\*. *Боголюбов Н. Н.*, *Толмачев В. В.*, *Ширков Д. В.*, Новый метод в теории сверхпроводимости, М., 1958.

## Приложение I ВИРИАЛЬНЫЕ РАЗЛОЖЕНИЯ

Давление и плотность газа могут быть представлены в виде разложений в ряды по степеням активности [см. соотношения (5.2.16) и (5.2.17)]:

$$\frac{p}{kT} = \sum_{l=1}^{\infty} b_l z^l \quad (b_0 = 1), \quad (I.1)$$

$$n = \frac{1}{v} = \sum_{l=1}^{\infty} l b_l z^l \equiv w(z). \quad (I.2)$$

Эти соотношения определяют в неявной форме  $p$  как функцию  $n$ . Для получения явного разложения для давления по степеням плотности, т. е. вириального разложения, нужно разрешить уравнение (I.2) относительно  $z$ , получив для  $z$  ряд по степеням плотности  $n = 1/v$ , и подставить результат в (I.1). Такой путь связан с довольно сложными вычислениями при нахождении общего члена разложения [1, 2].

Мы приведем значительно более простой, но не менее строгий вывод этих разложений, следуя работе [3].

Представим уравнение (I.2) в виде

$$n = z f(n), \quad (I.3)$$

определяющем неявным образом функцию

$$n = w(z), \quad (I.4)$$

явное разложение для которой нам известно. С помощью теории вычетов нетрудно убедиться, что  $f(n)$  и  $w(z)$  связаны соотношением в виде интеграла в комплексной плоскости

$$\frac{f'(n)}{f(n)} = \frac{1}{2\pi i} \oint \frac{1}{n-w(\zeta)} \frac{d\zeta}{\zeta}, \quad (I.5)$$

в котором контур интегрирования охватывает полюса  $\zeta = 0$  и  $\zeta = z$ , где  $z$  — корень уравнения  $n = w(z)$ . Действительно, вычет в точке  $\zeta = z$  равен

$$-\frac{1}{z} \frac{1}{(\partial w / \partial \zeta)_{\zeta=z}} = -\frac{1}{z} \frac{\partial}{\partial n} \left( \frac{n}{f(n)} \right) = \frac{f'(n)}{f(n)} - \frac{1}{n},$$

а вычет в точке  $\zeta = 0$  равен  $1/n$ , так как  $w(0) = 0$ .

Из (I.5) видно, что функцию  $f(n)$  удобно искать в форме

$$f(n) = e^{\varphi(n)}; \quad (I.6)$$

тогда уравнение (I.3) принимает вид

$$n = w(z) = ze^{\varphi(n)}, \quad (I.7)$$

где

$$\varphi'(n) = \frac{1}{2\pi i} \oint \frac{1}{n-w(\zeta)} \frac{d\zeta}{\zeta}. \quad (I.8)$$

Будем искать  $\varphi(n)$  в виде ряда

$$\varphi(n) = \sum_{h=1}^{\infty} \beta_h n^h; \quad (I.9)$$

тогда

$$\sum_{h=1}^{\infty} h\beta_h n^{h-1} = \frac{1}{2\pi i} \oint \frac{1}{n-w(z)} \frac{dz}{z}. \quad (I.10)$$

Разлагая подынтегральное выражение в (I.10) в ряд по  $n/w(z)$  (это возможно, поскольку  $|n/w(z)| < 1$  вследствие того, что полюс лежит внутри контура интегрирования) и приравнявая коэффициенты при одинаковых степенях  $n$ , получаем для  $\beta_h$ :

$$h\beta_h = -\frac{1}{2\pi i} \oint [w(z)]^{-h} \frac{dz}{z}. \quad (I.11)$$

Замечая, что

$$[w(\zeta)]^{-h} = \zeta^{-h} \left\{ 1 + \sum_{l \geq 2} lb_l \zeta^{l-1} \right\}^{-h}, \quad (I.12)$$

и разлагая второй множитель в (I.12) в ряд, находим окончательно

$$\beta_h = \sum_{\{n_l\}} (-1)^{\sum n_l - 1} \frac{(h-1 + \sum_l n_l)!}{h!} \prod_{l \geq 0} \frac{(lb_l)^{n_l}}{n_l!} \quad (I.13)$$

(суммирование ведется по целым положительным  $n_l$ , удовлетворяющим условию  $\sum_l (l-1)n_l = h$ ).

Теперь легко получить вириальное разложение для давления. Имеем

$$\frac{p}{kT} = \sum_{l=1}^{\infty} b_l z^l = \int_0^z \sum_{l=1}^{\infty} lb_l z^{l-1} dz = \int_0^z \frac{w(z)}{z} dz, \quad (I.14)$$

откуда с использованием (I.7) находим

$$\frac{p}{kT} = \int_0^n \left( 1 - n \frac{\partial \varphi}{\partial n} \right) dn = n - \sum_{h=1}^{\infty} k\beta_h \int_0^n n^h dn. \quad (I.15)$$

Окончательно приходим к следующему вириальному разложению для давления:

$$\frac{p}{kT} = n + \sum_{h \geq 2} B_h n^h, \quad (I.16)$$

где

$$B_h = -\frac{k-1}{k} \beta_{h-1}$$

— вириальные коэффициенты, общие выражения для которых даются формулой (I.13).

## Приложение II

### ПОСТРОЕНИЕ РЕШЕНИЙ УРАВНЕНИЯ ЛИУВИЛЛЯ, СООТВЕТСТВУЮЩИХ СОКРАЩЕННОМУ ОПИСАНИЮ

Уравнение Лиувилля (1.1.7) удобно записать в форме

$$\frac{\partial f^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; t)}{\partial t} + iL(N)f^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; t) = 0, \quad (II.1)$$

где введен так называемый оператор Лиувилля  $L(N)$ , который однозначно определяется гамильтонианом системы. Для гамильтониана (3.3.1) оператор Лиувилля имеет вид

$$L(N) = -i \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} + i \sum_{i < j}^N \frac{\partial \varphi_{ij}}{\partial \mathbf{r}_i} \left( \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} - \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_j} \right). \quad (II.2)$$

Используя оператор Лиувилля, нетрудно записать решение уравнения (II.1):

$$f^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; t) = e^{-i(t-t_0)L(N)} f^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; t_0). \quad (II.3)$$

Здесь  $f^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; t_0)$  — функция распределения в некоторый «начальный» момент времени  $t_0$ . Если бы эта функция распределения была известна, то формула (II.3) позволила бы вычислить  $f(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; t)$  в более поздние моменты времени  $t > t_0$ . Невозможно, однако, задать явный вид функции  $f^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; t_0)$ , поскольку нам неизвестны детали начального состояния системы. Вместе с тем можно ожидать, что каковы бы ни были детали начального состояния, с течением времени они будут забываться и по прошествии характерного промежутка времени система будет описываться некоторым сокращенным набором переменных. Идея сокращенного описания динамических систем была впервые выдвинута и развита Н. Н. Боголюбовым [4]. Проще всего ее проиллюстрировать на примере газа малой плотности.

В разреженном газе молекулы большую часть времени двигаются свободно, а корреляции между ними возникают лишь вследствие редких столкновений, длительность которых значительно меньше времени свободного пробега. Можно ожидать, что после нескольких столкновений начальные корреляции (т. е. конкретный вид начального распределения) будут «забыты» и, следовательно, вся дальнейшая эволюция системы будет определяться изменением во времени одночастичной функции распределения (детали начального состояния содержатся лишь в высших функциях распределения). Поэтому в формуле (II.3) можно положить<sup>1)</sup>

$$f^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; t_0) = \prod_{j=1}^N V^{-1} f^{(1)}(\mathbf{r}_j, \mathbf{p}_j; t_0). \quad (\text{II.4})$$

В качестве другого примера рассмотрим жидкость, в которой распространяются гидродинамические возмущения. Состояние такой системы будет описываться, очевидно, средними плотностями числа частиц  $\langle n(\mathbf{x}) \rangle$ , импульса  $\langle p(\mathbf{x}) \rangle$  и энергии  $\langle H(\mathbf{x}) \rangle$ . Если не интересоваться деталями начального состояния (которые забываются на временах порядка времени корреляции), то можно считать, что начальное распределение будет функционалом средних плотностей, т. е. в формуле (II.3)

$$f^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; t_0) = f^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; \langle n(\mathbf{x}) \rangle^{t_0}, \langle p(\mathbf{x}) \rangle^{t_0}, \langle H(\mathbf{x}) \rangle^{t_0}). \quad (\text{II.5})$$

Вид функционала (II.5) может быть найден на основе вариационного принципа для информационной энтропии.

Обобщая эти примеры, можно сказать, что для сокращенного описания динамической системы следует найти такие параметры  $P_m$  ( $m = 1, 2, \dots, n$ ), средние значения  $\langle P_m \rangle^t$  которых определяют процессы в рассматриваемой системе; при этом функция распределения в начальный момент времени является функционалом от этих параметров:

$$f^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; t_0) = f^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; \langle P_m \rangle^{t_0}) \equiv f_q^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; \langle P_m \rangle^{t_0}); \quad (\text{II.6})$$

ее принято называть квазиравновесной (или локально равновесной) функцией распределения. Подробное исследование различных квазиравновесных распределений можно найти в работе [5].

Обсудим вопрос о выборе момента времени  $t_0$ . Чтобы исключить все переходные процессы, связанные с забыванием начальных

<sup>1)</sup> Здесь и далее вместо нормировки (6.1.4) и соотношений (6.1.2) используется более удобная для наших целей нормировка  $\int d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N f^{(N)} = 1$ ,  $\int d\mathbf{r}^l d\mathbf{p}^l f^{(l)} = V^l$  и соотношения  $f^{(l)} = V^l \int d\mathbf{r}^{N-l} d\mathbf{p}^{N-l} f^{(N)}$ . Множитель  $V^{-1}$  в правой части (II.4) введен для согласования нормировок обеих частей этого равенства.

корреляций, следовало бы рассматривать такие времена  $t$ , для которых  $t - t_0 > \tau_{\text{корр}}$ . Для того чтобы любой момент времени  $t$  удовлетворял этому условию, следует отодвинуть «начальный» момент времени  $t_0$  в бесконечно удаленное прошлое, т. е. совершить в формуле (II.3) предельный переход  $t_0 \rightarrow -\infty$ . При этом, однако, возникнет формальная трудность, связанная с теоремой Пуанкаре о возвратах [6]. Движение консервативной системы, состоящей из конечного числа частиц, является почти периодическим, и поэтому предел при  $t_0 \rightarrow -\infty$  в правой части (II.3), строго говоря, не будет существовать. Эту трудность можно обойти, если воспользоваться теоремой Абеля (см. [7]), согласно которой

$$\lim_{t_0 \rightarrow -\infty} \psi(t_0) = \lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \varepsilon \int_{-\infty}^t dt_0 e^{\varepsilon(t_0-t)} \psi(t_0), \quad (\text{II.7})$$

если предел левой части существует. Поэтому можно записать

$$f^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; t) = \varepsilon \int_{-\infty}^t dt_0 e^{\varepsilon(t_0-t)} e^{-i(t-t_0)L(N)} f_q^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; \langle P_m \rangle^{t_0}). \quad (\text{II.8})$$

Предельный переход  $\varepsilon \rightarrow +0$  в этой формуле лишь подразумевается; его следует выполнить после термодинамического предельного перехода  $N \rightarrow \infty$ ,  $V \rightarrow \infty$ ,  $N/V = \text{const}$  (к системе, состоящей из бесконечного числа частиц, теорема Пуанкаре уже неприменима, и поэтому предельный переход  $\varepsilon \rightarrow +0$  будет определен корректно). Формула (II.8) позволяет построить  $N$ -частичную функцию распределения по заданному квазиравновесному распределению.

Если проинтегрировать формулу (II.8) по частям, то функцию распределения можно представить в форме

$$f^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; t) = f_q^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; \langle P_m \rangle^t) - \int_{-\infty}^t dt_0 e^{\varepsilon(t_0-t)} e^{-i(t-t_0)L(N)} \left( iL(N) + \frac{\partial}{\partial t_0} \right) f_q^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; \langle P_m \rangle^{t_0}). \quad (\text{II.9})$$

Отсюда хорошо видно, что при  $t \rightarrow -\infty$

$$f^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; t) \rightarrow f_q^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; \langle P_m \rangle^t).$$

Полезно записать формулу (II.8) в виде

$$f^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; t) = \int_{-\infty}^t dt_0 W(t, t_0) e^{-i(t-t_0)L(N)} f_q^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; \langle P_m \rangle^{t_0}), \quad (\text{II.10})$$

где

$$W(t, t_0) = \frac{1}{\tau} e^{-(t-t_0)/\tau}, \quad \tau = \varepsilon^{-1}.$$

Эти формулы можно истолковать следующим образом: в начальный момент  $t_0$  система описывается квазиравновесной функцией распределения  $f_q^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; \langle P_m \rangle^{t_0})$ , затем она эволюционирует как изолированная система с оператором Лиувилля  $L(N)$  до момента  $t$ , после чего под влиянием взаимодействия с окружением (термостатом) она совершает случайный переход с вероятностью  $W(t, t_0)$ . Величина  $\tau$  определяет средний промежуток между случайными переходами, которые подчиняются распределению Пуассона. Функция распределения  $f^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; t)$  получается после усреднения  $f_q^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; \langle P_m \rangle^{t_0})$  по всем начальным моментам времени с вероятностью  $W(t, t_0)$ . В окончательных результатах следует положить  $\tau \rightarrow +\infty$ .

Если продифференцировать формулу (II.8) по времени, то нетрудно получить уравнение, которому подчиняется функция распределения:

$$\frac{\partial f^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; t)}{\partial t} + iL(N) f^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; t) = -\varepsilon [f^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; t) - f_q^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; \langle P_m \rangle^t)]. \quad (\text{II.14})$$

Это уравнение отличается от уравнения Лиувилля (II.2) наличием в правой части бесконечно малого источника, нарушающего инвариантность уравнения (II.2) относительно инверсии времени  $t \rightarrow -t$ ,  $\mathbf{p}_j \rightarrow -\mathbf{p}_j$ ,  $\mathbf{r}_j \rightarrow \mathbf{r}_j$ . Итак, бесконечно малый источник вводит необратимость в уравнение Лиувилля и задает граничное условие в бесконечно удаленном прошлом. Функция распределения (II.8) в пределе  $\varepsilon \rightarrow +0$  удовлетворяет уравнению Лиувилля, и с ее помощью можно описывать неравновесные процессы в различных системах. В приложении III рассмотрен более подробно газ малой плотности, в приложении IV содержится строгий вывод уравнения Крамерса — Фоккера — Планка для тяжелой частицы в жидкости, а в приложении V излагается статистическая теория процессов переноса в жидкостях.

### Приложение III

#### Вывод уравнения Больцмана на основе граничного условия ослабления корреляций

Уравнение Больцмана на основе граничного условия ослабления корреляций было выведено Н. Н. Боголюбовым [4, 8, 9]. Изложим эту теорию несколько иным методом, следуя работе [10].

В приложении II было показано, что для газа малой плотности в качестве квазиравновесного распределения можно взять

произведение одночастичных функций и записать уравнение Лиувилля (II.11) в форме

$$\frac{\partial f^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; t)}{\partial t} + iL(N) f^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; t) = -\varepsilon \left[ f^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; t) - \prod_{j=1}^N V^{-1} f^{(1)}(\mathbf{r}_j, \mathbf{p}_j; t) \right]. \quad (\text{III.1})$$

Поскольку решение этого уравнения имеет вид

$$f^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; t) = \varepsilon \int_{-\infty}^0 d\tau e^{\varepsilon \tau} e^{i\tau L(N)} \prod_{j=1}^N V^{-1} f^{(1)}(\mathbf{r}_j, \mathbf{p}_j; t + \tau), \quad (\text{III.2})$$

можно заключить, что  $N$ -частичная функция распределения  $f^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N; t)$  [и, следовательно, все приведенные функции распределения  $f^{(l)}(\mathbf{r}^l, \mathbf{p}^l; t)$ ] зависит от времени через одночастичную функцию распределения, т. е.

$$f^{(l)}(\mathbf{r}^l, \mathbf{p}^l; t) \equiv f^{(l)}(\mathbf{r}^l, \mathbf{p}^l | f^{(1)}). \quad (\text{III.3})$$

Из уравнения Лиувилля (III.1) можно получить цепочку уравнений БГКИ. Она имеет вид

$$\frac{\partial f^{(l)}(\mathbf{r}^l, \mathbf{p}^l; t)}{\partial t} + iL(l) f^{(l)}(\mathbf{r}^l, \mathbf{p}^l; t) + n \int d\mathbf{r}_{l+1} d\mathbf{p}_{l+1} \sum_{i=1}^l i L_{i, l+1} f^{(l+1)} = -\varepsilon \left[ f^{(l)}(\mathbf{r}^l, \mathbf{p}^l; t) - \prod_{i=1}^l f^{(1)}(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i; t) \right], \quad (\text{III.4})$$

$$L(l) = -i \sum_{i=1}^l \frac{\mathbf{p}_i}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} + i \sum_{i < j} \frac{\partial \varphi_{ij}}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \left( \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} - \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_j} \right),$$

$$L_{i, l+1} = i \frac{\partial \varphi_{i, l+1}}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \left( \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} - \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_{l+1}} \right)$$

и отличается от цепочки уравнений (6.1.8) наличием бесконечно малых источников, задающих граничные условия к этим уравнениям. В первом уравнении цепочки (III.4) источник отсутствует, и поэтому для одночастичной функции распределения существует замкнутое кинетическое уравнение.

Предположим, что приведенные функции распределения  $f^{(l)}(\mathbf{r}^l, \mathbf{p}^l | f^{(1)})$  являются аналитическими функциями плотности. Тогда можно разложить  $f^{(l)}(\mathbf{r}^l, \mathbf{p}^l | f^{(1)})$  в ряд по степеням плотности:

$$f^{(l)}(\mathbf{r}^l, \mathbf{p}^l | f^{(1)}) = f_0^{(l)}(\mathbf{r}^l, \mathbf{p}^l | f^{(1)}) + n f_1^{(l)}(\mathbf{r}^l, \mathbf{p}^l | f^{(1)}) + \dots \quad (\text{III.5})$$

Подставляя это разложение при  $l = 2$  в первое уравнение цепочки (III.4), получаем

$$\frac{\partial f^{(1)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1; t)}{\partial t} = A_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1 | f^{(1)}) + nA_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1 | f^{(1)}) + \dots, \quad (\text{III.6})$$

где

$$\begin{aligned} A_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1 | f^{(1)}) &= -iL(1) f^{(1)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1; t), \\ A_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1 | f^{(1)}) &= - \int d\mathbf{r}_2 d\mathbf{p}_2 iL_{1,2} f_0^{(2)}(\mathbf{r}^2, \mathbf{p}^2 | f^{(1)}), \end{aligned} \quad (\text{III.7})$$

В уравнения (III.4) входит частная производная  $\partial f^{(l)}(\mathbf{r}^l, \mathbf{p}^l; t)/\partial t$ , которая в силу (III.3) означает дифференцирование по времени функции  $f^{(l)}$  с последующей заменой  $\partial f^{(l)}/\partial t$  выражением (III.6). Поэтому можно записать

$$\begin{aligned} \frac{\partial f^{(l)}(\mathbf{r}^l, \mathbf{p}^l | f^{(1)})}{\partial t} &= D_0 f^{(l)}(\mathbf{r}^l, \mathbf{p}^l | f^{(1)}) + nD_1 f^{(l)}(\mathbf{r}^l, \mathbf{p}^l | f^{(1)}) + \\ &+ \dots = D_0 f_0^{(l)}(|f^{(1)}) + n(D_0 f_1^{(l)}(|f^{(1)}) + D_1 f_0^{(l)}(|f^{(1)})) + \dots, \end{aligned} \quad (\text{III.8})$$

где через  $D_r$  обозначен оператор дифференцирования по времени функционального аргумента функции  $f^{(l)}(\mathbf{r}^l, \mathbf{p}^l | f^{(1)})$  с последующей заменой  $\partial f^{(l)}/\partial t$  на  $A_r(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1 | f^{(1)})$ . Подстановка (III.8) и (III.5) в  $l$ -е уравнение цепочки (III.4) позволяет получить систему функциональных уравнений для определения  $f_r^{(l)}(\mathbf{r}^l, \mathbf{p}^l | f^{(1)})$ :

$$D_0 f_0^{(l)}(|f^{(1)}) + iL(l) f_0^{(l)}(|f^{(1)}) + \varepsilon f_0^{(l)}(|f^{(1)}) = \varepsilon \prod_{i=1}^l f^{(1)}(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i; t), \quad (\text{III.9})$$

$$\begin{aligned} (D_0 + iL(l) + \varepsilon) f_1^{(l)}(|f^{(1)}) + D_1 f_0^{(l)}(|f^{(1)}) + \\ + \int d\mathbf{r}_{l+1} d\mathbf{p}_{l+1} \sum_{j=1}^l iL_{j, l+1} f_0^{(l+1)}(|f^{(1)}) = 0. \end{aligned}$$

Поскольку  $(\partial/\partial \tau) \exp(-i\tau L(1)) f^{(1)} = -iL(1) \exp(-i\tau L(1)) f^{(1)} \equiv A_0(\mathbf{r}_1 \mathbf{p}_1 | \exp(-i\tau L(1)) f^{(1)})$  [см. (III.7)], то

$$D_0 f^{(l)}(\mathbf{r}^l, \mathbf{p}^l | e^{-i\tau L(1)} f^{(1)}) \equiv \frac{\partial}{\partial \tau} f^{(l)}(\mathbf{r}^l, \mathbf{p}^l | e^{-i\tau L(1)} f^{(1)}). \quad (\text{III.10})$$

Поэтому замена функционального аргумента  $f^{(1)} \rightarrow \exp(-i\tau L(1)) f^{(1)}$  в первом из функциональных уравнений (III.9) позволяет свести его к дифференциальному уравнению

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \tau} f_0^{(l)}(|e^{-i\tau L(1)} f^{(1)}) + iL(l) f_0^{(l)}(|e^{-i\tau L(1)} f^{(1)}) + \\ + \varepsilon f_0^{(l)}(|e^{-i\tau L(1)} f^{(1)}) = \varepsilon \prod_{j=1}^l e^{-i\tau L(j)} f^{(1)}(\mathbf{r}_j, \mathbf{p}_j; t), \end{aligned} \quad (\text{III.11})$$

которое имеет интегрирующий множитель  $\exp(\varepsilon \tau + i\tau L(l))$  и поэтому может быть представлено в виде

$$\frac{\partial}{\partial \tau} e^{\varepsilon \tau} e^{i\tau L(l)} f_0^{(l)}(|e^{-i\tau L(1)} f^{(1)}) = \varepsilon e^{\varepsilon \tau} e^{i\tau L(l)} \prod_{j=1}^l e^{-i\tau L(j)} f^{(1)}(\mathbf{r}_j, \mathbf{p}_j; t).$$

Интегрируя обе части этого уравнения по  $\tau$  от  $-\infty$  до 0, получаем

$$\begin{aligned} f_0^{(l)}(\mathbf{r}^l, \mathbf{p}^l | f^{(1)}) = \varepsilon \int_{-\infty}^0 d\tau e^{\varepsilon \tau} e^{i\tau L(l)} e^{-i\tau L_0(l)} \prod_{i=1}^l f^{(1)}(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i; t), \\ L^0(l) = -i \sum_{i=1}^l \frac{\mathbf{p}_i}{m} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i}. \end{aligned} \quad (\text{III.12})$$

Используя теорему Абеля, эту формулу можно представить также в виде

$$f_0^{(l)}(\mathbf{r}^l, \mathbf{p}^l | f^{(1)}) = \lim_{\tau \rightarrow -\infty} e^{i\tau L(l)} e^{-i\tau L_0(l)} \prod_{i=1}^l f^{(1)}(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i; t). \quad (\text{III.13})$$

Этот результат был впервые получен Н. Н. Боголюбовым [4]. Формула (III.13) позволяет найти интеграл столкновений с точностью до первого порядка по плотности:

$$\begin{aligned} A_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1 | f^{(1)}) = - \int d\mathbf{r}_2 d\mathbf{p}_2 iL_{1,2} \times \\ \times [ \lim_{\tau \rightarrow -\infty} e^{i\tau L(2)} e^{-i\tau L_0(2)} f^{(1)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1; t) f^{(1)}(\mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2; t) ]. \end{aligned} \quad (\text{III.14})$$

Покажем, что в пространственно однородных системах (III.14) совпадает с интегралом столкновений Больцмана. Поскольку в этом случае одночастичная функция распределения зависит только от импульса,  $f^{(1)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1; t) = \varphi(\mathbf{p}_1; t)$ , имеем

$$\lim_{\tau \rightarrow -\infty} e^{i\tau L(2)} e^{-i\tau L_0(2)} f^{(1)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1; t) f^{(1)}(\mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2; t) = \varphi(\mathbf{P}_1; t) \varphi(\mathbf{P}_2; t), \quad (\text{III.15})$$

где  $\mathbf{P}_i = \lim_{\tau \rightarrow -\infty} \exp(i\tau L(2)) \mathbf{p}_i$  — начальные импульсы в задаче двух тел, приводящие при  $\tau = 0$  к фазовым координатам  $\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2$ . Поскольку

$$L(2) \varphi(\mathbf{P}_1; t) \varphi(\mathbf{P}_2; t) = 0, \quad (\text{III.16})$$

то (III.14) можно записать в виде

$$A_1(\mathbf{p}_1 | \varphi) = \int d\mathbf{p}_2 d\mathbf{r}_2 iL^0(2) \varphi(\mathbf{P}_1; t) \varphi(\mathbf{P}_2; t). \quad (\text{III.17})$$

Введем относительную скорость  $\mathbf{g} = (\mathbf{p}_2 - \mathbf{p}_1)/m$ ,  $g = |\mathbf{g}|$ , и относительную координату  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$  (фиг. 6.1). Для интегрирования по  $\mathbf{r}$  перейдем к цилиндрической системе координат с нача-

лом в точке  $r_1$ , осью  $l$ , направленной вдоль  $g$ , и полярными координатами  $b$ ,  $\varepsilon$  в плоскости, перпендикулярной оси  $l$ . Тогда (III.17) можно записать в виде

$$A_1(p_1 | \varphi) = \int dp_2 g \int_0^\infty b db \int_0^{2\pi} d\varepsilon \int_{-\infty}^\infty dl \frac{\partial}{\partial l} \varphi(P_1; t) \varphi(P_2; t). \quad (\text{III.18})$$

Нетрудно выполнить интегрирование по  $l$ . На верхнем пределе мы получаем такие значения начальных импульсов  $P_i$  при  $t = -\infty$ , которые должны привести при  $t = 0$  к импульсам  $p_1$ ,  $p_2$  и относительному расстоянию между частицами  $l = \infty$ . Очевидно, что  $P_i |_{t=\infty} = p'_i$ , где  $p'_i$  — импульсы, предшествующие столкновению  $(P'_1, P'_2) \rightarrow (P_1, P_2)$ . Аналогично на нижнем пределе мы получаем такие значения начальных импульсов  $P_i$ , которые приводят при  $t = 0$  к импульсам  $p_1$  и  $p_2$  и относительному расстоянию между частицами  $l = -\infty$ . Ясно, что в этом случае частицы не сталкиваются, и поэтому  $P_i |_{t=-\infty} = p_i$ . Теперь (III.18) принимает бoльцмановский вид

$$A_1(p_1 | \varphi) = \int dp_2 \int_0^\infty b db \int_0^{2\pi} d\varepsilon g [\varphi(p'_1; t) \varphi(p'_2; t) - \varphi(p_1; t) \varphi(p_2; t)]. \quad (\text{III.19})$$

В пространственно неоднородных системах формула (III.14) в отличие от интеграла столкновений Больцмана учитывает различие координат сталкивающихся частиц.

Система функциональных уравнений (III.9) позволяет в принципе получить высшие члены разложения  $f^{(l)}(r^l, p^l; t)$  по степеням плотности, учитывающие тройные и более сложные столкновения. Читатель может познакомиться с развитием идей Боголюбова по монографии [8] и статьям [9, 10].

#### Приложение IV

##### Вывод уравнения Фоккера — Планка для тяжелой частицы в жидкости

Уравнение Фоккера — Планка для тяжелой частицы в равновесной жидкости было выведено в гл. 7, § 5. Дадим более строгий вывод этого уравнения с помощью метода, изложенного в приложении II.

Уравнение Лиувилля для системы броуновская частица — жидкость [уравнение (7.5.3)] имеет вид

$$\frac{\partial f^{(N+1)}}{\partial t} - i(L + L_0) f^{(N+1)} = 0, \quad (\text{IV.1})$$

где операторы Лиувилля жидкости  $L$  и броуновской частицы  $L_0$  даются выражениями (7.5.4)<sup>1)</sup>. Дополним уравнение (IV.1) граничным условием факторизации полной функции распределения  $f^{(N+1)}$  при  $t = -\infty$  на произведение функции распределения  $f_{ж}$  равновесной жидкости в поле взаимодействия с броуновской частицей и функции распределения  $f_0$  броуновской частицы. Это граничное условие можно наложить, следуя методу, изложенному в приложении II, добавив в правую часть уравнения (IV.1) соответствующий бесконечно малый источник:

$$\frac{\partial f^{(N+1)}}{\partial t} - i(L + L_0) f^{(N+1)} = -\varepsilon (f^{(N+1)} - f_0 f_{ж}), \quad (\text{IV.2})$$

где

$$f_{ж} = \frac{1}{Z_N} e^{-\beta(H_{ж} + V)} \quad (\text{IV.3})$$

$H_{ж}$  — гамильтониан жидкости,  $V = \sum_i \phi(r_i - R)$  — энергия взаимодействия броуновской частицы и жидкости,

$$f_0 = \int f^{(N+1)} \frac{d\{N\}}{N!} \quad (\text{IV.4})$$

— функция распределения броуновской частицы.

Проинтегрировав уравнение (IV.2) по переменным жидкости, получим

$$\frac{\partial f_0}{\partial t} + \frac{p}{M} \frac{\partial f_0}{\partial R} = - \int M X \cdot \frac{\partial f^{(N+1)}}{\partial p} \frac{d\{N\}}{N!}. \quad (\text{IV.5})$$

Формальное решение уравнения (IV.2) имеет вид

$$\begin{aligned} f^{(N+1)}(t) &= \varepsilon \int_{-\infty}^0 e^{\varepsilon t_1} e^{-i(L+L_0)t_1} f_0(t+t_1) f_{ж} dt_1 = \\ &= f_0(t) f_{ж} - \int_{-\infty}^0 e^{\varepsilon t_1} e^{-i(L+L_0)t_1} \left( \frac{\partial}{\partial t_1} - i(L+L_0) \right) f_0(t+t_1) f_{ж} dt_1. \end{aligned} \quad (\text{IV.6})$$

Подставляя это решение в уравнение (IV.5), получаем

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_0}{\partial t} + \frac{p}{M} \frac{\partial f_0}{\partial R} &= - \frac{\partial f_0}{\partial p} \int M X f_{ж} \frac{d\{N\}}{N!} + \\ &+ \frac{\partial}{\partial p} \cdot \int \int_{-\infty}^0 e^{\varepsilon t_1} M X e^{-i(L+L_0)t_1} \left( \frac{\partial}{\partial t_1} - i(L+L_0) \right) f_0(t+t_1) f_{ж} dt_1 \frac{d\{N\}}{N!}. \end{aligned} \quad (\text{IV.7})$$

Первый член в правой части этого уравнения представляет собой среднюю силу, которая в равновесном состоянии жидкости равна

1) В приложении II оператор Лиувилля определен с обратным знаком.



нулю. Выражение под интегралом во втором члене правой части (IV.7) можно упростить, учитывая, что член  $[\partial/\partial t + (\mathbf{p}/M)\partial/\partial \mathbf{R}]f_6$  не дает вклада [в чем можно убедиться путем итерации уравнения (IV.7)]. Тогда

$$\frac{\partial f_6}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{M} \frac{\partial f_6}{\partial \mathbf{R}} = - \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \int_{-\infty}^0 e^{et_1} M \mathbf{X} \cdot e^{-i(L+L_0)t_1} f_{ж} M \mathbf{X} \cdot \left( \frac{\partial f_6(t+t_1)}{\partial \mathbf{p}} + \beta \frac{\mathbf{p}}{M} f_6(t+t_1) \right) dt_1 \frac{d\{N\}}{N!}. \quad (IV.8)$$

Мы получили для  $f_6$  замкнутое интегро-дифференциальное уравнение. Его можно еще более упростить, если учесть, что  $L_0$  можно считать малым по сравнению с  $L$  (это означает, что в низшем порядке по отношению массы молекулы жидкости к массе броуновской частицы мы пренебрегаем подвижностью броуновских частиц по сравнению с подвижностью молекул жидкости). В этом же приближении мы вправе считать, что состояние броуновской частицы мало меняется за время затухания корреляции сил; следовательно, можно вынести  $\partial f_6(t+t_1)/\partial \mathbf{p} + \beta (\mathbf{p}/M) f_6(t+t_1)$  из-под знака интеграла, положив  $t_1 = 0$  в  $f_6(t+t_1)$ . Тогда будем иметь

$$\frac{\partial f_6}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{M} \frac{\partial f_6}{\partial \mathbf{R}} = - \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \cdot \boldsymbol{\gamma} \cdot \left( \mathbf{p} + \frac{M}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}} \right) f_6, \quad (IV.9)$$

где

$$\boldsymbol{\gamma} = \beta M \int_{-\infty}^0 e^{et_1} \langle \mathbf{X} e^{-iL t_1} \mathbf{X} \rangle dt_1 \quad (IV.10)$$

— тензор коэффициента трения броуновской частицы.

## Приложение V

### СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА В ЖИДКОСТЯХ

С помощью теории линейной реакции в гл. 13 были получены выражения для кинетических коэффициентов, в том числе для коэффициента сдвиговой вязкости в жидкости. Ниже мы даем статистический вывод кинетических уравнений, основанный на методе неравновесной функции распределения (см. приложение II) и приводящий к аналогичным выражениям для всех кинетических коэффициентов.

Пусть состояние жидкости в каждый момент времени характеризуется средними плотностями энергии  $\langle H(\mathbf{x}) \rangle$ , импульса

$\langle \mathbf{p}(\mathbf{x}) \rangle$  и числа частиц  $\langle n(\mathbf{x}) \rangle$ , где

$$\begin{aligned} H(\mathbf{x}) &= \sum_i \left( \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \Phi(|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|) \right) \delta(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}), \\ \mathbf{p}(\mathbf{x}) &= \sum_i \mathbf{p}_i \delta(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}), \\ n(\mathbf{x}) &= \sum_i \delta(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}). \end{aligned} \quad (V.1)$$

В выражениях (V.1)  $\mathbf{x}_i$  и  $\mathbf{p}_i$  обозначают, как обычно, координату и импульс  $i$ -й частицы,  $m$  — масса частицы,  $\Phi(|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|)$  — потенциал взаимодействия  $i$ -й и  $j$ -й частиц. Такое сокращенное описание справедливо для жидкости, находящейся вблизи состояния полного термодинамического равновесия, так что средние плотности являются медленно меняющимися функциями пространственных координат и времени. Квазиравновесная функция распределения такого состояния может быть получена из условия экстремальности энтропии

$$\begin{aligned} S &= -k_B \int f_q^{(N)}(\langle H(\mathbf{x}) \rangle, \langle \mathbf{p}(\mathbf{x}) \rangle, \langle n(\mathbf{x}) \rangle; \mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, t) \times \\ &\quad \times \ln f_q^{(N)}(\langle H(\mathbf{x}) \rangle, \langle \mathbf{p}(\mathbf{x}) \rangle, \langle n(\mathbf{x}) \rangle; \mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, t) d\Gamma_N \end{aligned} \quad (V.2)$$

при заданных средних плотностях (V.1). Здесь  $d\Gamma_N = d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N / h^{3N} N!$ . Итак, будем искать экстремум  $S$  при заданных  $\langle H(\mathbf{x}) \rangle$ ,  $\langle \mathbf{p}(\mathbf{x}) \rangle$ ,  $\langle n(\mathbf{x}) \rangle$  и заданной нормировке функции распределения. Это эквивалентно нахождению абсолютного экстремума функционала

$$\begin{aligned} S_1 &= S - \int d\Gamma_N \int d\mathbf{x} \left\{ \beta(\mathbf{x}, t) H(\mathbf{x}) - \beta(\mathbf{x}, t) \left( \mu(\mathbf{x}, t) - \frac{mv^2(\mathbf{x}, t)}{2} \right) n(\mathbf{x}) - \right. \\ &\quad \left. - \beta(\mathbf{x}, t) \mathbf{v}(\mathbf{x}, t) \cdot \mathbf{p}(\mathbf{x}) \right\} f_q^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, t) - \lambda \int d\Gamma_N f_q^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, t), \end{aligned} \quad (V.3)$$

где для краткости мы не выписываем функциональную зависимость функции распределения от средних плотностей. Варьируя функционал  $S_1$  по  $f_q^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, t)$  и приравнявая вариацию нулю, находим

$$\begin{aligned} f_q^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, t) &= \frac{1}{Q_q} \exp \left\{ - \int \beta(\mathbf{x}, t) \left[ H(\mathbf{x}) - \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \left( \mu(\mathbf{x}, t) - \frac{mv^2(\mathbf{x}, t)}{2} \right) n(\mathbf{x}) - \mathbf{v}(\mathbf{x}, t) \cdot \mathbf{p}(\mathbf{x}) \right] d\mathbf{x} \right\}, \end{aligned} \quad (V.4)$$

где

$$Q_q = \int \exp \left\{ - \int \beta(\mathbf{x}, t) \left[ H(\mathbf{x}) - \left( \mu(\mathbf{x}, t) - \frac{mv^2(\mathbf{x}, t)}{2} \right) n(\mathbf{x}) - \mathbf{v}(\mathbf{x}, t) \cdot \mathbf{p}(\mathbf{x}) \right] d\mathbf{x} \right\} d\Gamma_N$$

— статистическая сумма.

Здесь  $\beta(\mathbf{x}, t)$  имеет смысл обратной локальной температуры,  $v(\mathbf{x}, t)$  — локальной скорости, а  $\mu(\mathbf{x}, t)$  — локального химического потенциала в момент времени  $t$ . Это можно установить, переходя в каждой точке жидкости в локально сопровождающую систему координат с помощью преобразования Галилея

$$\mathbf{x}_i = \mathbf{x}'_i, \quad \mathbf{p}_i = \mathbf{p}'_i + m\mathbf{v}(\mathbf{x}, t) \quad (\text{V.5})$$

и рассматривая зависимость термодинамического потенциала  $-k_B \ln Q_q$  (см. [5]) от  $\beta(\mathbf{x}, t)$ ,  $\mu(\mathbf{x}, t)$ . В сопровождающей системе координат локально имеют место обычные термодинамические соотношения. Лагранжев множитель при  $n(\mathbf{x})$  выбран так, чтобы при переходе в сопровождающую систему координат он переходил в химический потенциал  $\mu(\mathbf{x}, t)$ .

Найдем теперь неравновесную функцию распределения, которая связана с  $f_q^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, t)$  с помощью интегрального соотношения (II.8). Для удобства произведем интегрирование по частям:

$$f_q^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, t) = f_q^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, t) - \int_{-\infty}^t dt_0 e^{\varepsilon(t_0-t)} \times \\ \times e^{-i(t-t_0)L(N)} \left[ \frac{\partial}{\partial t_0} + iL(N) \right] f_q^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, t_0). \quad (\text{V.6})$$

Выполним дифференцирование в подынтегральном выражении и перейдем к потокам, используя локальные законы сохранения энергии, импульса и числа частиц:

$$\begin{aligned} \dot{H}(\mathbf{x}) &= iL(N)H(\mathbf{x}) = -\nabla \cdot \mathbf{j}_H(\mathbf{x}), \\ \dot{\mathbf{p}}(\mathbf{x}) &= iL(N)\mathbf{p}(\mathbf{x}) = -\nabla \cdot T(\mathbf{x}), \\ \dot{n}(\mathbf{x}) &= iL(N)n(\mathbf{x}) = -\nabla \cdot \mathbf{j}(\mathbf{x}), \end{aligned} \quad (\text{V.7})$$

где

$$\begin{aligned} \mathbf{j}_H(\mathbf{x}) &= \sum_i \left( \frac{\mathbf{p}_i \mathbf{p}_i}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \Phi(|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|) U + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \mathbf{x}_{ij} F_{ij} \right) \cdot \frac{\mathbf{p}_i}{m} \delta(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}), \\ T_{\beta\alpha}(\mathbf{x}) &= \sum_i \left( \frac{1}{m} p_i^\alpha p_i^\beta + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} F_{ij}^\alpha x_{ij}^\beta \right) \delta(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}), \\ \mathbf{j}(\mathbf{x}) &= \frac{1}{m} \mathbf{p}(\mathbf{x}) \end{aligned} \quad (\text{V.8})$$

— плотности потоков энергии, импульса и числа частиц, соответственно. Здесь  $\mathbf{x}_{ij} = \mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j$ ,  $U$  — единичный тензор,

$$F_{ij}^\alpha = -\frac{\partial \Phi(|\mathbf{x}_{ij}|)}{\partial |\mathbf{x}_{ij}|} \frac{x_{ij}^\alpha}{|\mathbf{x}_{ij}|}.$$

Далее, интегрируя по частям по пространственным координатам и пренебрегая поверхностными интегралами, получаем окончательно:

$$\begin{aligned} f_q^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, t) &= f_q^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, t) + \\ &+ \int_{-\infty}^t dt_0 e^{\varepsilon(t_0-t)} \int d\mathbf{x} \left\{ \mathbf{j}_H(\mathbf{x}, t_0-t) \cdot \nabla \beta(\mathbf{x}, t_0) + H(\mathbf{x}, t_0-t) \frac{\partial \beta(\mathbf{x}, t_0)}{\partial t_0} - \right. \\ &\quad \left. - \mathbf{j}(\mathbf{x}, t_0-t) \cdot \nabla \beta(\mathbf{x}, t_0) \left( \mu(\mathbf{x}, t_0) - \frac{mv^2(\mathbf{x}, t_0)}{2} \right) + \right. \\ &\quad \left. + n(\mathbf{x}, t_0-t) \frac{\partial}{\partial t_0} \beta(\mathbf{x}, t_0) \left( \mu(\mathbf{x}, t_0) - \frac{mv^2(\mathbf{x}, t_0)}{2} \right) - \right. \\ &\quad \left. - T(\mathbf{x}, t_0-t) : \nabla \beta(\mathbf{x}, t_0) \mathbf{v}(\mathbf{x}, t_0) - \right. \\ &\quad \left. - \mathbf{p}(\mathbf{x}, t_0-t) \cdot \frac{\partial}{\partial t_0} \beta(\mathbf{x}, t_0) \mathbf{v}(\mathbf{x}, t_0) \right\} e^{-i(t-t_0)L(N)} f_q^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, t_0). \quad (\text{V.9}) \end{aligned}$$

Здесь временной аргумент у плотностей и потоков означает динамическую эволюцию всех канонических координат согласно уравнениям движения. Например,  $\mathbf{j}_H(\mathbf{x}, t) = e^{itL(N)} \mathbf{j}_H(\mathbf{x})$ .

Итак, неравновесная функция распределения выражается через производные от термодинамических параметров  $\beta(\mathbf{x}, t)$ ,  $\mu(\mathbf{x}, t)$  и  $v(\mathbf{x}, t)$  и квазиравновесную функцию распределения, зависящую в свою очередь от тех же параметров. Динамические переменные (плотности) и потоки заданы в явном виде [см. формулы (V.1) и (V.8)]. Таким образом, для полного определения  $f_q^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, t)$  необходимо задать термодинамические параметры. Последние определяются из условия совпадения неравновесных и квазиравновесных средних плотностей динамических переменных

$$\begin{aligned} \langle H(\mathbf{x}) \rangle^t &= \langle H(\mathbf{x}) \rangle_q^t, \\ \langle \mathbf{p}(\mathbf{x}) \rangle^t &= \langle \mathbf{p}(\mathbf{x}) \rangle_q^t, \\ \langle n(\mathbf{x}) \rangle^t &= \langle n(\mathbf{x}) \rangle_q^t, \end{aligned} \quad (\text{V.10})$$

где

$$\begin{aligned} \langle \dots \rangle^t &= \int \dots f_q^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, t) d\Gamma_N, \\ \langle \dots \rangle_q^t &= \int \dots f_q^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, t) d\Gamma_N. \end{aligned}$$

Теперь мы можем, по крайней мере в принципе, вычислять средние от любых функций фазовой точки. Усредним, в частности

сти, соотношения (V.6). Используя уравнение Лиувилля и соотношения (V.10), получаем уравнения

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \langle H(\mathbf{x}) \rangle_q^t &= -\nabla \cdot \langle \mathbf{j}_H(\mathbf{x}) \rangle^t, \\ \frac{\partial}{\partial t} \langle p(\mathbf{x}) \rangle_q^t &= -\nabla \cdot \langle T(\mathbf{x}) \rangle^t, \\ \frac{\partial}{\partial t} \langle n(\mathbf{x}) \rangle_q^t &= -\nabla \cdot \langle \mathbf{j}(\mathbf{x}) \rangle^t, \end{aligned} \quad (\text{V.11})$$

которые представляют собой обобщенные уравнения гидродинамики однокомпонентной жидкости. Квазиравновесные средние в левой части этих уравнений выражаются через искомые гидродинамические поля [например,  $\rho(\mathbf{x}, t) = m \langle n(\mathbf{x}) \rangle_q^t$ ,  $\mathbf{v}(\mathbf{x}, t)$  и  $T(\mathbf{x}, t) = 1/\beta(\mathbf{x}, t)$ ], а неравновесные средние в правой части являются функционалами от этих полей. Последнее из уравнений (V.11) есть уравнение непрерывности, так как

$$\langle \mathbf{j}(\mathbf{x}) \rangle^t = \frac{1}{m} \langle \mathbf{p}(\mathbf{x}) \rangle^t = \frac{1}{m} \langle \mathbf{p}(\mathbf{x}) \rangle_q^t = \langle n(\mathbf{x}) \rangle_q^t \mathbf{v}(\mathbf{x}, t). \quad (\text{V.12})$$

Последнее соотношение в (V.12) можно получить, совершая преобразование Галилея (V.5) в выражении для плотности импульса (V.4) и учитывая, что плотность импульса в локально сопровождающей системе отсчета равна нулю.

Далее, вычисляя неравновесные средние  $\langle \mathbf{j}_H(\mathbf{x}) \rangle^t$  и  $\langle T(\mathbf{x}) \rangle^t$  в линейном по градиентам термодинамических параметров приближении, получим линейные соотношения переноса (т. е. соотношения между средними потоками и термодинамическими силами). Если затем эти соотношения подставить в первые два уравнения (V.11) [и, конечно, перейти к соответствующим переменным в левых частях (V.11)], то получим уравнение теплопроводности и уравнение Навье — Стокса.

Перейдем к получению уравнений переноса. Прежде всего необходимо исключить временные производные от термодинамических параметров в выражении для неравновесной функции распределения (V.9) в линейном по градиентам приближении. Для этой цели воспользуемся первым приближением к уравнениям (V.14), в котором при вычислении средних  $\langle \mathbf{j}_H(\mathbf{x}) \rangle^t$  и  $\langle T(\mathbf{x}) \rangle^t$  оставлены только низшие по градиентам члены, т. е. квазиравновесные средние  $\langle \mathbf{j}_H(\mathbf{x}) \rangle_q^t$  и  $\langle T(\mathbf{x}) \rangle_q^t$  [см. выражение (V.9)]. В локально сопровождающей системе отсчета имеем (см. [5])

$$\begin{aligned} \langle H(\mathbf{x}) \rangle_q^t &= u(\mathbf{x}, t) + \frac{1}{2} \rho(\mathbf{x}, t) v^2(\mathbf{x}, t), \\ \langle \mathbf{j}_H(\mathbf{x}) \rangle_q^t &= \left\{ u(\mathbf{x}, t) + p(\mathbf{x}, t) + \frac{1}{2} \rho(\mathbf{x}, t) v^2(\mathbf{x}, t) \right\} \mathbf{v}(\mathbf{x}, t), \\ \langle T(\mathbf{x}) \rangle_q^t &= U p(\mathbf{x}, t) + \rho(\mathbf{x}, t) \mathbf{v}(\mathbf{x}, t) \mathbf{v}(\mathbf{x}, t). \end{aligned} \quad (\text{V.13})$$

Здесь  $u(\mathbf{x}, t) = \langle H'(\mathbf{x}) \rangle_q^t$  — плотность внутренней энергии,  $p(\mathbf{x}, t) = \langle T'(\mathbf{x}) \rangle_q^t$ :  $U$  — давление,  $\rho(\mathbf{x}, t) = m \langle n(\mathbf{x}) \rangle_q^t$  — плотность. Штрихи над плотностями динамических переменных и потоков означают, что соответствующая величина берется в локально сопровождающей системе координат. Отметим, что  $\langle \mathbf{j}_H(\mathbf{x}) \rangle_q^t$ ,  $\langle \mathbf{p}'(\mathbf{x}) \rangle_q^t$  и недиагональные элементы  $\langle T'(\mathbf{x}) \rangle_q^t$  обращаются в нуль в силу свойств симметрии относительно обращения времени. Угловые скобки  $\langle \dots \rangle_q^t$  означают усреднение по квазиравновесной функции распределения в локально сопровождающей системе отсчета:

$$f_q^{(N)}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, t) = \frac{1}{Q_q} \exp \left\{ - \int \beta(\mathbf{x}, t) [H'(\mathbf{x}) - \mu(\mathbf{x}, t) n'(\mathbf{x})] d\mathbf{x} \right\}. \quad (\text{V.14})$$

Подставляя (V.12) и (V.13) в (V.11), получим уравнения гидродинамики идеальной жидкости

$$\begin{aligned} \frac{du}{dt} &= -(u + p) \operatorname{div} \mathbf{v}, \\ \frac{d\mathbf{v}}{dt} &= -\frac{1}{\rho} \nabla p, \\ \frac{dp}{dt} &= -\rho \operatorname{div} \mathbf{v}, \end{aligned} \quad (\text{V.15})$$

где  $d/dt = \partial/\partial t + \mathbf{v} \cdot \nabla$ . Теперь, совершая переход от переменных  $u$ ,  $p$  и  $\mathbf{v}$  к переменным  $\beta$ ,  $\beta\mu$  и  $\mathbf{v}$  с помощью обычных термодинамических соотношений, которые справедливы и в квазиравновесии, приходим к искомым уравнениям первого приближения

$$\begin{aligned} \frac{d\beta}{dt} &= \beta \left( \frac{\partial p}{\partial u} \right)_\rho \operatorname{div} \mathbf{v}, \\ \frac{d(\beta\mu)}{dt} &= -m\beta \left( \frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_u \operatorname{div} \mathbf{v}, \\ \frac{d\mathbf{v}}{dt} &= \frac{u+p}{\beta\rho} \nabla\beta - \frac{1}{m\beta} \nabla(\beta\mu). \end{aligned} \quad (\text{V.16})$$

Выразим временные производные в (V.9) через градиенты с помощью (V.16) и, пренебрегая высшими по градиентам членами, вместо множителя  $e^{-i(t-t_0)L(N)}$  будем писать 1.

Далее, проделывая несложные преобразования в подынтегральном выражении (V.8), которые мы здесь не приводим (см. [5]), получаем следующие выражения для неравновесных средних от потоков:

$$\begin{aligned} \langle j^m(\mathbf{x}) \rangle^t &= \langle j^m(\mathbf{x}) \rangle_q^t + \sum_{n=0,1} \int dx' \int_{-\infty}^t dt' e^{e(t'-t)} \times \\ &\times \langle j^m(\mathbf{x}) (j^n(\mathbf{x}', t'-t) - \langle j^n(\mathbf{x}', t'-t) \rangle_q^t) \rangle_q^t \cdot X_n(\mathbf{x}', t'), \end{aligned} \quad (\text{V.17})$$

где введены необратимые потоки

$$j^0(\mathbf{x}) = \mathbf{j}_H(\mathbf{x}) - \frac{u+p}{\rho} \mathbf{p}(\mathbf{x}),$$

$$j^1(\mathbf{x}) = T(\mathbf{x}) - U \left\{ \left( \frac{\partial p}{\partial u} \right)_\rho H(\mathbf{x}) - \left( \frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_u mn(\mathbf{x}) \right\} \quad (\text{V.18})$$

и термодинамические силы

$$X_0(\mathbf{x}, t) = \nabla \beta(\mathbf{x}, t), \quad X_1(\mathbf{x}, t) = -\beta(\mathbf{x}, t) \nabla \mathbf{v}(\mathbf{x}, t).$$

Потоки  $j^0$  и  $j^1$  характеризуют необратимые процессы в однокомпонентной жидкости, а именно они являются потоком тепла и тензором потока импульса, соответственно. Квазиравновесные средние в (V.17) вычисляются с функцией распределения (V.14), в которую подставлены  $H(\mathbf{x})$  и  $n(\mathbf{x})$  вместо  $H'(\mathbf{x})$  и  $n'(\mathbf{x})$  [5]. Вычитание  $\langle j^n(\mathbf{x}', t' - t) \rangle_q^t$  в подынтегральных выражениях (V.17) возникает в силу разложения  $Q_q$  по градиентам. Коэффициенты при  $\nabla \mu(\mathbf{x}, t)$  обращаются в нуль, что связано с отсутствием процессов диффузии в однокомпонентной жидкости.

Соотношения (V.17) являются нелокальными и запаздывающими, что имеет глубокие физические причины. Дело в том, что процесс установления определенной величины потока в ответ на изменение соответствующего градиента происходит не мгновенно, а имеет некоторую длительность. Пространственная же нелокальность обусловлена взаимодействием частиц жидкости, приводящим к зависимости потока в данной точке от градиента не только в данной, но и в соседних точках.

Однако, если мы интересуемся достаточно крупномасштабными явлениями, то нелокальностью и запаздыванием можно пренебречь. Пусть термодинамические функции мало меняются на расстояниях порядка радиуса корреляции и на временах порядка времени корреляции (т. е. на масштабах, где корреляционные функции  $\langle j^n(\mathbf{x}) (j^m(\mathbf{x}', t' - t) - \langle j^m(\mathbf{x}', t' - t) \rangle_q^t) \rangle_q^t$  существенно отличны от нуля). Тогда термодинамические силы можно вынести за знак интегралов, что приводит к обычным алгебраическим соотношениям:

$$\langle j^m(\mathbf{x}) \rangle^t = \langle j^m(\mathbf{x}) \rangle_q^t + \sum_{n=0,1} \left\{ \int d\mathbf{x}' \int_{-\infty}^t dt' e^{\varepsilon(t'-t)} \times \right.$$

$$\left. \times \langle j^m(\mathbf{x}) (j^n(\mathbf{x}', t' - t) - \langle j^n(\mathbf{x}', t' - t) \rangle_q^t) \rangle_q^t \right\} \cdot X_n(\mathbf{x}, t), \quad m=0, 1. \quad (\text{V.19})$$

Эти соотношения можно еще более упростить, если использовать свойства симметрии среды (однородность и изотропность). Кроме того, усреднение по квазиравновесной функции распределения

в корреляционных функциях можно заменить в линейном по градиентам приближении усреднением по равновесному большому каноническому ансамблю. Окончательно получим:

$$\langle \mathbf{j}_Q \rangle^t = -\lambda \nabla T, \quad \left( T = \frac{1}{\beta} \right),$$

$$\langle \pi_{\alpha\beta} \rangle^t = -\eta \left\{ \frac{\partial v_\alpha}{\partial x_\beta} + \frac{\partial v_\beta}{\partial x_\alpha} - \frac{2}{3} \delta_{\alpha\beta} \text{div } \mathbf{v} \right\}, \quad (\text{V.20})$$

$$\langle \Pi \rangle^t = -\zeta \text{div } \mathbf{v},$$

где  $\mathbf{j}_Q(\mathbf{x}) = j^0(\mathbf{x})$ ,  $\pi(\mathbf{x}) = T(\mathbf{x}) - \langle T(\mathbf{x}) \rangle_q^t$  — тензор вязких напряжений,  $\pi(\mathbf{x})$  — его бездивергентная часть, а  $\Pi(\mathbf{x}) = 1/3 \sum_{\alpha} \pi_{\alpha\alpha}(\mathbf{x})$ . Кинетические коэффициенты теплопроводности  $\lambda$ , сдвиговой вязкости  $\eta$  и объемной вязкости  $\zeta$  выражаются через корреляционные функции необратимых потоков с помощью следующих соотношений:

$$\lambda = \frac{1}{k_B T^2} \int d\mathbf{x}' \int_{-\infty}^0 dt e^{\varepsilon t} \langle j_Q^x(\mathbf{x}) j_Q^x(\mathbf{x}', t) \rangle_0,$$

$$\eta = \frac{1}{k_B T} \int d\mathbf{x}' \int_{-\infty}^0 dt e^{\varepsilon t} \langle \pi_{xy}(\mathbf{x}) \pi_{xy}(\mathbf{x}', t) \rangle_0, \quad (\text{V.21})$$

$$\zeta = \frac{1}{k_B T} \int d\mathbf{x}' \int_{-\infty}^0 dt e^{\varepsilon t} \left\langle \Pi(\mathbf{x}) \left\{ \Pi(\mathbf{x}', t) - \left( \frac{\partial p}{\partial u} \right)_\rho (H(\mathbf{x}', t) - \langle H(\mathbf{x}', t) \rangle_0) - \left( \frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_u (mn(\mathbf{x}', t) - \langle mn(\mathbf{x}', t) \rangle_0) \right\} \right\rangle_0.$$

Здесь угловые скобки  $\langle \dots \rangle_0$  обозначают усреднение по равновесному состоянию,  $T$  — температура, соответствующая этому состоянию. Эти формулы были впервые получены в работах Грина [11], Кубо и др. [12] и Мори [13].

Отметим, что в выражениях (V.21) подразумевается предельный переход  $\varepsilon \rightarrow +0$  после термодинамического предельного перехода, причем эти предельные переходы не перестановочны. Следует подчеркнуть, что те или иные математические операции под знаком корреляционной функции в (V.21) корректны лишь при  $\varepsilon \neq 0$ .

Выражение (V.21) для сдвиговой вязкости совпадает с выражением, полученным в гл. 13. Однако следует иметь в виду, что метод теории линейной реакции обоснован лишь в случае механических возмущений. Последними же не всегда удается обойтись

при получении кинетических коэффициентов в жидкостях. Попытки обобщения теории линейной реакции на случай термических возмущений путем введения последних в гамильтониан являются неоправданными и могут приводить к неправильным результатам. В частности, некоторые авторы (см., например, [14]) дают неправильное выражение для объемной вязкости.

## Приложение VI

### ТЕОРИЯ СВЕРХПРОВОДИМОСТИ

В гл. 15, § 9 дано очень краткое изложение теории сверхпроводимости, для понимания которого читателю нужно обращаться к оригинальным источникам. Большинство работ по теории сверхпроводимости требует знакомства с современной квантостатистической теорией многих тел, в частности с теорией функций Грина. Поэтому мы приведем, следуя работе [15], простой вариант теории сверхпроводимости, который позволяет получить все основные результаты.

Электроны с противоположно направленными спинами и импульсами вблизи поверхности сферы Ферми испытывают притяжение вследствие обмена фононами. Если влияние этого притяжения больше, чем влияние кулоновского отталкивания, уменьшенного вследствие эффекта экранирования, то возможно образование связанных, коррелированных пар электронов, что и является причиной перехода в сверхпроводящее состояние.

Этот эффект можно учесть, как это сделали Бардин, Купер и Шриффер, если заменить взаимодействие с фононным полем прямым взаимодействием между электронами (см. гл. 14, § 7) и оставить лишь взаимодействия пар с противоположно направленными импульсами и спинами. Тогда мы приходим к модельному гамильтониану

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + H_{вз} = \sum_f T_f a_f^\dagger a_f - \frac{1}{2V} \sum_{f, f'} I(f, f') a_f^\dagger a_{-f}^\dagger a_{-f'} a_{f'}, \quad (\text{VI.1})$$

где  $f = (\mathbf{k}, \sigma)$ ,  $-f = (-\mathbf{k}, -\sigma)$ ,  $\sigma$  — спиновый индекс, принимающий два значения  $+1/2$  и  $-1/2$ ,  $\mathbf{k}$  — импульс электрона,  $T_f = (k^2/2m - \mu)$ ,  $\mu$  — химический потенциал,  $a_f, a_f^\dagger$  — операторы, удовлетворяющие фермиевским перестановочным соотношениям

$$\begin{aligned} a_f a_f^\dagger + a_f^\dagger a_f &= \delta_{ff}, \\ a_f a_{f'} + a_{f'} a_f &= a_f^\dagger a_{f'}^\dagger + a_{f'}^\dagger a_f^\dagger = 0. \end{aligned} \quad (\text{VI.2})$$

Функция  $I(f, f')$  вещественна и обладает свойствами

$$I(-f, f') = -I(f, f'), \quad I(f, f') = I(f', f),$$

$$I\left(\mathbf{k}, \frac{1}{2}; \mathbf{k}', \frac{1}{2}\right) = \frac{1}{2} J(\mathbf{k}, \mathbf{k}') > 0.$$

В гамильтониан (VI.1) включен член с химическим потенциалом  $-\mu N$ . Заметим, что если пользоваться обычной теорией возмущений, принимая за нулевое приближение гамильтониан невзаимодействующих частиц  $\mathcal{H}_0$ , то  $H_{вз}$  дает асимптотически малый вклад (при  $V \rightarrow \infty$ ) в энергию системы в любом порядке теории возмущений. Это связано с тем, что в гамильтониане взаимодействия  $H_{вз}$  содержится лишь двойное суммирование по  $k$ , в то время как обычно в операторе взаимодействия содержится тройное суммирование. Однако, как мы увидим ниже,  $H_{вз}$  дает конечный пропорциональный объему  $V$  вклад в энергию, что указывает на неприменимость к данному случаю теории возмущений в обычной форме.

Следуя далее работе [15], введем некоторые вещественные функции  $A_f$  и представим гамильтониан (VI.1) в виде

$$\mathcal{H} = U + H_0 + H_1, \quad (\text{VI.3})$$

где

$$U = \frac{1}{2V} \sum_{f, f'} I(f, f') A_f A_{f'}, \quad (\text{VI.3a})$$

$$H_0 = \sum_f H_f = \sum_f \left\{ T_f a_f^\dagger a_f + \frac{1}{2} C_f (a_f^\dagger a_{-f}^\dagger + a_{-f} a_f) \right\}, \quad (\text{VI.3b})$$

$$H_1 = -\frac{1}{2V} \sum_{ff'} I(f, f') B_f B_{f'}, \quad (\text{VI.3в})$$

$$B_f = a_{-f} a_f - A_f, \quad B_f^\dagger = a_f^\dagger a_{-f}^\dagger - A_f \quad (A_f = -A_{-f}) \quad (\text{VI.3г})$$

здесь введено также обозначение

$$C_f = -\frac{1}{V} \sum_{f'} I(f, f') A_{f'}. \quad (\text{VI.4})$$

Преобразования (VI.3) — (VI.3г) являются тождественными. Мы просто произвели вычитание из операторов  $a_{-f} a_f$  и  $a_f^\dagger a_{-f}^\dagger$ , входящих в  $H_{вз}$ , некоторых вещественных функций  $A_f$  и добавили компенсирующие члены. Функции  $A_f, C_f$  определим далее из условия, чтобы оператор  $H_1$  (VI.3в) давал асимптотически малый вклад в термодинамические функции.

Оператор (VI.3б) представляет собой квадратичную форму относительно операторов  $a_f, a_f^\dagger$ . Приведем его к диагональному

виду с помощью канонического преобразования

$$a_f = u_f \alpha_f + v_f \alpha_{-f}^\dagger, \quad a_f^\dagger = u_f \alpha_f^\dagger + v_f \alpha_{-f}, \quad (\text{VI.5})$$

где  $\alpha_f, \alpha_f^\dagger$  — новые ферми-операторы, а  $u_f, v_f$  — обычные вещественные функции, связанные соотношением

$$u_f^2 + v_f^2 = 1 \quad (u_f = u_{-f}, v_f = -v_{-f}). \quad (\text{VI.6})$$

Условие (VI.6) получается из требования, чтобы операторы  $\alpha_f, \alpha_f^\dagger$  так же удовлетворяли фермиевским перестановочным соотношениям (VI.2), как и исходные операторы. Каноническое преобразование (VI.5) называется  $u-v$ -преобразованием Боголюбова и лежит в основе теории сверхпроводимости [16]. Из условия диагональности гамильтониана, выраженного через операторы  $\alpha_f, \alpha_f^\dagger$ , следует уравнение для  $u_f$  и  $v_f^\dagger$ :

$$T_f u_f v_f + \frac{C_f}{2} (u_f^2 - v_f^2) = 0,$$

откуда с учетом (IV.6) получаем

$$u_f^2 = \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{T_f}{E_f} \right), \quad v_f^2 = \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{T_f}{E_f} \right), \quad u_f v_f = -\frac{C_f}{2E_f}, \quad (\text{VI.7})$$

где

$$E_f = \sqrt{T_f^2 + C_f^2} \quad (\text{VI.8})$$

и

$$H_0 = \sum_f \left\{ T v_f^2 + C_f u_f v_f \right\} + \sum_f E_f \alpha_f^\dagger \alpha_f. \quad (\text{VI.9})$$

Выберем функцию  $A_f$  из условия

$$\langle B_f \rangle = 0,$$

где усреднение берется по большому каноническому ансамблю

$$\langle \dots \rangle = \frac{\text{Sp} \{ e^{-H_0/\Theta} \}}{\text{Sp} e^{-H_0/\Theta}}.$$

Тогда из (VI.3г) получим

$$A_f = \langle a_{-f} a_f \rangle = u_f v_f (1 - 2v_f) = -\frac{C_f}{E_f} \text{th} \frac{E_f}{2\Theta}, \quad (\text{VI.10})$$

$$v_f = \langle \alpha_f^\dagger \alpha_f \rangle = \{ 1 - e^{E_f/\Theta} \}^{-1},$$

и вклад от оператора  $H_1$  при  $V \rightarrow \infty$  становится пренебрежимо малым по сравнению с вкладом от  $U + H_0$  (доказательство этого см. в работах [15–17]). Следовательно, система описывается

гамильтонианом  $H_0$ , а  $E_f$  [соотношение (VI.8)] есть энергия элементарных возбуждений системы. Функция  $v_f$  дает среднее число элементарных возбуждений при температуре  $\Theta$ . Математически строгое доказательство асимптотической точности (при  $V \rightarrow \infty, N \rightarrow \infty, N/V = \text{const}$ ) решения (VI.9), (VI.10) при  $\Theta = 0$  дано Н. Н. Боголюбовым в работе [18], а при  $\Theta \neq 0$  в работах Н. Н. Боголюбова (мл.) [19].

С учетом (VI.4), (VI.10) получим для  $C_f$  интегральное уравнение

$$C_f = \frac{1}{2V} \sum_{f'} I(f, f') \text{th} \left( \frac{E_{f'}}{2\Theta} \right) \frac{C_{f'}}{E_{f'}}, \quad (\text{VI.11})$$

которое является основным в теории сверхпроводимости. Зависимость от спинов можно исключить, положив  $C_f = C_k (-1)^{\sigma-1/2}$ . Следовательно,

$$C_k = \frac{1}{2V} \sum_{k'} J(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \text{th} \left( \frac{E_{k'}}{2\Theta} \right) \frac{C_{k'}}{E_{k'}}. \quad (\text{VI.12})$$

Уравнение (VI.12) — основное интегральное уравнение для определения энергетической щели в спектре сверхпроводника [в книге Исихары ему соответствует уравнение (15.9.12)]. Это уравнение имеет нетривиальное решение  $C_f \neq 0$  при температуре ниже некоторой критической  $\Theta_0$  и лишь тривиальное при  $\Theta > \Theta_0$ . Можно показать, что тривиальное решение при  $\Theta < \Theta_0$  не удовлетворяет некоторому критерию устойчивости и поэтому должно быть отброшено [17]. Решение уравнения (VI.11) рассмотрено в работах [15, 16, 21, 22]. Рассмотрим наиболее простой случай, когда ядро интегрального уравнения (VI.12) постоянно и равно  $J$  в слое шириной  $2\omega$  вблизи поверхности Ферми. Тогда интегральное уравнение сводится к трансцендентному уравнению для параметра энергетической щели  $C = C(\zeta = 0) = \Delta$ :

$$1 = \rho \int_0^{\omega} \text{th} \left( \frac{\sqrt{\zeta^2 + C^2}}{2\Theta} \right) \frac{d\zeta}{\sqrt{\zeta^2 + C^2}}, \quad (\text{VI.13})$$

где

$$\rho = J \left( \frac{dn}{dE} \right)_{\zeta=0} = \frac{J k_0 m}{2\pi^2}$$

— безразмерная константа взаимодействия,  $(dn/dE)_{\zeta=0}$  — плотность состояний на поверхности Ферми, которая считается сферической,  $k_0$  — граничное волновое число.

Полагая в (VI.13)  $\Theta = 0$ , найдем величину энергетической щели при нулевой температуре

$$C = \Delta = \omega e^{-1/\rho}. \quad (\text{VI.14})$$

Энергетическая щель  $C$  обращается в нуль при критической температуре

$$\Theta_c = 1,13\omega e^{-1/\rho}, \quad (\text{VI.15})$$

что следует из (VI.13) при  $C = 0$ .

Поскольку гамильтониан  $H_0$  диагонален, легко вычислить все термодинамические функции. Для термодинамического потенциала получим

$$\begin{aligned} \Omega = -\Theta \ln \text{Sp} \{e^{-(U+H_0)/\Theta}\} &= \sum_k T_k \left(1 - \frac{T_k}{\varepsilon_k}\right) - \\ &- \sum_k \frac{C_k^2}{2\varepsilon_k} \text{th} \frac{\varepsilon_k}{2\Theta} - 2\Theta \sum_k \ln \{1 + e^{\varepsilon_k/\Theta}\}. \end{aligned} \quad (\text{VI.16})$$

Легко заметить, что термодинамический потенциал (VI.16) минимален по переменным  $u_f, v_f$ , как и должно быть для точного решения. Поэтому при вычислении энтропии нужно учитывать лишь явную зависимость  $\Omega$  от температуры  $\Theta$ ; члены, которые соответствуют зависимости  $u_f, v_f$  от температуры, автоматически выпадают. Поэтому получается выражение для энтропии, по форме совпадающее с энтропией идеального газа элементарных возбуждений

$$S = -\frac{\partial \Omega}{\partial \Theta} = -2 \sum_k \{v_k \ln v_k + (1-v_k) \ln (1-v_k)\}. \quad (\text{VI.17})$$

Такая простая формула имеет место лишь для функции распределения элементарных возбуждений  $v_k$ , но не для действительной функции распределения по импульсам.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Kahn B., Dissertation, Utrecht, 1938, в книге *Studies in Statistical Mechanics*, V. 3, Amsterdam, 1963.
2. Ono S., *Journ. Chem. Phys.*, 19, 504 (1951).
3. Зубарев Д. Н., ДАН СССР, 118, 903 (1958).
4. Боголюбов Н. Н., Проблемы динамической теории в статистической физике, М., 1946.
5. Зубарев Д. Н., Неравновесная статистическая термодинамика, М., 1971.
6. Кац М., Вероятность и смежные вопросы в физике, М., 1965.
7. Диткин В. А., Прудников А. П., Интегральные преобразования и операционное исчисление, М., 1961.
8. Уленбек Дж., Форд Дж., Лекции по статистической механике, ИЛ, 1965.
9. Cohen E. G. D., *Physica*, 28, 1025, 1045, 1060 (1962).
10. Зубарев Д. Н., Новиков М. Ю., ТМФ, 13, № 3 (1972).
11. Green M. S., *Journ. Chem. Phys.*, 20, 180 (1952); 22, 398 (1954).
12. Kubo R., Yokota M., Nakajima S., *Journ. Phys. Soc. Japan*, 12, 1203 (1957).
13. Mori H., *Journ. Phys. Soc. Japan*, 11, 1029 (1956); *Phys. Rev.*, 112, 1829 (1958); 115, 298 (1959).
14. Kadanoff L. P., Martin P. C., *Ann. Phys. (N.Y.)*, 24, 419 (1963).

15. Боголюбов Н. Н., Зубарев Д. Н., Церковников Ю. А., ДАН СССР, 117, 788 (1957).
16. Боголюбов Н. Н., Толмачев В. В., Ширков Д. В., Новый метод в теории сверхпроводимости, М., 1958.
17. Боголюбов Н. Н., Зубарев Д. Н., Церковников Ю. А., ЖЭТФ, 39, № 7 (1960).
18. Боголюбов Н. Н., К вопросу о модельном гамильтониане в теории сверхпроводимости, препринт ОИЯИ, P-511, 1960 (см. Боголюбов Н. Н., Избранные труды, т. 3, Киев, 1971).
19. Боголюбов Н. Н. (мл.), Модельные гамильтонианы и принцип минимакса в задачах статистической механики, М., 1973.
20. Bardeen F., Cooper L. N., Schrieffer F. R., *Phys. Rev.*, 106, 162; 108, 1175 (1957).
21. Боголюбов Н. Н., ЖЭТФ, 34, 58 (1958);
22. Зубарев Д. Н., Усп. физич. наук, 71, 71 (1960).

## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Автокорреляционная функция 204  
 Адиабатическое включение взаимодействия 105  
 — расширение 125  
 Адсорбции коэффициент 78  
 Активность 70, 71, 129, 131, 176  
 — абсолютная 70, 291  
 Анггармонический осциллятор, см. Осциллятор  
 Ансамбль 61  
 — большой канонический 66  
 — канонический 62, 282  
 — микроканонический 30, 35  
 Антиферромагнетизм 264  
 Априорное предположение о вероятности 28, 47, 65  
 «Арбузное» приближение 322, 324
- Бардина — Купера — Шриффера (БКШ) теория 431, 432  
 Бернулли уравнение, см. Состояния уравнение  
 Бете предположение 336  
 Ближайших соседей статистика 220  
 Близкий порядок 270  
 Блоха уравнение 282, 284  
 Влуждания без пересечений 76, 212  
 — на решетке 186, 190  
 — случайные 187, 197, 224  
 Боголюбова — Борна — Грина — Кирквуда — Ивона (ББГКИ) цепочка уравнений 159, 201  
 Боголюбова преобразование 391  
 Бозе-газ 89, 96, 107, 255, 315, 328, 347, 434  
 Бозе функция 98, 342  
 Бозе — Эйнштейна конденсация 93, 96, 115, 390, 434  
 — распределение 91  
 — статистика 89, 114, 255, 290, 339, 400, 403, 405  
 Бозон 89, 91, 284, 305, 314, 319, 327, 424, 426  
 — заряженный 327  
 Бойля температура 122  
 Больцмана множитель 60, 287  
 — постоянная 42  
 — статистика 58, 289  
 —  $H$ -теорема 14, 25, 40  
 — уравнение 11, 14, 160, 162, 338  
 — формула 60  
 —  $H$ -функция 14  
 Бора магнетон 112  
 — радиус 326, 384  
 Борна — Грина и Кирквуда уравнения 181  
 Броуновская частица 196, 200, 202, 203, 217  
 Броуновское движение 163, 186, 206  
 Брагга — Вильямса теория 269, 275
- Ван-дер-Ваальса уравнение, см. Состояния уравнение  
 Вейсса теория 220, 271, 275  
 Вершина 417  
 Взаимодействие, адиабатическое включение 105  
 — дипольное 145  
 — электронов через фононы 398  
 — электрон-фононное 395  
 Взаимодействия представление 416, 419  
 Вигнера функция распределения, см. Распределения функция  
 Видемана — Франца закон 355  
 Вика упорядочивающий по времени оператор 408  
 Винера — Хинчина теорема 205, 381  
 Вириала теорема, см. Клаузиуса вириала теорема  
 Вириальное разложение 131, 174  
 — уравнение состояния, см. Состояния уравнение  
 Вириальный коэффициент 133  
 — — второй 155  
 — — для газа твердых сфер 121  
 — — — гаптелеобразных молекул 122  
 — — — жестких выпуклых молекул 123  
 — — — квантового газа 123, 309  
 — — — потенциала Леннарда-Джонса 121  
 — — третий 133, 183  
 — — четвертый 183  
 Внутренняя энергия 43, 62, 84, 96, 115, 116, 168, 270  
 — — излучения 82  
 — — поверхности 169  
 — — статистическое определение 42, 62  
 Волновое уравнение 80  
 Восприимчивость 235, 237, 264, 266, 366  
 Времени направление 161  
 Вырожденный газ, см. Газ  
 Вязкость 22, 23, 24, 109, 162—165, 187, 278, 340, 343, 371  
 — — двумерного газа 24  
 — — квантового газа 108, 109, 343  
 — — нормальной жидкости 352  
 — — объемная 164  
 — — сдвиговая 164, 371—373  
 — — характеристическая 192
- Газ вырожденный 93, 343, 347, 389  
 — — идеальный 16, 44, 64, 65, 71, 73, 89  
 — — многоатомный 23  
 — — одномерный 222  
 — — поляризующийся 144  
 — — релятивистский 116  
 — — решеточный 238, 255, 269  
 — — твердых сфер 183, 222  
 — — — Бозе 328  
 — — — Ферми 332  
 — — электронный 139, 320, 392
- Гамма ( $\Gamma$ )-пространство 45  
 Гаптелеобразная молекула 122  
 Гармонический осциллятор, см. Осциллятор  
 Гейзенберга модель 219, 253  
 Гельмгольца свободная энергия, см. Свободная энергия  
 Генри закон 130  
 — — постоянная 153  
 Гиббса ансамблей метод 62  
 — — неравенство 45, 54, 149  
 — — парадокс 63  
 — — свободная энергия, см. Свободная энергия  
 — —  $H$ -теорема 40  
 Гиперцепное приближение 178  
 Граф связный 126  
 Грина функция 217, 288, 361, 408  
 — — временная 421  
 — — дифференциальное уравнение 199, 410, 429—430  
 — — для решетки 251  
 — — запаздывающая 425  
 — — температурная 426, 428  
 Группа Лоренца 406  
 — — ортогональная 406  
 — — преобразований 36  
 Групповые разложения 119, 128, 142, 152, 174, 213, 241, 294, 311, 313, 377  
 Грюнайзена — Блоха формула 354
- Давление нулевое 101  
 — — осмотическое 153  
 Дайсона упорядочивающий оператор 409, 416  
 Дальний порядок 270  
 Дебая модель 85, 245  
 — — функция 87  
 — — характеристическая температура 86, 88, 104, 249  
 Дебая — Хюккеля постоянная экранирования 140  
 — — распределения функция 140, 321  
 — — — поправка к ней 325  
 Де Бройля длина тепловой волны 71, 93, 285, 329  
 Де Гааза — Ван Альфена эффект 110  
 Детального баланса условие 14, 53, 160, 352  
 Джоули — Томсона эффект 125  
 Диаграммы цепочечные, см. Цепочечные диаграммы  
 Дипольный момент наведенный 144  
 Диффузия уравнение 189, 217  
 Диффузия 24, 190, 217, 277, 370  
 — — в импульсном пространстве 163, 212  
 Диэлектрическая проницаемость 209, 427, 428  
 — — плазмы 401, 402  
 Доплеровское уширение, см. Уширение линии  
 Дуальности принцип 226  
 Дюлонга — Пти закон 84, 87
- Закон одной второй 260  
 — — — трети 260, 266  
 — — равномерного распределения энергии по степеням свободы 18, 206  
 Замедление критическое 277  
 Запаздывающая функция Грина, см. Грина функция
- Излучение абсолютно черного тела 80  
 — — замкнутой полости 80  
 Изотопический эффект 431  
 Интеграл групповой 125, 133  
 — —  $f$ -связи 126  
 — — конфигурационный 119, 126, 131, 259  
 — — неприводимый 132, 133  
 — — столкновений 338
- Канонический ансамбль, см. Ансамбль  
 Каноническое распределение, см. Распределения функция  
 Квазичастица 105, 268, 344, 423, 434  
 Квазиэргодическая гипотеза 33  
 Квазиэргодичность 39  
 Квантование вторичное 151, 384  
 Кинетическая теория 11, 26  
 Кинетическое уравнение, см. Больцмана уравнение и Основное кинетическое уравнение  
 Кирквуда — Боргса уравнение 184  
 Кирхгофа закон 80  
 Клаузиуса вириала теорема 26, 168  
 Клаузиуса — Моссотти формула 148  
 Кольцевое приближение 139, 297  
 Конволюционное приближение 179  
 Конденсация 93, 96, 115, 140, см. также Бозе — Эйнштейна конденсация  
 Кооперативные явления 269  
 Корреляций энергия 306, 394  
 Корреляционная функция 160, 256  
 — — временная 374, 377  
 — — плотность — плотность 173, 210  
 — — пространственно-временная 208  
 — — спиновая 235  
 Коши — Шварца неравенство 156  
 Крамерса — Кронига соотношения 199, 365  
 Критическая опалесценция 171  
 — — расходимость 261—263, 275, 277  
 — — точна 144, 258, 277, 431, 434  
 Критические показатели 260—263  
 Критический провал 277  
 Критическое замедление 277  
 Кумулянтное разложение, см. Теорема о кумулянтах
- Ланжевена уравнение 163, 196, 199, 206  
 Лемана представление 419  
 Леннарда-Джонса потенциал 121, 180  
 Лиувилля оператор 200, 361  
 — — теорема 26, 30, 34  
 — — уравнение 30, 157, 159, 166, 200, 361  
 Лоренца группа 406  
 Лопшицта число 20
- Магнетон 254, 344  
 Максвелла — Больцмана распределение 15, 20, 196  
 Максвелла правило равных площадей 259  
 Маркова метод 187, 189  
 Марковская петля 211  
 Марковский процесс 211  
 Матрица плотности 279  
 Мейснера — Оксенфельда эффект 431  
 Мёллера оператор 309  
 Метрическая неразложимость 34, 35  
 Микроканонический ансамбль, см. Ансамбль  
 Микроканоническое распределение, см. Распределения функция  
 Множитель больцмановский 60, 287



- Найквиста соотношение 382  
 Намагниченность спонтанная 234, 236, 240  
 Напряженный тензор 161, 164, 371  
 Натяжение поверхностное 169  
 Нееля температура 264  
 Необратимость 48, 52, 201, 202, 212, 360, 366, 378  
 Необратимые процессы 21, см. также Переноса процессы  
 Нернста формула 218  
 Нормальный процесс 354  
 Нулевые колебания, см. Энергия
- Обменная энергия 306, 393  
 Обратимость динамическая 25  
 Огрубления процедура 45  
 Озеена формула 193  
 Онсагера соотношение 366  
 Опалесценция, см. Критическая опалесценция  
 Орнштейна — Цернике уравнение 178  
 Ортогональная группа, см. Группа  
 Осмотическое давление 153  
 Основное кинетическое уравнение 51, 53, 378  
 Осциллятор ангармонический одномерный 78  
 — гармонический 81, 84, 286, 403  
 Отклика функция, см. Реакции функция  
 Охлаждение с помощью  $He^3$  267
- Пайерлса неравенство 152  
 Парастатистика 114, 405  
 Паули уравнение 51, 378  
 Переброса процесс 354  
 Переноса процессы 21—24, 107—110, 277, 338, 343, 360  
 Пересечение в двумерной решетке 229  
 Перехода вероятность 51, 191, 211, 339, 349, 352, 356, 380  
 Перкуса — Иеика приближение 179  
 Плавления ДНК 222  
 Плазма 165, 401  
 Плазменный параметр 321  
 Планка закон 82  
 Плотность состояний 92  
 — спектральная 86, 205, 246, 345  
 Подвижность 198  
 Поляризация 395  
 Поляризуемость 146  
 Поляризующийся газ 144  
 Полярон 395  
 Потенциал Леннарда-Джонса 121, 180  
 — средней силы 181  
 — термодинамический 69, 151, 409  
 — химический 70, 267  
 Правило  $f$ -сумм 399, 400  
 Представление взаимодействия 416, 419  
 — Лемана 419  
 Проводимость 78, 277, 352, 369, 375, 427  
 Пропагатор 279, 288, 311  
 — собственные значения 300, 301  
 Псевдопотенциал 209, 329  
 Пуанкаре теорема о возврате 25  
 Пуассона — Больцмана уравнение 155  
 Пфаффиа 230
- Разложение виртуальное 131, 174  
 — групповое 119, 128, 142, 152, 174, 213, 241, 294, 311, 313, 377  
 — по числу узловых точек 176  
 Распределения функция 29, 42, 157, 166, 173, 311  
 — — вигнеровская 282
- Распределения функция в фазовом пространстве 29, 282  
 — — Дебая — Хюккеля 140, 321  
 — — каноническая 42, 367  
 — — микроканоническая 28  
 — — огрубленная 46  
 — — одночастичная 159, 166, 378  
 — — шарная 164, 167, 200, 208, 312, 313, 319  
 — — — для газа твердых сфер 329, 333  
 — — — идеального квантового 276, 315, 332, 335  
 — — — классического электронного 321, 337  
 — — — Фермионов 336  
 — — по скоростям 12, 282  
 — — приведенная 49, 158, 161, 167  
 — — радиальная 164, 170  
 — — сглаженная по времени 203  
 — — точная 46, 48  
 — — трехчастичная 316  
 Рассеяние нейтронов 99, 173, 190, 207, 249, 267  
 — релеевское 117, 350  
 — рентгеновских лучей 167, 169, 180  
 — ротон-ротонное 351  
 — фонон-ротонное 351  
 — фонон-фононное 348  
 Раствор 154, 267  
 — жидкий 152, 265, 267  
 — идеальный 155  
 Расходимость критическая, см. Критическая расходимость  
 — логарифмическая 234, 261, 357  
 Реакции функция 199, 362, 425  
 — — диссипативная часть 364  
 — — свойства симметрии 366  
 Релаксация время 350, 353, 357, 360  
 Релятивистский газ 116  
 Решетка дуальная 225  
 — Изинга 219  
 Решетки дефекты 76, 253  
 — динамика 83  
 — колебания 83, 245, 388  
 — спектр частот 245  
 Решеточный газ 238, 255, 269  
 Ридберга единица 306, 384  
 Рождения оператор 358  
 Ротон 99, 348
- Самодуальность 225  
 Сверхпроводимость 430  
 Сверхтекучесть 268, 331  
 Свободная энергия Гельмгольца 44, 45, 62, 64, 71, 100, 117  
 — — Гиббса 44, 69  
 — — неравенства 151  
 — — статистическое определение 43  
 Свободного пробега длина 20  
 — — средняя 20, 108, 109  
 Сечение рассеяния 13, 209, 338, 343, 351, 353  
 Сжимаемость изотермическая 173, 262, 274, 276  
 Скорости градиент 193, 371  
 Скорость наиболее вероятная 18  
 — среднеквадратичная 18  
 — средняя 17, 108, 158  
 Случайная переменная 204  
 Случайное блуждание, см. Блуждание  
 Смесь бипарная 152, 265  
 — гелия-3 с гелием-4 267  
 — идеальных газов 72, 131, 154  
 — полимерная 154  
 — ргулярная 154  
 Соответственных состояний закон 88, 122, 259

- Состояние смешанное 280  
 — чистое 280  
 Состояний плотность 92  
 — число 82, 91, 92, 110  
 Состояния уравнение Бернулли 93  
 — Ван-дер-Ваальса 121  
 — — виртуальное 168  
 — — идеального газа 16  
 — — квантового газа 83, 92, 93, 95, 102, 103  
 — — неидеального газа 120, 128, 131, 132, 293, 335  
 Спаривание 412  
 Спектральная плотность 205, 345  
 Спектральное уширение, см. Уширение линии  
 Спектр белый 207  
 — решетчатый 245  
 — фононный 98, 328, 348, 389  
 Спин и статистика 403  
 Спиновые волны 254  
 — корреляции, см. Корреляционная функция  
 Спираль — клубок переход, см. Фазовый переход  
 Сплав 272, 277  
 Среднее по ансамблю 33, 35, 62, 65  
 — — времени 32, 33, 37, 65  
 Статистическая сумма 60, 61, 84, 90, 117, 119, 212, 220, 283, 287  
 — — большая 67, 68, 90, 128, 129, 147, 152, 168, 239, 295, 300, 415, 418  
 Стефана — Больцмана закон 83  
 Стирлинга формула 58, 115  
 Стокса трение 163, 194  
 Столкновение обратное 13  
 Столкновений интеграл 338  
 — цилиндр 12, 13  
 Столкновительный член 159  
 Сумма по состояниям 60  
 Суперпозиционное приближение 182  
 Сферическая модель 252
- Твердые сферы газ 183, 222  
 — — — Бозе 328  
 — — — Ферми 332  
 Теорема о кумулянтах 138; см. также Тилля семиинварианты  
 Н-теорема 14, 39—41, 47, 51, 53  
 — Больцмана 14, 25, 40  
 — Гиббса 40  
 Теплоемкость удельная 23, 63, 84, 100, 103, 106, 184, 234, 250, 255, 261, 264, 265, 308, 394  
 — — многоатомных газов 24  
 — — решетки Изинга 234  
 — — твердых тел 83, 250  
 — — ферми-жидкости 105  
 — — электронная 103, 104, 105, 109, 308  
 Теплопроводности коэффициент 23, 109, 277, 340, 345, 346, 352, 355  
 Термодинамики закон второй 44, 62  
 — — первый 44  
 Термодинамический потенциал 69, 151, 409  
 — предел 142, 380  
 Тилля семиинварианты 129, 137, 150, 213  
 Томаса — Ферми константа экранирования 326, 327, 397  
 Тонкса уравнение 222  
 Торон 293  
 Трения коэффициент 163, 196, 200, 371
- Узловая точка 176  
 Улинга — Уленбека уравнение 338  
 Уничтожения оператор 385
- Упругость резины 73, 189  
 Уширение линии доплеровское 19  
 — — за счет давления 19
- Фазовая точка 29, 36  
 Фазовое пространство 29, 47  
 — — инвариантная часть 33  
 — — распределение в нем 29, 282  
 Фазовый объем 65  
 — переход второго рода 258, 431  
 — — первого рода 143, 258, 431  
 — — порядок — беспорядок 266, 269  
 — — спираль — клубок 222  
 — — третьего рода 96  
 Ферми-газ 89, 100, 108, 332, 343  
 Ферми — Дирака распределение 91, 106, 304, 325, 344, 352, 356, 418  
 — — статистика 89, 114, 290, 339, 403  
 Ферми-жидкость 100, 105, 344  
 Ферми импульс 101, 304, 435  
 — сфера 101  
 — функция 342  
 — энергия 306  
 Фермион 89, 91, 284, 304, 319, 325, 344, 417, 424, 426  
 — заряженный 325  
 Ферримагнетизм 219  
 Ферромагнетизм 219, 220, 254, 263, 271  
 Флуктуации 72, 73, 154  
 — — плотности 171, 173, 273, 402, 427  
 — — спиновые 344  
 Флуктуирующая сила 196, 202, 204  
 Фоккера — Планка уравнение 203, 211  
 Фононные возбуждения 331, 335, 348, 392  
 Фононный спектр 98, 328, 348, 389  
 Форм-фактор динамический 399  
 — — статический 400  
 Френкеля дефекты 77  
 Фугативность 70
- Хаос молекулярный 12, 379  
 Химический потенциал 70, 267  
 — — растворителя 154
- Цепочечные диаграммы 177, 318, 319
- Чемена — Колмогорова уравнение 211  
 Черное излучение, см. Излучение абсолютно черного тела  
 Числа частиц оператор 385  
 Число состояний, см. Состояний число  
 Чистое состояние 280
- Шоттки дефекты 77
- Эйнштейна модель 84  
 — соотношение 198, 371  
 — формула для вязкости 194, 196  
 — функция 84, 85  
 — характеристическая температура 84  
 Экстенсивные переменные 65  
 Электронная теплоемкость 103  
 — — удельная 104  
 Электронный газ 139, 320, 392  
 Электрон-фононное взаимодействие, см. Взаимодействие  
 Энергетическая цель 434  
 Энергии плотность 83  
 — — спектральная 82