

Вставляя сюда  $\bar{c}^2 = \frac{3RT}{M}$  и  $p = \frac{RT}{M} \rho$ , находим:

$$\delta Q = \frac{3}{2} k_1 \frac{R}{M} dT - \frac{RT}{M} k_1 \frac{d\rho}{\rho} \quad \text{и} \quad dS = \frac{\delta Q}{T} = k_1 \frac{R}{M} \left( \frac{3}{2} \frac{dT}{T} - \frac{d\rho}{\rho} \right).$$

Отсюда:

$$S = k_1 \frac{R}{M} \ln T^{\frac{3}{2}} \rho^{-1} + \text{const.} \quad (247)$$

Вычислим теперь величину энтропии для единицы объема газа. Тогда  $k_1 = \rho = m\nu$ , и формула (247) принимает вид:

$$S = \nu \frac{R}{N} \ln T^{\frac{3}{2}} \rho^{-1} + \text{const.}$$

или

$$S = k\nu \ln T^{\frac{3}{2}} \rho^{-1} + \text{const.}$$

Сравнивая полученное нами выражение с формулами (245) и (246), мы находим:

$$S = -kH + \text{const.}$$

или

$$S = k \ln \Theta_a + \text{const.} \quad (248)$$

т. е. энтропия одноатомного газа пропорциональна логарифму вероятности, а множитель пропорциональности  $k = \frac{R}{N}$  есть постоянная Больцмана.

Таким образом, принцип возрастания энтропии с этой точки зрения показывает, что наша система переходит от состояний менее вероятных к состояниям более вероятным. Правда, мы это доказали только для случая одноатомного газа. Однако дальнейшие обобщения уже не представляют собой труда.

Если мы на основе доказанной нами связи энтропии одноатомного газа с вероятностью его состояния будем исходить из того, что энтропия какой-либо системы является функцией вероятности состояния этой системы, то на основе общих свойств энтропии и вероятности легко пайти вид функциональной зависимости:

$$S = f(w),$$

где  $S$  — энтропия и  $w$  — вероятность.

В самом деле, пусть данная система разделена на две части. Тогда энтропия всей системы будет равна, как это известно из основ термодинамики, сумме энтропий ее составных частей, т. е.  $S = S_1 + S_2$ . Но, с другой стороны, обозначая вероятности состояний составных частей через  $w_1$  и

$w_2$ , мы для вероятности состояния всей системы должны получить  $w = w_1 w_2$  (как вероятности сложного события, состоящего из одновременного осуществления двух событий, вероятности которых  $w_1$  и  $w_2$ ). Из сказанного имеем:)

$$f(w_1) + f(w_2) = f(w_1 w_2).$$

Дифференцируя полученное равенство один раз по  $w_1$  и другой раз по  $w_2$ , мы находим следующие два равенства:)

$$f'(w_1) = f'(w_1 w_2) w_2 \quad \text{и} \quad f'(w_2) = f'(w_1 w_2) w_1;$$

откуда, умножая первое из полученных уравнений на  $w_1$ , а второе на  $w_2$  и сравнивая их, имеем:

$$w_1 f'(w_1) = w_2 f'(w_2). \quad (249)$$

Далее, так как  $w_1$  и  $w_2$  независимы друг от друга и так как разделение нашей системы на ее составные части вполне произвольно и система наша может состоять из каких угодно тел, мы в общем случае имеем:

$$w f'(w) = k, \quad (250)$$

где  $k$  — универсальная постоянная. Так как  $f'(w) = \frac{dS}{dw}$ , то на основании формулы (250) следует:

$$S = k \ln w + c. \quad (251)$$

Так как  $k$  — постоянная универсальная, то достаточно найти ее для какого-либо частного случая, а это мы ведь и сделали для случая одноатомного газа; и мы видели в выражении (248), что эта постоянная равна постоянной Больцмана. Таким образом, второй принцип термодинамики с этой точки зрения является выводом из молекулярной статистики; второй принцип показывает нам то, что должно быть в подавляющем большинстве случаев, но не безусловно всегда.

Таким образом, явления, которые ведут к уменьшению вероятности и стало быть к уменьшению энтропии (при не обратимом адиабатном процессе), не являются абсолютно невозможными, а всегда только очень мало вероятными.

Вывод этот имеет огромное философское значение и в корне подрывает так называемую теорию тепловой смерти вселенной. К этому вопросу мы еще вернемся в связи с изложением теории необратимых явлений М. Смолуховского.

## ЗАДАЧИ ПО ВНУТРЕННЕМУ ТРЕНИЮ И ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ, ПО БОЛЬЦМАНУ

### § 20. Метод Больцмана

Мы видели в § 17, что максвелловское распределение скоростей при сделанных нами предположениях является наиболее вероятным распределением скоростей. В настоящей главе мы покажем, что приведенный там метод доказательства может быть обобщен, и тогда его нетрудно использовать для нахождения частных решений основного уравнения кинетической теории.

Для того чтобы путь, по которому мы пойдём, был более ясен, преобразуем выражения (222), (224) и (225), полагая, что  $a_i = Nf d\omega$ , где  $N$ ,  $f$  и  $d\omega$  имеют те же значения, что и в главе, посвященной основному уравнению (глава третья). Выражение (222) принимает тогда вид:

$$NK_\alpha = \sum Nf d\omega \left( \ln Nf + \ln \frac{8l^3}{N} \right).$$

Далее, так как  $d\omega$  принимается за бесконечно малую величину, мы знак суммы можем заменить интегралом, а тогда  $NK_\alpha$  принимает вид  $H$ -функции Больцмана:

$$NK_\alpha = \int_{\omega} Nf d\omega \ln(Nf) + \text{const}, \quad (252)$$

где интеграл распространен на область, содержащую  $N$  молекул.

Это же выражение можно преобразовать, сохранив под знаком интеграла только функцию  $f$ . В самом деле, выражение (252) можно представить в таком виде:

$$H = N \int_{\omega} f \ln f d\omega + N \int_{\omega} f \ln N d\omega + \text{const},$$

или

$$H = N \int_{\omega} f \ln f d\omega + \text{const}, \quad (253)$$

где константа имеет иное значение и, кроме того,  $\int_{\omega} f \ln f d\omega$  умножается на постоянную  $N$ . Так как нам от величины всегда придется брать вариацию и приравнять ее к нулю, то указанные изменения постоянных никакой роли играть не будут.

Условия  $\sum a_i = N$  и  $\sum \varepsilon_i a_i = \varepsilon$  принимают вид:

$$N = \int_{\omega} Nf d\omega \quad \text{или} \quad \int_{\omega} f d\omega = 1 \quad (254)$$

и

$$\int_{\omega} \varepsilon_i Nf d\omega = \varepsilon, \quad (255)$$

где

$$\varepsilon_i = \frac{m}{2} (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2).$$

Таким образом, рассмотренный в § 17 способ нахождения наиболее вероятного распределения скоростей при новых обозначениях приводится к следующей схеме: функция  $f$  получается у нас, когда мы приравняем к нулю вариацию функции  $H$  при наличии двух дополнительных условий, а именно: обращения в нуль вариаций (254) и (255). Итак мы имеем:

$$\delta H = \int_{\omega} (\ln f + 1) \delta f d\omega = 0, \quad (256)$$

$$\int_{\omega} \delta f d\omega = 0, \quad (257)$$

$$\int_{\omega} \varepsilon_i \delta f d\omega = 0. \quad (258)$$

Умножая выражение (257) на неопределенную постоянную  $k_1$  и выражение (258) на  $k_2$ , складываем эти два произведения с выражением (256) и находим:

$$\int_{\omega} (\ln f + 1 + k_1 + k_2 \varepsilon_i) \delta f d\omega = 0. \quad (259)$$

При произвольном значении  $\delta f$  равенство (259) может быть удовлетворено только при условии, что

$$\ln f + 1 + k_1 + k_2 \varepsilon_i = 0.$$

Полагая  $1 + k_1 = -\lg A$  и  $k_2 = 2h$  и вставляя значение  $\varepsilon_i$ , мы находим:

$$\ln f = \ln A - hm (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2), \quad \text{или} \quad f = A l^{-hm(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)},$$

т. е. закон Максвелла.

## § 21. Задачи о внутреннем трении и о теплопроводности, решенные методом Больцмана

Этот прием, который мы только что рассмотрели, можно найти в одной из работ Больцмана, относящихся к 1872 году. Но мы нигде не находим указаний на использование им этого приема для нахождения распределений, отличных от максвелловского. Распределения скоростей для случаев наличия внутреннего трения и теплопроводности приведены в упомянутой работе Больцмана без доказательства, и потому неизвестно, каким образом нашел Больцман эти решения.

В 1919 году П. З. Эпштейн успешно применил этот прием

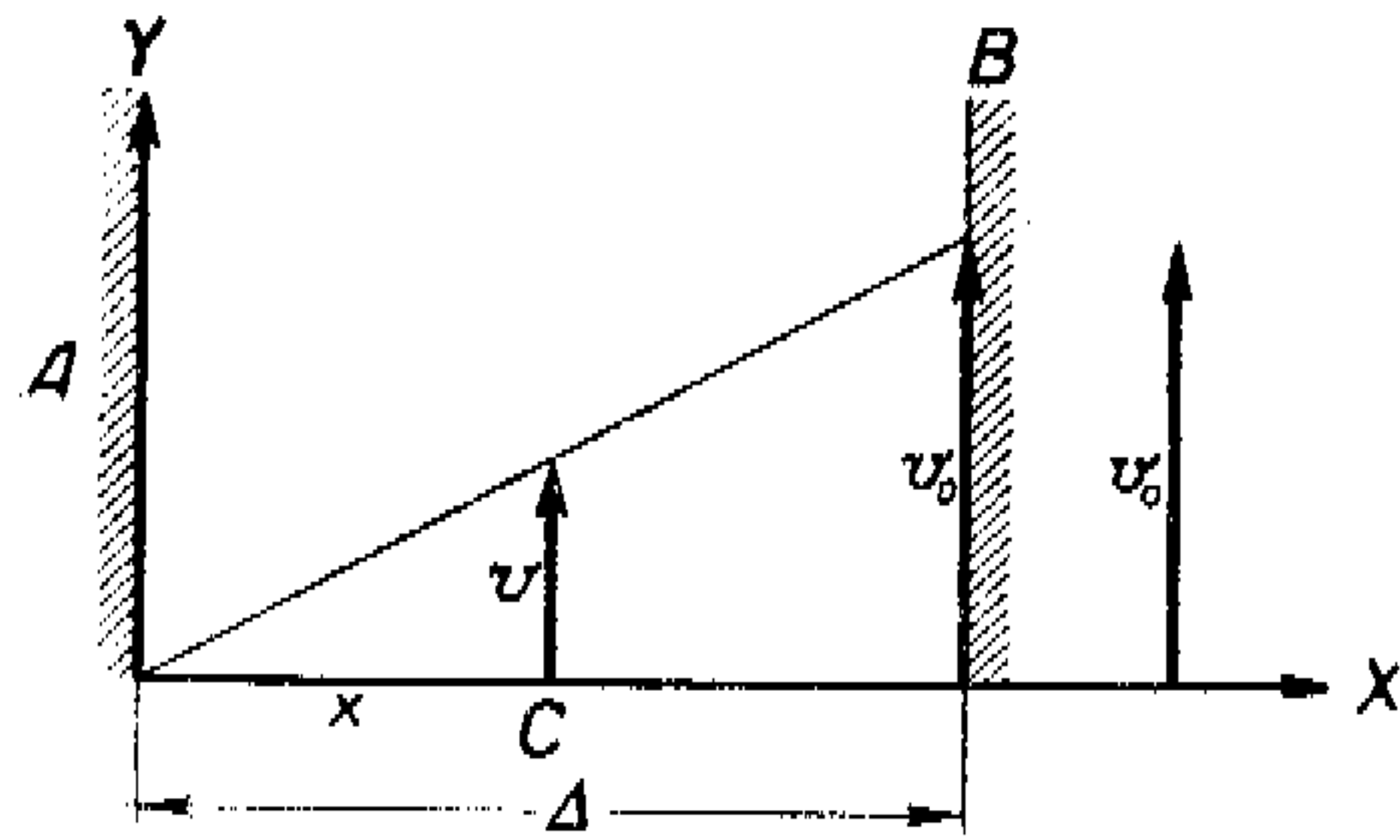


Рис. 37.

для решения одной из задач в области электрического разряда в газах: потом он использовал этот прием для нахождения функции распределения скоростей в газе, в котором движется твердый или жидкий шар, и таким образом нашел поправку на скольжение к закону Стокса. Наконец,

в 1922 году Э. Эйнштейн использовал этот прием для нахождения функции распределения скоростей в задаче о радиометре.

Покажем сейчас, как можно указанным в § 20 приемом найти функции распределения скоростей, приведенные без доказательств<sup>1</sup> Больцманом в его работе 1872 года.

А. Задача о внутреннем трении. Пусть мы имеем газ, заключенный между неподвижной твердой стенкой А и стенкой В, движущейся со скоростью  $v_0$  (рис. 37). Тогда в газе установится линейное распределение видимой скорости, или скорости стройного движения:

$$\frac{v}{x} = \frac{v_0}{\Delta} \text{ или } v = \frac{v_0}{\Delta} x. \quad (260)$$

Вместе с тем, в газе будет установившийся поток количества движения:

$$-\mu \frac{\partial v}{\partial x} = -\mu \frac{v_0}{\Delta}. \quad (261)$$

<sup>1</sup> Эти решения были доложены автором настоящей книги на общем коллоквиуме Физического института МГУ.

Таким образом, в данном случае средняя скорость молекулярного движения в направлении оси  $Y$  будет не 0, а  $v = \frac{v_0}{\Delta} x$ , которая сама является линейной функцией  $x$ . Таким образом, к условиям (257) и (258) прибавляется условие:

$$\int_{\omega} n f d\omega = v = \frac{v_0}{\Delta} x. \quad (262)$$

Уравнение (261) дает нам четвертое условие, именно поток количества движения равен:

$$\int_{\omega} p \xi \eta f d\omega = -\mu \frac{v_0}{\Delta} = -\mu \frac{\partial v}{\partial x}. \quad (263)$$

Варьируя выражения (262) и (263), мы получаем:

$$\int \eta \delta f d\omega \quad (264)$$

и

$$\int \eta \xi \delta f d\omega = 0. \quad (265)$$

Таким образом, прибавляя к  $\delta H$  выражения (257) и (258), умноженные на  $k_1$  и  $k_2 = 2h$ , а также выражения (262) и (265), умноженные на постоянные  $b$  и  $g$ , мы получаем:

$$1 + \ln f + k_1 + 2h\varepsilon_i + b\eta + g\eta\xi = 0.$$

Отсюда:

$$f = A e^{-hm(\xi^2 + \eta^2 + \varepsilon_i^2)} e^{-b\eta - g\eta\xi}. \quad (266)$$

Если  $b$  и  $g$  малы по сравнению с единицей, а мы покажем дальше, что это именно так и есть, то можно в формуле (266) вторую показательную функцию разложить в ряд, ограничиваясь первыми степенями  $b$  и  $g$ . Тогда выражение (266) принимает вид:

$$f = A e^{-hm(\xi^2 + \eta^2 + \varepsilon_i^2)} (1 - b\eta - g\eta\xi). \quad (267)$$

Подставим теперь найденные нами выражения для функции  $f$  в условие (254). Члены, содержащие  $b$  и  $g$ , обратятся в нуль ввиду того, что в них войдут нечетные степени  $\eta$  и  $\eta\xi$ . При интегрировании в пределах  $\pm\infty$  получаем нуль. Результат интегрирования дает:  $A = \sqrt{\frac{h^3 m^3}{\pi^3}}$ , т. е. мы получаем прежнее значение для величины  $A$ .

Вставим теперь выражение (267) в условие (262). Сейчас же замечаем, что только член, содержащий  $b$ , дает отличный от нуля результат, так как остальные члены будут содержать



под интегралом нечетные значения  $\eta$  и  $\eta^2\xi$ . Таким образом, у нас остается:

$$v = \frac{v_0}{\Delta} x = - \sqrt{\frac{h^3 m^3}{\pi^3}} b \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-hm(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} \eta^2 d\xi d\eta d\zeta =$$

$$= - \sqrt{\frac{h^3 m^3}{\pi^3}} b \frac{\pi}{hm} \frac{1}{2} \frac{\sqrt{\pi}}{\frac{3}{2}} = - \frac{b}{2hm}.$$

Так как  $\frac{3}{2hm} = \frac{1}{c^2}$ , то  $2hm = \frac{3}{c^2}$ , откуда  $b = -\frac{3v}{c^2}$ .

Принимая во внимание, что  $\sqrt{\frac{3}{c^2}}$  для большинства газов порядка полукилометра в секунду, то при скоростях видимого движения порядка нескольких метров в секунду величина  $b \ll 1$ ; таким образом доказана законность разложения в ряд  $e^{-b\eta}$ , основанная на предположении, что  $b \ll 1$ .

Вычислим теперь значение постоянной  $g$ . Для этого подставляем значение  $f$  по формуле (267) в условие (263). В результате получаем:

$$-\mu \frac{\partial v}{\partial x} = -\rho \sqrt{\frac{h^3 m^3}{\pi^3}} g \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-hm(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} \xi^2 \eta^2 d\xi d\eta d\zeta =$$

$$= -\rho \sqrt{\frac{h^3 m^3}{\pi^3}} \sqrt{\frac{\pi}{hm}} \frac{\pi}{4(hm)^3} g = -\frac{\rho g}{4h^2 m^2},$$

откуда:

$$g = -\mu \frac{\partial v}{\partial x} \frac{4h^2 m^2}{\rho}. \quad (268)$$

Подставляя найденные нами выражения для  $A$  и  $g$  в формулу (267), получаем:

$$f = \sqrt{\frac{h^3 m^3}{\pi^3}} e^{-hm(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} \left( 1 + 2hm \frac{v_0}{\Delta} x \eta - \mu \frac{\partial v}{\partial x} \frac{4h^2 m^2}{\rho} \xi \eta \right). \quad (269)$$

Таким образом мы получим функцию распределения скоростей для случая, когда газ пересекается потоком количества движения, т. е. когда молекулярное движение сочетается с определенным стройным движением газа как целого.

Можно показать, как это делает Больцман, что  $f$ , заданное выражением (267), удовлетворяет основному уравнению (§ 11) при условии, что можно пренебречь высшими степенями  $b$  и  $g$ , а также их произведением, что, как мы видели, оправдывается. Результат подстановки в основное уравнение

даст нам выражение коэффициента  $\mu$  через величину  $hm$ ; для этого надо произвести вычисление по формуле:

$$\mu = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \rho \xi \eta f d\omega}{\frac{\partial v}{\partial x}}.$$

Вся трудность этого вычисления сводится к нахождению члена основного уравнения, содержащего интеграл и выражающего изменение числа молекул в результате столкновений, причем величина этого интеграла зависит от характера взаимодействий: мы получаем различные результаты в зависимости от того, примем ли мы взаимодействие молекул при столкновении, происходящем по типу упругого удара двух шаров или согласно какому-либо другому закону. Изложенный нами способ нахождения функции распределения этого нам дать не может по той причине, что коэффициент трения вводится нами как эмпирическая постоянная в уравнение (263).

В. Задача о теплопроводности. Рассмотрим случай передачи тепла между двумя параллельными пластинками, из которых одна поддерживается при температуре  $T_1$ , большей, чем температура  $T_2$  второй пластинки. Мы предположим, что разница температур  $T_1 - T_2$  — небольшая и потому тепловая энергия, рассчитанная на  $1 \text{ см}^3$ , хотя и будет функцией  $x$  (расстояние между пластинками пусть будет по-прежнему  $\Delta$ ):

$$\frac{m}{2} \int_{\omega} (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) v f d\omega = E_0 (1 + \alpha x), \quad (270)$$

но при условии, что  $\alpha$  есть величина малая по сравнению с единицей.

Уравнение (270) заменяет уравнение (255) в задаче о внутреннем трении. Прежде всего условия (256) и (257):

$$\delta H = \int_{\omega} (\ln f + 1) \delta f d\omega = 0 \quad \text{и} \quad \int_{\omega} \delta f d\omega = 0$$

сохраняются. В условии (258)  $\int_{\omega} \epsilon \delta f d\omega = 0$ , значение  $\epsilon$  определяется формулой (270):

Далее в качестве специфических условий для данной задачи имеем следующие. Прежде всего при установившемся состоянии тепловой поток не сопровождается течением газа в направлении потока, поэтому

$$\int_{\omega} \xi f d\omega = 0 \quad (271)$$

и, наконец, для потока тепла имеем уравнение:

$$\frac{m}{2} \int v \xi (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) f d\omega = -K \frac{\partial T}{\partial x}, \quad (272)$$

где  $K$  — коэффициент теплопроводности.

Решение будет вполне аналогичным задаче, уже нами рассмотренной. Только ввиду того, что энергия, рассчитанная на  $1 \text{ см}^3$ , а следовательно, и температура в данном случае будут функциями  $x$ , мы уравнение (258) умножим на  $(2hm + 2\beta')$ , где  $\beta'$  мало по сравнению с единицей. Умножая далее вариации выражений (271) и (272) соответственно на  $\gamma$  и  $\delta$ , мы получаем по аналогии с прежним решением:

$$\ln f + (1 + k) + hm (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) + \beta' (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) + \gamma \xi + \delta \xi (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) = 0.$$

Откуда, полагая  $\beta'$ ,  $\gamma$  и  $\delta$  малыми по сравнению с единицей, находим:

$$f = A e^{-hm(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} [1 - \beta' (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) - \gamma \xi - \delta \xi (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)]. \quad (273)$$

Необходимо отметить, что в данном случае постоянная  $A$  не сохраняет своего прежнего значения. Это объясняется тем, что после подстановки в формулу  $\int f d\omega = 1$  найденного значения  $f$  и выполнения интегрирования у нас остается член с  $\beta'$ . Поэтому результат подстановки будет иметь вид:

$$1 = A \frac{\pi^{\frac{3}{2}}}{(hm)^2} \left(1 - \frac{3}{2hm} \beta'\right).$$

Ввиду того, что  $\beta' \ll 1$ , получаем:

$$A = \sqrt{\frac{h^3 m^3}{\pi^3}} \frac{1}{1 - \frac{3}{2hm} \beta'} \cong \sqrt{\frac{h^3 m^3}{\pi^3}} \left(1 + \frac{3}{2hm} \beta'\right). \quad (274)$$

Далее дифференцируя выражение

$$\int \int \int e^{-hm(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) d\xi d\eta d\zeta = \frac{3}{2} \pi^{\frac{3}{2}} (hm)^{-\frac{5}{2}}$$

по параметру  $(hm)$ , мы получим:

$$\int \int \int e^{-hm(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)^2 d\xi d\eta d\zeta = \frac{15}{4} \pi^{\frac{3}{2}} (hm)^{-\frac{7}{2}}.$$

Эти выражения нам необходимы для вычисления формулы (270). Подставляем найденные величины в формулу (270), помня, что  $\beta'$  — величина малая по сравнению с единицей. После сокращений находим:

$$E_0 + E_0 \alpha x = \frac{3}{4hm} \rho \left(1 - \frac{\beta'}{hm}\right). \quad (275)$$

Отсюда:  $E_0 = \frac{3\rho}{4hm}$ , так как  $\frac{3}{2hm} = \bar{c}^2$ . Следовательно,  $E_0 = \frac{1}{2} \rho \bar{c}^2$  и  $\frac{\beta'}{2hm} = -\alpha x$ . Таким образом получаем выражение для  $\beta'$ :

$$\beta' = -2hm\alpha x. \quad (276)$$

Для вычисления формулы (271) предварительно находим:

$$\int \int \int \xi^2 e^{-hm(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} d\xi d\eta d\zeta = \frac{1}{2} \pi^{\frac{3}{2}} (hm)^{-\frac{5}{2}}.$$

Далее дифференцируем это выражение по  $hm$ , что дает формулу:

$$\int \int \int \xi^2 (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) e^{-hm(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} d\xi d\eta d\zeta = \frac{5}{4} \pi^{\frac{3}{2}} (hm)^{-\frac{7}{2}}.$$

Вставляя найденные величины в выражение (271) и приравнявая его нулю, находим:

$$\gamma + \frac{5\delta}{2hm} = 0;$$

отсюда:

$$\gamma = -\frac{5}{2hm} \delta. \quad (277)$$

Наконец, вычисляем выражение (272) с помощью найденных нами интегралов. Это вычисление, как нетрудно убедиться, приводит к уравнению:

$$\frac{5}{4} \left(1 + \frac{3\beta'}{2hm}\right) \frac{1}{h^2 m^2} \left(\gamma + \frac{7}{2} \delta \frac{1}{hm}\right) = K \frac{\partial T}{\partial x},$$

откуда, принимая во внимание, что  $\beta$ ,  $\gamma$  и  $\delta$  малы по сравнению с единицей, а также принимая во внимание формулу (277), находим:

$$\frac{5}{4h^3 m^3} \delta = K \frac{\partial T}{\partial x}. \quad (278)$$

Таким образом мы можем определить все коэффициенты, входящие в полученное нами распределение скоростей. К коэффициенту  $K$  применимо сказанное нами в конце п. А § 21.

С. Рассмотрим еще задачу, решенную П. З. Эпштейном в 1919 году; задача эта касается разряда в газах. Рассмотрим газовый слой толщиной  $D$  между бесконечными параллельными металлическими пластинами (рис. 38). Так как задача сводится к одномерной, то рассмотрим слой толщиной  $D$  с сечением  $S$  в  $1 \text{ см}^2$ .

Берем для данного случая функцию

$$H = \int \int f \ln f d\theta d\omega; \quad (279)$$

функция  $f$  удовлетворяет условию:

$$\int \int N f d\theta d\omega = 1. \quad (280)$$

Рассмотрим энергию летящих заряженных частиц

$$U = \int \int \left( eV + \frac{mv^2}{2} \right) f d\theta d\omega. \quad (281)$$

Энергия состоит из кинетической энергии, сложенной с энергией, обусловленной полем (разность потенциалов  $V$ ), действующим на заряженные частицы. Далее подсчитаем силу тока:

$$i_0 = eN \int \xi f d\omega,$$

откуда:

$$\int \frac{i_0}{eN} d\theta = \int \int \xi f d\omega d\theta = \frac{i_0 D}{eN} = i.$$

Итак:

$$i = \int \int \xi f d\theta d\omega. \quad (282)$$

Пишем теперь условие для функции  $f$  с дополнительными условиями, как это мы делали в предыдущих задачах:

$$\ln f + 1 + \lambda + 2h \left( eV + \frac{mv^2}{2} \right) + v\xi = 0;$$

откуда:

$$f = e^{-(1+\lambda)} e^{-\frac{1}{kT} \left( eV + \frac{mv^2}{2} \right) - v\xi}$$

Вставляя найденное выражение в  $\int \int f d\theta d\omega = 1$ , находим:

$$e^{-(1+\lambda)} \int \int \int e^{-\frac{m}{2kT} (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) - v\xi} d\xi d\eta d\zeta \int e^{-\frac{eV}{kT}} dx = 1.$$

Вводим обозначение  $\int_{x_1}^{x_2} e^{-\frac{eV}{kT}} dx = b$ ; тогда

$$e^{-(1+\lambda)} \frac{\pi}{m} 2kTb \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{m}{2kT} \xi^2 - v\xi} d\xi = 1.$$

Для вычисления остающегося интеграла вводим обозначение  $\frac{m}{2kT} = \alpha$ ; интеграл принимает вид  $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha\xi^2 - v\xi} d\xi$ . Полагая  $\xi = u + \gamma$  и  $\xi^2 = u^2 + 2u\gamma + \gamma^2$ , что дает

$$\alpha u^2 + 2\alpha u\gamma + \alpha\gamma^2 + v u + v\gamma.$$

Подбираем  $\gamma$  так, чтобы множитель при  $u$  обратился в нуль:  $\gamma = -\frac{v}{2\alpha}$ ; получаем:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha\xi^2 - v\xi} d\xi = e^{\frac{v^2}{2m} kT} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha u^2} du = e^{\frac{v^2}{2m} kT} \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{\alpha}} = e^{\frac{v^2}{2m} kT} \sqrt{\frac{2\pi kT}{m}}.$$

Итак:

$$e^{-(1+\lambda)} \left( \frac{2\pi kT}{m} \right)^{\frac{3}{2}} b e^{\frac{v^2}{2m} kT} = 1. \quad (283)$$

Составляем теперь величину тока:

$$i = b e^{-(1+\lambda)} \left( \frac{2\pi kT}{m} \right)^{\frac{3}{2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \xi e^{-\alpha\xi^2 - v\xi} d\xi.$$

Делаем ту же подстановку  $\xi = u + \gamma$  и получаем:

$$i = -b e^{-(1+\lambda)} e^{\frac{v^2}{2m} kT} \frac{v}{m} kT \left( \frac{2\pi kT}{m} \right)^{\frac{3}{2}}. \quad (284)$$

Из (283) и (284) имеем:  $i = -\frac{vkT}{m}$ , или  $v = -\frac{ml}{kT}$ . Из (283) находим:

$$e^{-(1+\lambda)} = \frac{1}{b} e^{-\frac{kT}{2m} v^2} \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}}.$$

После несложных преобразований в показателе в качестве окончательного решения находим:

$$f = \frac{1}{b} \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{eV}{kT}} e^{-\frac{m}{2kT} [(\xi - 1)^2 + \eta^2 + \zeta^2]}. \quad (285)$$

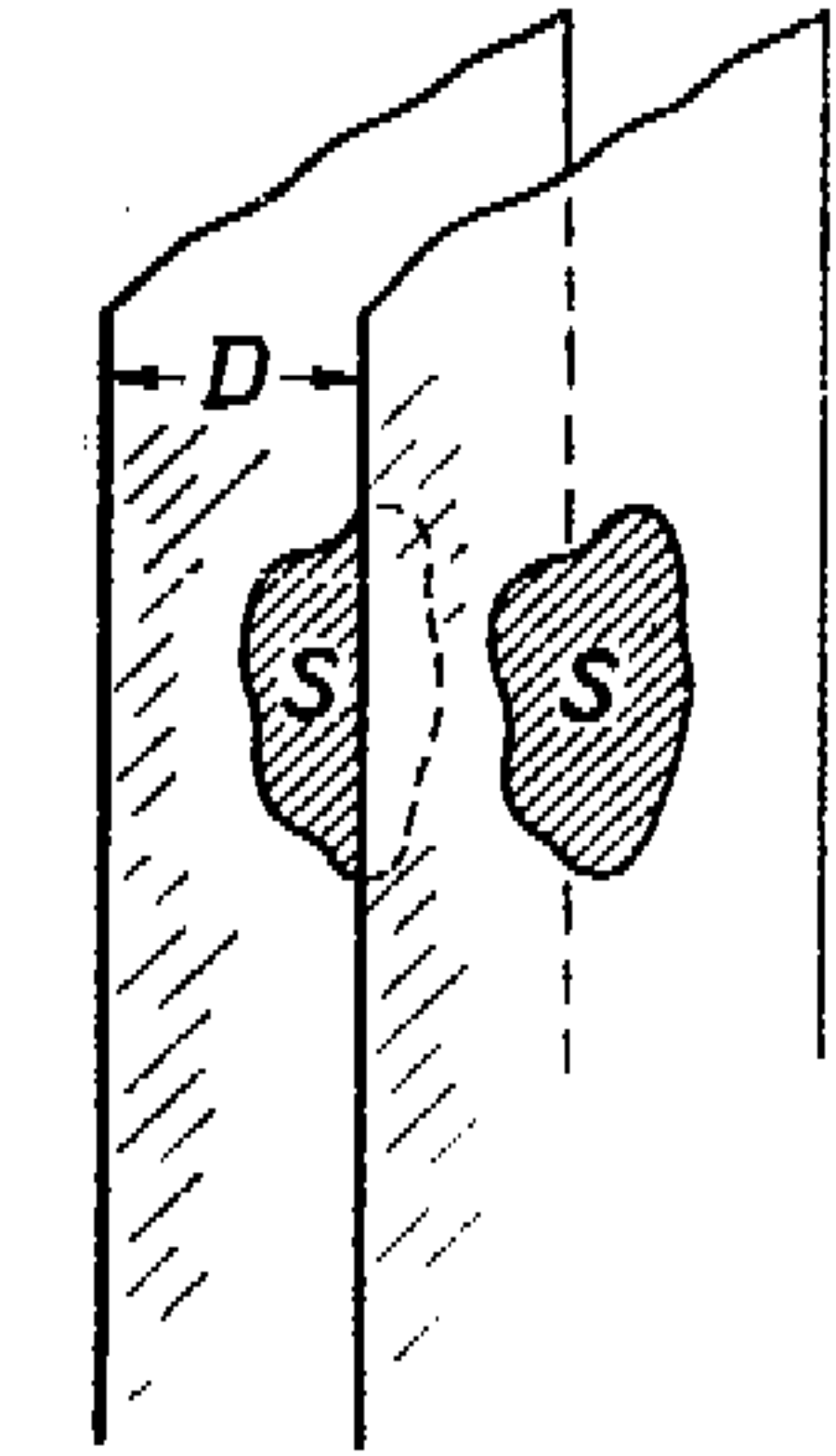


Рис. 38.



Получается распределение Максвелла с постоянной скоростью  $i$ , соответствующей потоку электронов по оси  $X$ . Если мы представим себе наблюдателя, движущегося по оси  $X$  вместе с потоком электронов, то распределение скоростей между электронами будет максвелловское.

Мы рассмотрели ряд частных решений основного уравнения кинетической энергии. Но спрашивается, где лежат границы применимости уравнения Больцмана? Ряд неудачных попыток применить уравнение Больцмана к частицам, взаимодействующим по закону Кулона, заставил задуматься над пределами применимости уравнения Больцмана.

Если вспомнить, как мы выводили это уравнение, которое называли основным уравнением и которое было выведено Больцманом еще в 1872 году, то невольно бросается в глаза, что мы учитываем действие внешнего поля (скажем, поля силы тяжести) и рассматриваем парные столкновения. Рассматривать столкновения тройные и многократные не имеет смысла, так как это — события чрезвычайно редкие. Наиболее крупным недочетом теории Больцмана является то, что в ней не учитываются далекие взаимодействия. По существу взаимодействие между молекулами в теории Больцмана ограничивается процессом столкновения между двумя частицами. Связь каждой частицы со всем окружающим коллективом частиц совершенно отсутствует. Вот почему теория Больцмана является приближенной, годной для разреженного газа, когда окружающие частицы на данную совсем не действуют.

Чтобы учесть взаимодействие каждой молекулы с окружающим ее коллективом, необходимо создать новую теорию, качественно отличную от теории Больцмана. Такая теория была создана в СССР профессором А. А. Власовым. Оказывается, что процесс столкновения между молекулами, который играет основную роль в теории Больцмана, в теории Власова не играет никакой роли; член, выражающий результат столкновения двух молекул, отсутствует в уравнении Власова. Зато появляется член, характеризующий взаимодействие данной молекулы со всем коллективом. Так создалась „Теория многих частиц“<sup>1</sup> А. А. Власова.

Теория Власова является совершенно новым течением в современной теоретической физике, которому, без сомнения, суждено в будущем большое развитие. Однако математический аппарат этой теории весьма сложный и потому в курсе, подобном нашему, мы не сможем изложить теорию Власова.

<sup>1</sup> А. А. Власов, Теория многих частиц, Гостехиздат, М.—Л., 1950.

## Глава шестая

### ЭЛЕМЕНТЫ СТАТИСТИЧЕСКОЙ МЕХАНИКИ

#### § 22. Пространство фаз

В настоящей главе мы изложим основы разработанного Виллардом Гиббсом весьма общего и в то же время абстрактного метода, при помощи которого в настоящее время ведутся исследования в области наиболее общих и сложных вопросов статистической физики.

Впервые этот прием в систематической форме был изложен Гиббсом в его книге „Элементы статистической механики как рациональная основа термодинамики“. Книга эта появилась на рубеже XIX и XX веков. Гиббс исходит из предположения, что каждая молекула изучаемой им системы определяется некоторым числом обобщенных координат и равным числом соответствующих этим координатам скоростей, а вся система состоит из  $N$  подобных молекул. Далее предполагается, что все части системы и вся система в целом подчиняется уравнениям механики, причем, как это обычно делается в случаях, когда речь идет о наиболее общих задачах, в качестве уравнений механики берутся уравнения механики в форме Гамильтона, или так называемые *канонические уравнения* механики. Такие системы определяются, как известно, не координатами и скоростями, а координатами и моментами (импульсами).

Для того чтобы напомнить вид уравнений Гамильтона, приведем краткий вывод их, пригодный, правда, только для частного случая системы, состоящей из отдельных материальных точек. Обычные уравнения движения можно написать в таком виде:

$$m\ddot{x} = \dot{p} = -\frac{\partial \Pi}{\partial x}, \quad (286)$$

где  $\Pi$  — потенциальная энергия. Заменяя  $x, y, z$  через  $q_1, q_2, q_3$ , мы находим для кинетической энергии материальной точки следующие выражения:

$$K = \frac{1}{2} m (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) = \frac{1}{2} m (\dot{q}_1^2 + \dot{q}_2^2 + \dot{q}_3^2) = \frac{1}{2m} (p_1^2 + p_2^2 + p_3^2),$$

где величины  $p_1 = m\dot{q}_1 = \frac{\partial K}{\partial \dot{q}_1}$  и т. д. представляют собой импульсы. Вводя эти обозначения в уравнение (286), находим:

$$m\ddot{q}_1 = \dot{p}_1 = \frac{dp_1}{dt} = -\frac{\partial \Pi}{\partial q_1}.$$

Далее, так как кинетическая энергия, как это видно из выражения  $K = \frac{p_1^2 + p_2^2 + p_3^2}{2m}$  не зависит от  $q$ , то полученное уравнение можно представить так:

$$\dot{p}_1 = \frac{dp_1}{dt} = -\frac{\partial (\Pi + K)}{\partial q_1} = -\frac{\partial E}{\partial q_1}, \quad (287)$$

где  $E$  — полная энергия.

Второе уравнение Гамильтона получаем, продифференцировав кинетическую энергию по  $p$ :

$$\frac{\partial K}{\partial p_1} = \frac{p_1}{m} = \frac{dq_1}{dt}.$$

Это уравнение превращается по форме во второе уравнение Гамильтона, если мы заметим, что потенциальная энергия  $\Pi$  не зависит от моментов  $p_i$ , и потому:

$$\frac{\partial K}{\partial p_1} = \frac{\partial (K + \Pi)}{\partial p_1} = \frac{\partial E}{\partial p_1} = \frac{dq_1}{dt}. \quad (288)$$

Приведенный нами вывод далеко не является общим, но он полезен для того, чтобы напомнить вид канонических уравнений. (Строгий вывод дается в учебниках механики.)

Итак, мы предполагаем, что наша система состоит из молекул, каждая из которых определяется  $r$  обобщенными координатами и соответственно  $r$  моментами. При этом моменты и координаты определяются  $2rN$  уравнениями вида:

$$\frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial E}{\partial p_i} \text{ и } \frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial E}{\partial q_i}. \quad (289)$$

Эта система будет определена, если мы будем для нее в какой-либо момент времени  $t$  знать следующий ряд  $2rN$  величин:

$$q_1, q_2, q_3, \dots, q_r, p_1, p_2, \dots, p_r, q_{1+r}, \dots, q_{1+r}, \dots, p_{rN}. \quad (290)$$

Этот ряд можно написать еще иначе, обозначая каждую величину двумя индексами, причем верхний индекс будет обозначать принадлежность данной величины к той или иной молекуле:

$$q_1^{(1)}, q_2^{(1)}, \dots, q_r^{(1)}, p_1^{(1)}, \dots, p_r^{(1)}, q_1^{(2)}, \dots, p_r^{(N)}. \quad (291)$$

Если состояние какой-либо системы определяется двумя параметрами (например, состояние данной массы газа определяется объемом  $V$  и давлением  $p$ ), то состояние этой системы может быть наглядно изображено точкой на плоскости. Если состояние будет изменяться, то соответствующая ему точка будет перемещаться по плоскости, образуя непрерывную последовательность точек — траекторию. По аналогии с этим случаем мы можем сказать, что наша система, определяемая  $2rN$  параметрами и моментами, может быть изображена точкой в пространстве  $2rN$  измерений. Изменения состояния нашей системы со временем будут изображаться перемещением этой точки в многомерном пространстве  $2rN$  измерений по некоторой траектории, т. е. по некоторому „образованию“ одного измерения в пространстве  $2rN$  измерений. Многомерное пространство  $2rN$  измерений называется обычно *фазовым пространством*, а совокупность величин (291) — *фазой данной системы*.

Не всякая точка пространства фаз соответствует реальной системе. Так, например, если наша система представляет собой газ, заключенный в сосуд, то координаты, характеризующие положение какой-либо молекулы, соответствующие положению молекулы вне сосуда, не имеют физического смысла, так как молекулы не могут выходить за пределы сосуда. Поэтому пространство фаз должно быть ограничено только теми точками, которые соответствуют реальным состояниям системы.

Можно показать, что траектории в пространстве фаз не могут пересекаться. В самом деле, возьмем точку пересечения этих двух траекторий — это даст нам для момента пересечения ряд (291) или (290), а этот ряд совместно с уравнениями (289) определяет однозначно состояние системы для любого позднейшего момента. Таким образом, отправляясь от значений, соответствующих точке пересечения, мы можем попасть через определенный промежуток времени только в одну точку, а если траектории действительно пересекаются, то таких точек будет две. Итак, вследствие однозначности решений уравнений механики мы приходим к выводу, что траектории в пространстве фаз не могут пересекаться.



Обычно все пространство фаз, соответствующее реальным состояниям системы, представляют себе заполненным сплошь точками, из которых каждая соответствует какому-либо из возможных состояний данной системы. При этом мы будем следить за движением всех этих точек со временем. Это значит, что мы будем представлять себе нашу систему повторенной огромное число раз, причем каждая повторенная таким образом система будет находиться в данный момент в ином состоянии. Мы будем, таким образом, представлять себе нашу систему в самых разнообразных состояниях и будем следить за всей этой совокупностью систем и смотреть, как будет изменяться их состояние со временем, помня, что траектории не могут пересекаться.

### § 23. Теорема Лиувилля

Представим себе в пространстве фаз некоторый малый объем  $\Delta q_1 \dots \Delta p_{iN} = \Delta \tau_1$ , или некоторую „протяженность фаз“. Так как мы представляем себе все пространство фаз заполненным точками, изображающими нашу систему в различных ее состояниях, то и элемент  $\Delta \tau_1$  будет заполнен такими точками. Обозначим число их, отнесенное к единице объема в области, где находится  $\Delta \tau_1$ , через  $\rho_1$  и будем называть это  $\rho_1$  *плотностью*, с которой точки распределяются в пространстве фаз. Эта плотность, вообще говоря, будет функцией всех  $q$  и  $p$ . Итак, число точек, заключенных в  $\Delta \tau_1$ , будет  $\rho_1 \Delta \tau_1$ .

Предположим теперь, что мы рассматриваем состояние нашей системы через некоторый промежуток времени. Так как состояние нашей системы непрерывно менялось, то все точки должны были переместиться; они будут занимать теперь другой элемент объема  $\Delta \tau_2$  и распределяться в нем с другой плотностью  $\rho_2$ .

Так как мы рассматриваем одни и те же точки, то необходимо должно иметь место условие  $\rho_1 \Delta \tau_1 = \rho_2 \Delta \tau_2$ . Можно доказать (и это составляет содержание теоремы Лиувилля), что  $\rho_1 = \rho_2$ , а отсюда  $\Delta \tau_1 = \Delta \tau_2$ .

Для доказательства этой теоремы вспомним вывод уравнения непрерывности в аэро- или гидродинамике. Представим себе в текущей жидкости неподвижный элемент объема  $\Delta \tau = \Delta x \Delta y \Delta z$  (рис. 24, стр. 58) и рассмотрим поток жидкости, протекающей через грани, перпендикулярные к оси  $X$ . За время  $dt$  через грань  $ABCD$  количество протекшей жидкости будет  $(\rho u) dt \Delta y \Delta z$ , точно так же количество жидкости, протекшее через противоположную грань (также перпендикулярную к  $X$ ), будет  $(\rho u)' dt \Delta y \Delta z$ ;  $(\rho u)'$  будет отличаться

от  $(\rho u)$  потому, что и плотность, и скорость  $(u, v, w)$  потока может быть функцией координат. Полагая, что  $(\rho u)$  есть функция, разложимая в ряд, и ограничиваясь первой степенью разложения, мы можем принять:

$$(\rho u)' = (\rho u) + \frac{\partial(\rho u)}{\partial x} \Delta x. \quad (292)$$

Подсчитывая избыток вошедшей жидкости над вышедшей, получаем для этого избытка выражение:

$$-\frac{\partial(\rho u)}{\partial x} \Delta x \Delta y \Delta z dt.$$

Повторяя аналогичные рассуждения для двух остальных пар граней, перпендикулярных осям  $Y$  и  $Z$ , и складывая, мы найдем для избытка жидкости, втекающей в элемент объема  $\Delta x \Delta y \Delta z$  над вытекающей, выражение:

$$-\left[ \frac{\partial(\rho u)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho w)}{\partial z} \right] \Delta x \Delta y \Delta z dt.$$

Но раз жидкость втекает в избытке, то это значит, что в объеме  $\Delta x \Delta y \Delta z$  должно произойти увеличение плотности  $d\rho$  и за время  $dt$  должно произойти увеличение массы на величину  $d\rho \Delta x \Delta y \Delta z$ . Приравняем это выражение полученному ранее выражению для избытка втекающей жидкости над вытекающей. Сокращая на  $\Delta x \Delta y \Delta z$  и деля на  $dt$ , получаем:

$$-\left[ \frac{\partial(\rho u)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho w)}{\partial z} \right] = \frac{\partial \rho}{\partial t}, \quad (293)$$

или

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho w)}{\partial z} = 0. \quad (294)$$

Выражение (294) можно представить еще в следующей форме:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho}{\partial x} u + \frac{\partial \rho}{\partial y} v + \frac{\partial \rho}{\partial z} w + \rho \left( \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} \right) = 0,$$

или

$$\frac{D\rho}{Dt} + \rho \left( \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} \right) = 0. \quad (295)$$

В последнем выражении (295)  $\frac{D}{Dt}$  означает так называемую *субстанциональную производную*, выражающую изменение какой-либо величины, в данном случае плотности, для системы частиц, движущихся со скоростью  $(u, v, w)$ . В самом деле, если плотность есть функция  $t$  и координат  $x, y, z$  движущихся частиц, то за время  $dt$  плотность из  $\rho(t, x, y, z)$  пре-

вернется в  $\rho(t + dt, x + udt, y + vdt, z + wdt)$ , потому что координаты  $x, y, z$  какой-либо частицы за время  $dt$  изменятся на  $udt, vdt$  и  $wdt$ .

При изучении перемещений точек в фазовом пространстве мы имеем дело с обобщением уравнения непрерывности (293), (294) или (295). Применяя рассуждения, использованные при выводе уравнений непрерывности, мы получаем:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial q_1} (\dot{q}_1 \rho) + \frac{\partial}{\partial p_1} (\dot{p}_1 \rho) + \dots + \frac{\partial}{\partial p_N} (\dot{p}_N \rho) = 0, \quad (296)$$

или

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \dot{q}_1 \frac{\partial \rho}{\partial q_1} + \dot{p}_1 \frac{\partial \rho}{\partial p_1} + \dots + \rho \left( \frac{\partial \dot{q}_1}{\partial q_1} + \frac{\partial \dot{p}_1}{\partial p_1} + \frac{\partial \dot{q}_2}{\partial q_2} + \frac{\partial \dot{p}_2}{\partial p_2} + \dots \right) = 0. \quad (297)$$

Если мы введем данное выше обозначение для субстанциональной производной, то получим:

$$\frac{D\rho}{Dt} + \rho \left( \frac{\partial \dot{q}_1}{\partial q_1} + \frac{\partial \dot{p}_1}{\partial p_1} + \dots \right) = 0. \quad (298)$$

Нетрудно показать, что выражения, заключенные в скобки в формулах (294) и (295), если принять во внимание уравнение (289), обращаются в нуль. В самом деле, для какого-либо индекса  $i$  имеем:

$$\dot{q}_i = \frac{\partial E}{\partial p_i} \quad \text{и} \quad \dot{p}_i = - \frac{\partial E}{\partial q_i},$$

откуда:

$$\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} = \frac{\partial^2 E}{\partial q_i \partial p_i} \quad \text{и} \quad \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} = - \frac{\partial^2 E}{\partial q_i \partial p_i}$$

и, следовательно,

$$\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} = 0.$$

Итак, в уравнениях (297) и (298) все члены многочленов, заключенные в скобках, попарно уничтожаются; это приводит к тому, что от уравнений (297) и (298) остается

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \dot{q}_1 \frac{\partial \rho}{\partial q_1} + \dot{p}_1 \frac{\partial \rho}{\partial p_1} + \dots = 0, \quad (299)$$

или

$$\frac{D\rho}{Dt} = 0. \quad (300)$$

Мы видели, что если мы будем следить за движением группы точек, заполняющих элемент  $\Delta\tau_1$ , то эти точки для некоторого более позднего момента займут другой элемент  $\Delta\tau_2$ ,

причем, ввиду того, что мы следим за одними и теми же точками, будет иметь место уравнение:

$$\rho_1 \Delta\tau_1 = \rho_2 \Delta\tau_2. \quad (301)$$

Но мы только что доказали, что  $\frac{D\rho}{Dt} = 0$ , т. е. если рассматривать движение какой-либо группы точек в пространстве фаз, то с течением времени плотность, с которой эта группа распределяется в пространстве фаз, со временем не изменяется, поэтому  $\rho_1 = \rho_2$ ; отсюда:

$$\Delta\tau_1 = \Delta\tau_2,$$

что и представляет собой содержание *теоремы Лиувилля*, а именно: если в некоторый момент времени  $t_1$  группа точек занимала некоторый объем  $\Delta\tau_1$  пространства фаз, то в позднейший момент  $t_2$  эта группа будет занимать тот же объем ( $\Delta\tau_2 = \Delta\tau_1$ ).

Уравнение (296), которое мы получили по аналогии с уравнением непрерывности аэро- и гидродинамики, можно получить непосредственно следующим образом. Выделим в пространстве фаз неподвижно расположенный элемент объема  $\Delta\tau$ , содержащий  $\rho\Delta\tau$  точек, изображающих нашу систему. С течением времени эти точки, движущиеся каждая по своей траектории, выйдут из элемента  $\Delta\tau$ , а другие точки, лежавшие ранее вне элемента объема  $\Delta\tau$ , войдут в него. Избыток вошедших над вышедшими мы можем подсчитать для каждой из граней, перпендикулярных каждой из  $q$  и  $p$ .

Площадь грани, перпендикулярной  $q_1$ , выразится через  $\frac{\Delta\tau}{\Delta q_1}$ , подобно тому как площадь грани, перпендикулярной оси  $X$ , в трехмерном пространстве будет  $\frac{\Delta\tau}{\Delta x} = \frac{\Delta x \Delta y \Delta z}{\Delta x} = \Delta y \Delta z$ .

Число вошедших точек за время  $dt$  будет  $(\rho\dot{q}_1) dt \frac{\Delta\tau}{\Delta q_1}$ ; число точек, вышедших через противоположную грань, будет  $(\rho\dot{q}_1)' dt \frac{\Delta\tau}{\Delta q_1}$ . Разлагая в ряд и ограничиваясь первыми степенями, получим:

$$\left[ \rho\dot{q}_1 + \frac{\partial(\rho\dot{q}_1)}{\partial q_1} \Delta q_1 \right] \frac{\Delta\tau}{\Delta q_1} dt.$$

Итак, избыток числа входящих точек над числом выходящих точек для одной пары противоположных граней элемента будет

$$- \frac{\partial(\rho\dot{q}_1)}{\partial q_1} \Delta\tau dt.$$

Суммируя эти избытки для всех граней элемента  $\Delta\tau$  и помня, что эта сумма избытков дает увеличение плотности в элементе объема  $\Delta\tau$ , мы приходим к выражению (296).

Покажем на конкретном примере, что при движении точек в пространстве фаз, изображающих нашу систему, элемент  $\Delta\tau$  может изменять свою форму как угодно, но что при этом, согласно теореме Лиувилля, объем  $\Delta\tau$  остается без изменений, т. е.  $\Delta\tau = \Delta\tau_1 = \Delta\tau_2$ , где элементы объема взяты для каких-либо моментов времени  $t, t_1, t_2$ .

В качестве такого примера возьмем тело, движущееся равномерно ускоренно. Тогда, если мы предположим для  $t=0$  начальное положение тела  $q_0$  и начальную скорость  $\dot{q}_0$ , а соот-

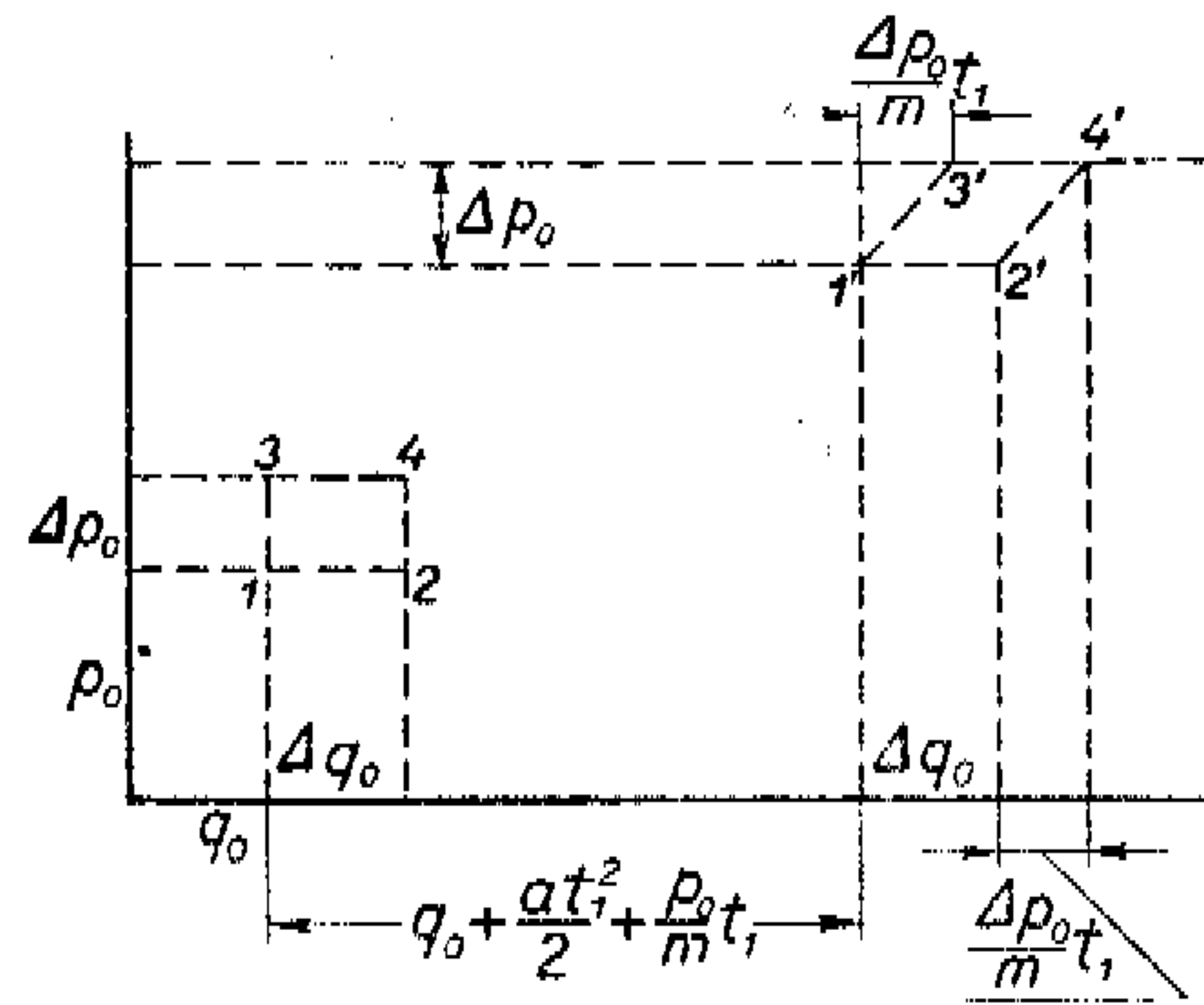


Рис. 39.

ветствующий момент  $p_0 = m\dot{q}_0$ , то в качестве уравнения движения мы получим:

$$q = q_0 + \frac{p_0}{m} t + \frac{at^2}{2}, \quad (a)$$

$$p = p_0 + mat. \quad (б)$$

Так как система наша определяется только двумя параметрами  $p$  и  $q$ , то соответствующее пространство фаз будет двумерным. Начальные условия  $q_0$  и  $p_0$  могут быть какими угодно. В качестве элемента  $\Delta\tau$  возьмем  $\Delta q_0 \Delta p_0$ , т. е. будем рассматривать точки (рис. 39), лежащие в момент  $t=0$  между  $p_0$  и  $p_0 + \Delta p_0$  и между  $q_0$  и  $q_0 + \Delta q_0$ . Элемент  $\Delta\tau$  в момент  $t=0$  определяется следующими значениями, отмеченными на рисунке точками:

1 ( $q_0, p_0$ ); 2 ( $q_0 + \Delta q_0, p_0$ ); 3 ( $q_0, p_0 + \Delta p_0$ ); 4 ( $q_0 + \Delta q_0, p_0 + \Delta p_0$ ).

По прошествии  $t_1$  секунд, согласно уравнениям (а) и (б), мы получаем для точки 1 значение координат:

$$q_{(1')} = q_0 + \frac{at_1^2}{2} + \frac{p_0}{m} t_1, \quad p_{(1')} = p_0 + mat_1,$$

и соответственно для точки 2:

$$q_{(2')} = q_0 + \Delta q_0 + \frac{at_1^2}{2} + \frac{p_0}{m} t_1,$$

$$p_{(2')} = p_0 + mat_1.$$

Таким образом, обе точки переместились по оси  $q$  на  $\frac{at_1^2}{2} + \frac{p_0}{m} t_1$  и по оси  $p$  на  $mat_1$ . Следовательно, отрезок 1—2 переместился в другое место, не деформируясь.

Координаты точек 3 и 4 принимают вид:

$$q_{(3')} = q_0 + \frac{at_1^2}{2} + \frac{p_0 t_1}{m} + \frac{\Delta p_0 t_1}{m} \quad \text{и} \quad p_{(3')} = p_0 + \Delta p_0 + mat_1,$$

$$q_{(4')} = q_0 + \frac{at_1^2}{2} + \frac{p_0 t_1}{m} + \frac{\Delta p_0 t_1}{m} + \Delta q_0 \quad \text{и} \quad p_{(4')} = p_0 + \Delta p_0 + mat_1.$$

Из полученных выражений видно, что точки 3' и 4' по сравнению с точками 1' и 2' смещены по оси  $p$  на  $\Delta p_0$ . Таким образом, элемент (отрезок прямой) 3'—4' отстоит по оси  $p$  от элемента 1'—2' на том же расстоянии, что и элемент 1—2 от элемента 3—4. Но в то же время отрезок 3'—4' смещен вдоль оси  $q$  по отношению к отрезку 1—2 на величину  $\frac{\Delta p_0}{m} t_1$ , т. е. на величину, зависящую от времени  $t$ .

Таким образом, прямоугольник  $\Delta p_0 \Delta q_0$  превращается в результате движения в параллелограм, сохраняющий, однако, несмотря на непрерывную деформацию, свою площадь  $\Delta p_0 \Delta q_0$ , так как основание и высота параллелограмма остаются постоянными.

## § 24. Условия статистического равновесия

Мы видели в выражениях (296), (297) и (298), что плотность, с которой распределяются точки, изображающие состояние нашей системы в пространстве фаз, изменяется со временем по следующему закону:

$$\frac{D\rho}{Dt} = 0 \quad \text{или} \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum \left( \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) = 0. \quad (302)$$



Так как равенство нулю  $\frac{D\rho}{Dt}$  не исключает возможности  $\frac{\partial\rho}{\partial t} \neq 0$ , то отсюда видно, что вообще говоря, плотность  $\rho$ , не меняющаяся со временем для определенной группы точек, изображающих состояние нашей системы, может изменяться со временем в любой области пространства фаз.

Однако, если  $\frac{\partial\rho}{\partial t} \neq 0$ , то мы будем иметь дело с нестационарным случаем. В самом деле,  $\frac{\partial\rho}{\partial t} \neq 0$  будет указывать на то, что число систем, у которых фазы заключены в неподвижном элементе  $\Delta\tau$ , изменяется со временем. Если же плотность  $\rho$  есть функция, не меняющаяся со временем, или, другими словами, если мы будем иметь дело со статистическим равновесием, то  $\rho$ , как следует из равенства (302), должно удовлетворять уравнению:

$$\sum_{i=1}^{2N} \left( \frac{\partial\rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial\rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) = 0. \quad (303)$$

Таким образом, уравнение (302) выражает условие статистического равновесия.

Рассмотрим это условие более подробно. Посмотрим, каково будет наиболее общее выражение для  $\rho$ , которое удовлетворит уравнению (302). Прежде всего ясно, что  $\rho$  должно быть функцией от  $p$  и  $q$ , которая не изменяется со временем. Но постольку, поскольку все  $p$  и  $q$  определяются через посредство уравнений движения, всякая функция  $p$  и  $q$ , остающаяся независимой от времени, должна быть или одним из интегралов уравнений движения, или какой-либо функцией от этих интегралов. Известно, что канонические уравнения механики дают  $2rN-1$  интегралов, не зависящих от времени. Поэтому наиболее общим выражением для плотности  $\rho$  будет произвольная функция  $F$  от этих  $2rN-1$  интегралов:  $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_{2rN-1}$ . Покажем сначала, как получаются эти интегралы.

Разделим все  $2rN-1$  первых уравнений (289) на последнее  $\frac{dq_{rN}}{dt} = \frac{\partial E}{\partial p_{rN}}$ , тогда получим ряд уравнений:

$$\frac{\partial p_1}{\partial q_{rN}} = - \frac{\frac{\partial E}{\partial q_1}}{\frac{\partial E}{\partial p_{rN}}}, \quad \frac{\partial q_1}{\partial q_{rN}} = \frac{\frac{\partial E}{\partial p_1}}{\frac{\partial E}{\partial p_{rN}}} \text{ и т. д.}$$

Левые части полученных уравнений представляют собой функции параметров  $q$  и  $p$ . Предположим, что нам удалось проинтегрировать эти уравнения. Мы получим следующий ряд функций:

$$\varphi_1(p, q) = C_1, \varphi_2(p, q) = C_2, \dots, \varphi_{2rN-1}(p, q) = C_{2rN-1}. \quad (304)$$

Что эти уравнения не будут содержать явно времени, вытекает из того, что уравнения Гамильтона можно написать в такой форме, как это сделано у нас, только в том случае, если внешнее поле, в котором находится наша система (определяемая этими уравнениями), не зависит от времени. Последнее уравнение из системы (289),

$$\frac{\partial q_{rN}}{\partial E} = dt, \quad (305)$$

после интегрирования дает:

$$\varphi_{2rN}(p, q) = C_{2rN} + t. \quad (306)$$

В числе ряда интегралов (304) должен быть и интеграл энергии  $E(p, q) = \text{const}$ . Все интегралы (304) представляют собой поверхности в пространстве фаз, подобно тому как всякая функция трех координат  $x, y, z$  есть уравнение поверхности. При этом, как в реальном пространстве трех измерений всякая поверхность будет второго измерения, так и в пространстве фаз  $2rN$  измерений каждая из поверхностей (304) будет иметь измерение  $2rN-1$ . Все эти уравнения определяют систему точек, общую им всем, т. е. линию пересечения, или траекторию в пространстве фаз. Последнее уравнение (306) определяет положение точки на этой траектории. Таким образом, интегрирование уравнений механики позволяет нам определить траектории в пространстве фаз и, исходя из какого-либо начального состояния, определить последовательность состояний данной системы, следя за движением точки вдоль траектории, определяемой уравнениями (304).

Из сказанного ясно, что траектория должна лежать на поверхности энергии  $E(p, q) = \text{const}$ . Но ясно также, что она не может пройти через любую точку этой поверхности, так как точки траектории одновременно должны лежать и на остальных поверхностях ряда (304).

Рассмотрим простейший пример. Пусть наша система состоит из простейшего вибратора, совершающего гармонические колебания.

Энергия такого вибратора будет:

$$E = \frac{mx^2}{2} + \frac{a^2x^2}{2}.$$

Если мы введем в это уравнение параметры  $q$  и  $p$ , то

$$E = \frac{p^2}{2m} + \frac{a^2q^2}{2}.$$

Уравнения Гамильтона в данном случае сведутся к двум:

$$\frac{dp}{dt} = -\frac{\partial E}{\partial q} \text{ и } \frac{dq}{dt} = \frac{\partial E}{\partial p},$$

или в раскрытом виде:

$$\frac{dp}{dt} = -a^2q \text{ и } \frac{dq}{dt} = \frac{p}{m}. \quad (\text{a})$$

Единственный интеграл, не зависящий от времени, будет служить интегралом уравнения, получающегося от деления первого из уравнений (a) на второе:

$$\frac{dp}{dq} = -\frac{a^2qm}{p} \text{ или } \frac{pdp}{m} + a^2q dq = 0.$$

Интегрируя, находим:

$$\frac{p^2}{2m} + \frac{a^2q^2}{2} = E.$$

Интеграл, зависящий от времени, получается из уравнений (a), именно из уравнения  $\frac{dq}{p} = dt$ . Из уравнения энергии

находим:

$$p^2 = 2m \left( E - \frac{a^2q^2}{2} \right), \text{ откуда } p = \pm \sqrt{2m \left( E - \frac{a^2q^2}{2} \right)}.$$

Вставляем найденное значение  $p$  в уравнение  $\frac{dq}{p} = dt$ ; получаем:

$$\frac{dq}{\pm \sqrt{\frac{2}{m} \left( E - \frac{a^2q^2}{2} \right)}} = dt,$$

или

$$\pm \frac{\frac{a}{\sqrt{2E}} dq}{\sqrt{\frac{2E}{m} \sqrt{\frac{a^2}{2E} \left( 1 - \frac{a^2q^2}{2E} \right)}}} = dt.$$

Вводим новое переменное  $\frac{aq^2}{\sqrt{2E}} = x$  и замечаем, что  $\frac{a^2}{m} = \omega^2$ , где  $\omega^2$  — квадрат циклической частоты колебаний  $\omega = \frac{2\pi}{T}$ . Тогда уравнение принимает вид:

$$\pm \frac{dx}{\frac{a}{\sqrt{m}} \sqrt{1-x^2}} = dt, \text{ или } \pm \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} = \omega dt.$$

Если возьмем знак плюс, то интегрирование дает:

$$\arcsin x = \omega t + C_1, \text{ или } x = \sin(\omega t + C_1);$$

возвращаясь же к прежним переменным, получаем:

$$q = \sqrt{\frac{2E}{a^2}} \sin(\omega t + C_1).$$

Если бы мы взяли знак минус, то получили бы  $\arccos$ , что привело бы только к другой начальной фазе колебания. Таким образом, зависящий от времени интеграл определяет положение точки на траектории в фазовом пространстве. Вид траектории определяется независимыми от времени интегралами движения, а в данном случае это будет эллипс. В самом деле, из уравнения энергии мы имеем:

$$\frac{p^2}{2mE} + \frac{q^2}{\frac{2E}{a^2}} = 1, \quad (\text{б})$$

т. е. получаем эллипс с полуосями:

$$\sqrt{\frac{2E}{a^2}} \text{ и } \sqrt{2mE}. \quad (\text{в})$$

Подсчитаем теперь величину площади полученного эллипса. Как известно, площадь эллипса равна  $\pi a_1 b_1$ , где  $a_1$  и  $b_1$  — полуоси эллипса. Вставив только что найденные величины для  $a_1$  и  $b_1$ , мы получаем:

$$S = \pi a_1 b_1 = \pi \sqrt{\frac{2E}{a^2}} \sqrt{2mE} = \frac{2\pi E}{\sqrt{\frac{a^2}{m}}} = \frac{2\pi E}{\omega} = \frac{2\pi E}{2\pi\nu} = \frac{E}{\nu}. \quad (\text{г})$$

<sup>1</sup> Из уравнения  $\ddot{m}x = -a^2x$  следует:  $\ddot{x} = -\frac{a^2}{m}x = -\omega^2x$ , откуда  $x = A \cos \omega t + B \sin \omega t$ .

Найденное выражение до известной степени может подсказать величину кванта энергии  $h\nu$ , о чем у нас речь будет впереди.

Изложенный нами пример интересен еще в одном отношении. Приведенная нами система — изолированный вибратор — отличается той особенностью, что при заданной энергии траектория проходит через все точки поверхности энергии, или, по терминологии Больцмана, данная система является *эргодической системой*. Являются ли вообще изучаемые нами системы эргодическими — большой вопрос. Мы уже видели в настоящей главе, что при наличии нескольких независимых от времени интегралов движения (а в системах с числом координат и моментов, большим двух, это всегда будет иметь место) траектория в фазовом пространстве вообще не может пройти через все точки поверхности энергии, потому что она является линией пересечения нескольких поверхностей в пространстве фаз с поверхностью энергии.

На этом же примере можно с большой отчетливостью видеть, какое преимущество получилось бы, если бы в фазовом пространстве существовала одна единственная траектория, проходящая через все точки поверхности энергии. В данном случае это именно так и есть: здесь, как мы видели, все точки, расположенные на траектории — на эллипсе, движутся с одной и той же скоростью, определяемой величиной  $\omega$  — одной и той же, каковы бы ни были начальные условия. В самом деле, представим себе, что в начальный момент точки, изображающие нашу систему в разных состояниях, равномерно рассеяны по всему эллипсу; тогда каждая из них будет двигаться по эллипсу, следуя друг за другом, и рано или поздно обойдет все возможные на эллипсе положения.

Представим себе, что мы хотим подсчитать какую-либо функцию скоростей и моментов нашей системы и взять среднее значение этой функции для всех возможных положений нашей системы на ее траектории. Эта средняя величина, средняя по времени, будет в точности равна средней величине, взятой не для одной системы, а для всех систем нашей совокупности для какого угодно произвольно взятого момента. Таким образом, если система непременно должна пройти через все точки поверхности энергии, то по сути дела мы должны иметь одну единственную траекторию (ведь траектории пересекаются, как мы видели, не могут), и тогда все равно, взять ли среднее значение для точек, равномерно распределенных по той же траектории, но взятых для одного и того же момента, или для одной движущейся точки, но за время ее полного обхода вдоль по траектории.

Для данного случая это безразлично, т. е. средняя по времени равна средней по совокупности. Но обычно определить поверхность энергии гораздо легче, чем определить траекторию, и поэтому гораздо легче взять среднюю величину по совокупности.

Вот почему представляло бы большое значение иметь возможность заранее утверждать, что средняя по совокупности систем, взятых для разных состояний, тождественна со средней по времени для данной системы или очень мало от нее отличается.

По поводу оценки значения эргодической гипотезы в учебной литературе нет согласия между отдельными авторами. Так, в свое время в литографированных лекциях акад. М. А. Леонтович писал: „В последние годы (1931) Биркгоф и Нейман выяснили условия, которым должны удовлетворять фазовые траектории, чтобы требования эргодичности были выполнены. Нужно, однако, иметь в виду, что как раз для наиболее простых систем условие эргодичности заведомо не имеет места... Тем не менее и к таким системам мы будем применять выводы классической статистики, которые по существу имеют смысл только для систем, удовлетворяющих условиям эргодичности“.

Дело в том, что если принять, что система удовлетворяет этому условию, тогда как следствие вытекает вывод, что средняя величина по совокупности совпадает со средней величиной по времени. Акад. М. А. Леонтович полагает возможным считать, что это условие имеет место даже тогда, когда это заведомо неверно! Вообще же обратного сказать нельзя: если условие эргодичности не выполнено, то нельзя утверждать, что упомянутое равенство средних величин не будет иметь места. А будет ли оно выполнено или нет, мы пока не имеем способов решить этот вопрос. Признать же какое-либо положение, когда оно заведомо не выполняется, нам представляется недопустимым.

Совершенно на иной позиции стоят в своем учебнике Л. Ландау и Е. Лившиц<sup>1</sup>. В этой книге написано: „При изложении основ статистики мы намеренно не упоминали так называемой эргодической гипотезы. Для обоснования статистики вообще не требуется никаких дополнительных гипотез, кроме принципов механики. В частности, совершенно не нужна и эргодическая гипотеза. Последнее видно, впрочем, и из самого факта верности статистики: если бы статистика нуждалась для своего обоснования в дополнительных гипоте-

<sup>1</sup> Л. Ландау и Е. Лившиц, Статистическая физика, изд. 2-е, Гостехиздат, М.—Л., 1940.



зах, т. е. в утверждениях, справедливых не для всевозможных механических объектов, она не могла бы быть верной во всех случаях“.

Для обоснования статистики нужна не только механика. Статистические законы применяются к начальным данным того огромного числа механических систем, которые рассматриваются в статистической физике. Это и составляет качественное своеобразие молекулярной физики, отделяющее эту область физики от механики. А кроме того, разве все вопросы статистической физики раз и навсегда решены? А то, что ряд вопросов статистической физики еще не решен, не может повести к сомнению в том, что статистика не во всех случаях верна?!

## § 25. Каноническое и микроканоническое распределение фаз Гиббса

Мы видели, что наиболее общее распределение точек в пространстве фаз в случае статистического равновесия может быть представлено произвольной функцией  $F$  от  $2rN-1$ , не зависящих от времени интегралов движения. Однако найти эти интегралы далеко не всегда удается. Обычно нам без труда удается найти интеграл энергии, а любая функция от этого единственного интеграла несомненно будет удовлетворять основному требованию статистического равновесия, и поэтому мы будем иметь частный случай поставленной задачи. Но будет ли это именно тот случай, который даст нам правильный результат?

Обычно плотность распределения фаз, определяемая функцией  $F$ , нам нужна для подсчета среднего значения какой-либо функции  $\varphi$  от координат и моментов данной нам системы:

$$\overline{\varphi(p, q)} = \frac{\int \varphi(p, q) F(p, q) d\tau}{\int F(p, q) d\tau}, \quad (307)$$

где  $F(p, q) d\tau$  — число точек в пространстве фаз в области

$$dq_1^{(1)} \dots dp_r^{(N)} = d\tau;$$

в этой области значение параметров и моментов равно с точностью до бесконечно малых значениям  $q_1^{(1)} \dots p_r^{(N)}$ . Таким образом, интеграл в числителе формулы (307) есть общая сумма значений функции  $\varphi(p, q)$  для всех систем нашей совокупности, т. е. для данной системы, повторенной большое число раз для различных начальных условий. В знаме-

нате дается общее число систем. Совершенно ясно, что от вида функции  $F$  будет зависеть среднее значение  $\varphi(p, q)$ . Вот почему не всякая функция, удовлетворяющая условию статистического равновесия, будет являться правильным решением поставленной задачи.

Наиболее распространенным распределением плотности фаз, которым чаще всего пользуются в молекулярно-статистических исследованиях в области классической статистики, является так называемое *каноническое распределение фаз*, введенное Гиббсом. Плотность фаз согласно этому распределению имеет следующий вид:

$$\rho = N_0 e^{-\frac{\psi - E}{\theta}}, \quad (308)$$

где  $N_0$  — общее число точек, размещенных в нашем пространстве фаз, а  $E$  есть полная энергия системы.

В выражение энергии  $E$  могут входить не только координаты и импульсы, которыми определяется данная система, т. е. все  $q_i$  и  $p_i$ , но и параметры  $r_\lambda$ , которыми определяется связь данной системы с окружающими телами. Величина  $\psi$  есть постоянная в том смысле, что она не зависит от координат и импульсов, определяющих данную систему, но она может быть функцией параметров  $r_\lambda$ . Наконец,  $\theta$  есть также постоянная, не зависящая от координат и импульсов; она носит название *модуля распределения*.

Рассмотрим прежде всего, как выразится средняя величина какой-либо функции величин  $q$  и  $p$  при наличии канонического распределения. По определению средней величины имеем:

$$\overline{\varphi(q, p)} = \frac{\int \rho \varphi(q, p) d\tau}{\int \rho d\tau} = \frac{\int N_0 e^{-\frac{\psi - E}{\theta}} \varphi(q, p) d\tau}{\int N_0 e^{-\frac{\psi - E}{\theta}} d\tau}. \quad (309)$$

Но так как  $N_0$  является общим числом точек, заполняющих пространство фаз, то

$$N_0 = \int N_0 e^{-\frac{\psi - E}{\theta}} d\tau. \quad (310)$$

Выражение (310) можно ввиду этого преобразовать и привести к следующим формам:

$$1 = \int \dots \int e^{-\frac{\psi - E}{\theta}} dq_1^{(1)} \dots dp_r^{(N)} \int e^{-\frac{\psi - E}{\theta}} d\tau \quad (311)$$

или, так как  $\psi$  и  $\theta$  не являются функциями тех переменных, по которым берется интеграл,

$$e^{-\frac{\psi}{\theta}} = \int \dots \int e^{-\frac{E}{\theta}} dq_1^{(1)} \dots dp_r^{(N)} = \int e^{-\frac{E}{\theta}} d\tau. \quad (312)$$

Используя найденные нами выражения (311) и (312), мы можем преобразовать выражение (309) для средней величины функции таким образом:

$$\overline{\varphi(q, p)} = \frac{\int \dots \int e^{-\frac{\psi-E}{\theta}} \varphi(p, q) d\tau}{\int \dots \int e^{-\frac{\psi-E}{\theta}} d\tau}. \quad (313)$$

Смотря по обстоятельствам, мы будем пользоваться в дальнейшем одним из выражений (309) или (313), смотря по тому, какое из них позволит нам быстрее и проще получить желаемый результат.

Покажем теперь, как, применяя гиббсово каноническое распределение фаз, мы сможем установить тесную связь между средними величинами для совокупности систем, вычисляемыми таким способом, и основами термодинамики.

А. Рассмотрим прежде всего силы, с которыми данная система действует на окружающие тела. Как мы уже видели, связь с окружающими данную систему телами определяется параметрами  $r_\lambda$ . Тогда сила, с которой данная система действует на внешнее тело, характеризуемое параметром  $r_\lambda$ , будет:

$$R_\lambda = -\frac{\partial \Pi}{\partial r_\lambda} = -\frac{\partial E}{\partial r_\lambda}. \quad (314)$$

Наоборот, внешние тела будут действовать на систему с силой

$$-R_\lambda = \frac{\partial E}{\partial r_\lambda}.$$

Вся работа, произведенная внешними телами над данной системой, выразится величиной

$$\Delta A = -\sum R_\lambda \Delta r_\lambda. \quad (315)$$

Однако то, что мы будем наблюдать, является средним значением, которое даст нам данная система за большой интервал времени, а это среднее по времени мы заменяем, как

было указано, средним по совокупности. Мы видели выше, что это было бы верно, если бы наша система принадлежала к числу так называемых эргодических (§ 24). К этому вопросу мы еще в дальнейшем вернемся.

Итак, нам надо для выражения (314) найти среднее значение. На основании формул (309) и (313) имеем:

$$\bar{R}_\lambda = \frac{\int R_\lambda N_0 e^{-\frac{\psi-E}{\theta}} \Delta\tau}{\int N_0 e^{-\frac{\psi-E}{\theta}} \Delta\tau} = \int R_\lambda e^{-\frac{\psi-E}{\theta}} \Delta\tau = -\int \frac{\partial E}{\partial r_\lambda} e^{-\frac{\psi-E}{\theta}} \Delta\tau.$$

Для вычисления  $R_\lambda$  будем исходить из формулы (311).

Продифференцируем равенство  $1 = \int \dots \int e^{-\frac{\psi-E}{\theta}} dq_1 \dots dp_r$  по  $r_\lambda$ ; сокращая на  $\frac{1}{\theta}$  и замечая, что  $\frac{\partial \psi}{\partial r_\lambda}$  не зависит от переменных  $q$  и  $p$ , мы находим:

$$\frac{\partial \psi}{\partial r_\lambda} = \int \dots \int \frac{\partial E}{\partial r_\lambda} e^{-\frac{\psi-E}{\theta}} \Delta\tau = \frac{\partial E}{\partial r_\lambda} = -\bar{R}_\lambda.$$

Отсюда для силы, с которой наша система действует на внешнее тело, взаимное расположение которого с нашей системой определяется параметром  $r_\lambda$ , находим величину:

$$\bar{R}_\lambda = -\frac{\partial \psi}{\partial r_\lambda}. \quad (316)$$

В. В качестве первого примера на вычисление средних величин с помощью гиббсова канонического распределения подсчитаем величину кинетической энергии, приходящейся на любой из импульсов. Пусть кинетическая энергия будет представлена в виде суммы членов вида  $\frac{p_i^2}{2m}$ , и потенциальная энергия равна  $\Pi$ . Тогда вся энергия может быть представлена в форме:

$$E = \frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m} + \dots + \frac{p_i^2}{2m} + \dots + \frac{p_{rN}^2}{2m} + \Pi. \quad (317)$$

<sup>1</sup> Если кинетическая энергия выражена не в виде суммы квадратов отдельных импульсов, а в виде общей однородной функции второй степени, то можно доказать, что линейной подстановкой, надлежащим образом выбранной, можно преобразовать координаты так, чтобы привести выражение кинетической энергии к виду функции, представляющей сумму квадратов. Эти координаты, в которых для энергии получается сумма квадратов, Больцман предложил назвать *моментоидами*.

Отыщем среднее значение для  $p_i$ . Для наших целей удобнее всего будет представить выражение (317) в следующем виде:

$$E = \frac{p_i^2}{2m} + \epsilon_i$$

где  $\epsilon_i$  — сокращенное обозначение для  $\Pi$  и всех  $\frac{p_k^2}{2}$  с индексами, отличными от  $i$ ; величину среднего значения представим в форме (313), так как тогда вычисление будет всего проще. В самом деле:

$$\frac{p_i^2}{2m} = \frac{\int \dots \int \frac{p_i^2}{2m} e^{\psi - \frac{p_i^2}{2m} - \epsilon_i} dq_1^{(1)} \dots dp_r^{(N)}}{\int \dots \int e^{\psi - \frac{p_i^2}{2m} - \epsilon_i} dq_1^{(1)} \dots dp_r^{(N)}} = \frac{\int \frac{p_i^2}{2m} e^{-\frac{p_i^2}{2m\theta}} dp_i}{\int e^{-\frac{p_i^2}{2m\theta}} dp_i}$$

В качестве пределов мы берем  $\pm \infty$ . Вычисление приводится к известному интегралу  $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx$  и к интегралу, получающемуся из него путем дифференцирования по параметру  $\alpha$ . Вычисления дают:

$$\overline{\frac{p_i^2}{2m}} = \frac{\theta}{2}, \quad (318)$$

т. е. средняя величина энергии, приходящаяся на каждую степень свободы, будет одна и та же для всех  $p_i$ . Это и есть знаменитая *теорема о равномерном распределении энергии по степеням свободы*.

Мы фактически уже познакомились с частным случаем этой теоремы (§ 7, уравнение (81)), где для средней энергии поступательного движения для любой молекулы мы нашли:

$$\frac{m\bar{c}^2}{2} = \frac{3}{2} m\bar{\xi}^2 = \frac{3}{2} m\bar{\eta}^2 = \frac{3}{2} m\bar{\zeta}^2 = \frac{3}{2} kT = \frac{3R}{2N} T,$$

где  $k = \frac{R}{N}$  есть так называемая *постоянная Больцмана*.

Если наша система находится в термическом равновесии с газом (одноатомным), то мы можем положить:

$$\theta = kT = \frac{R}{N} T. \quad (319)$$

По поводу сделанного нами расчета можно сделать следующее возражение. Мы брали интеграл в пределах от  $-\infty$  до  $+\infty$ , а между тем энергия, приходящаяся на долю каждого импульса, не может превосходить никогда того значения  $E_0$ , которое приходится на всю систему. Крайний предел будет тот, при котором энергия, приходящаяся на данный импульс  $p_i$ , равна всей энергии  $E_0$ , а на все остальные импульсы приходится величина, равная нулю. Однако это обстоятельство не играет существенной роли. В самом деле, если предельное значение для  $p_i = p_e$  и значительно меньше взятого нами, т. е.  $\infty$ , то это значение  $p_e$  настолько велико,

что  $\int_{-p_e}^{+p_e} e^{-x^2} dx$  практически мало отличается от  $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx$ .

Таблицы функции

$$F(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-z^2} dz$$

показывают, что при  $x=3$   $F(3) = 0,99998$ , т. е. равна величине, практически не отличающейся от значения  $F_\infty = 1$ .

Кроме того, как показали Максвелл и Больцман, можно, не делая предположения о бесконечных пределах<sup>1</sup>, получить тот же результат.

Гораздо более сомнительно то обстоятельство, что оперируя функцией Гиббса  $e^{\frac{\psi - E}{\theta}}$ , мы фактически применяли частный случай вместо общего выражения для плотности распределения фаз. Так, в 1924 году Г. Яффе<sup>2</sup> удалось показать, что если плотность распределения фаз выразить как функцию не одного только интеграла энергии, но и интеграла, выражающего принцип сохранения движения центра тяжести, то энергия не будет распределяться уже равномерно по степеням свободы. Однако эта работа, несмотря на ее капитальное значение, прошла совершенно незамеченной.

Несмотря на это существенное возражение, мы все-таки должны будем признать, что пользование гиббсовым распределением в огромном числе случаев дает результаты, со-

<sup>1</sup> Расчет Максвелла изложен в книге А. К. Тимирязева „Кинетическая теория материи“, изд. 2-е, ГИЗ, 1933, лекция VIII, добавление, стр. 101.

<sup>2</sup> G. Jaffé, *Ann. d. Phys.*, 1924, 74, 528 и 76, 1925. 680. Яффе в этих работах удалось показать, что для вибраторов в некоторых случаях получается величина энергии, пропорциональная частоте его колебаний, т. е. мы имеем подход из области классической физики к теории квант.



гласные с действительностью. Для этой цели разберем еще несколько примеров.

С. Покажем теперь, что, применяя изложенные только что приемы к системе, состоящей из ряда материальных точек (числом  $N$ ), между собой не связанных и заключенных в объеме  $V$ , мы получим уравнение состояния для идеального газа.

Полагая, что кинетическая энергия каждой материальной точки, входящей в состав нашей системы, равна  $\frac{\mu}{2}(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2)$ , мы находим, что  $dp_i = \mu dx_i$ . Кроме того,  $dq_1 dq_2 dq_3 = dx_1 dy_1 dz_1$ . Применяя для данного случая формулу (311), мы получаем:

$$e^{-\frac{\psi}{\theta}} = \iiint dx_1 dy_1 dz_1 \iiint dx_2 dy_2 dz_2 \dots \\ \dots \iiint dx_N dy_N dz_N \int e^{-\frac{\mu \dot{x}_1^2}{2\theta}} \mu d\dot{x}_1 \dots \\ \dots \int e^{-\frac{\mu \dot{z}_N^2}{2\theta}} \mu d\dot{z}_N.$$

Первые  $N$  интегралов представляют собой объем  $V$ , остальные интегралы приводятся к виду:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-az^2} dz = \sqrt{\frac{\pi}{a}}^{-\frac{1}{2}}.$$

Поэтому

$$e^{-\frac{\psi}{\theta}} V^N \mu^{3N} \left(\frac{20\pi}{\mu}\right)^{\frac{3N}{2}} = V^N F(\theta).$$

Взяв логарифм, мы находим:

$$-\frac{\psi}{\theta} = N \ln V + \ln F(\theta).$$

Параметром  $r_\lambda$ , связывающим нашу систему с окружающими телами, в данном случае с сосудом, в котором заключена наша система, будет  $V$ . Отсюда для силы, действующей со стороны системы, будем иметь выражение:

$$R_\lambda = p = -\frac{\partial \psi}{\partial V} = N\theta \frac{1}{V}.$$

Так как

$$\theta = \frac{RT}{N},$$

то

$$pV = RT.$$

Аналогичным образом можно было бы получить и уравнение Ван-дер-Ваальса, если задаться теми силами взаимодействия между частицами, какие соответствуют теории Ван-дер-Ваальса. Такой расчет был произведен впервые Орнштейном в его докторской диссертации, опубликованной в 1908 году.

Д. Рассмотрим теперь гораздо более общую задачу — связь метода Гиббса с основами термодинамики. Будем, как и раньше, исходить из выражения:

$$1 = \int \dots \int e^{\frac{\psi - E}{\theta}} dq_1 \dots dp_{rN}.$$

Предположим, что в системе происходит изменение  $\theta$ , связанное с изменением всех  $r_\lambda$ , т. е. параметров, устанавливающих связь данной системы с вне ее лежащими телами. После дифференцирования будем иметь:

$$0 = \int \dots \int e^{\frac{\psi - E}{\theta}} \Delta \frac{\psi - E}{\theta} dq_1 \dots dp_{rN}. \quad (320)$$

В раскрытом виде

$$\Delta \frac{\psi - E}{\theta} = \frac{\Delta \psi}{\theta} - \frac{\psi}{\theta^2} \Delta \theta - \frac{\Delta E}{\theta} + \frac{E \Delta \theta}{\theta^2}.$$

Полагая, что  $\theta = kT$ , и зная, что  $\Delta E = \sum \frac{\partial E}{\partial r_\lambda} \Delta r_\lambda$ , находим:

$$\Delta \frac{\psi - E}{\theta} \theta = \Delta \psi - \frac{\psi}{T} \Delta T - \sum \frac{\partial E}{\partial r_\lambda} \Delta r_\lambda + \frac{E \Delta T}{T}. \quad (321)$$

Выражение (321) надо теперь подставить в выражение (320) и произвести интегрирование, т. е. по существу надо взять от выражения (320) среднее значение. Так как  $\psi$  и  $T$  не зависят от  $q_1 \dots p_{rN}$ , то средняя величина нам дает выражение:

$$\Delta \psi - \frac{\psi}{T} \Delta T = \sum \frac{\partial \bar{E}}{\partial r_\lambda} \Delta r_\lambda - \frac{\bar{E}}{T} \Delta T = - \sum R_\lambda \Delta r_\lambda - \frac{\bar{E}}{T} \Delta T.$$

Введем теперь вместо  $\psi$  следующую величину:

$$\psi = \bar{E} - T\bar{S},$$

где  $\bar{S}$  — неизвестная нам пока величина. Вставим это значение  $\psi$  в найденное нами среднее значение и подсчитаем  $\Delta \psi$ :

$$\Delta \bar{E} - T \Delta \bar{S} - \bar{S} \Delta T - \frac{\bar{E}}{T} \Delta T + \bar{S} \Delta T = - \sum \bar{R}_\lambda \Delta r_\lambda - \frac{\bar{E}}{T} \Delta T.$$

После сокращений имеем:

$$\Delta \bar{E} - T \Delta \bar{S} = - \sum \bar{R}_\lambda \Delta r_\lambda;$$

или, наконец, заменив

$$\sum \bar{R}_\lambda \Delta r_\lambda = \Delta \bar{A},$$

где  $\Delta \bar{A}$  есть работа, производимая данной системой, мы получаем:

$$\Delta \bar{S} = \frac{\Delta \bar{E} + \Delta \bar{A}}{T},$$

т. е. мы видим, что введенная нами функция  $\bar{S}$  обладает свойствами энтропии. А тогда  $\psi = \bar{E} - T\bar{S}$  получает значение свободной энергии. Таким образом мы устанавливаем физический смысл постоянной  $\psi$  в распределении Гиббса.

Произведенный нами расчет показывает, какую тесную связь с термодинамикой представляет собой статистический метод, разработанный Гиббсом.

Е. Покажем, как можно вычислить свободную энергию для какой-либо системы. Отправляемся опять от известного нам соотношения (311):

$$1 = \iiint \dots \int e^{\frac{\psi - E}{kT}} dq_1 \dots dp_{rN},$$

откуда получаем обычным способом:

$$e^{-\frac{\psi}{kT}} = \int \dots \int e^{-\frac{E}{kT}} dq_1 \dots dp_{rN}.$$

Далее, логарифмируем это выражение и после несложного преобразования имеем:

$$\psi = -kT \ln \int \dots \int e^{-\frac{E}{kT}} dq_1 \dots dp_{rN}.$$

Этим выражением часто пользуются для вычисления свободной энергии, что делается весьма легко, если известно выражение  $E$  через величины  $p$  и  $q$ .

Остановим теперь наше внимание на другом распределении фаз, также применявшемся Гиббсом, именно на микроканоническом распределении.

Предположим, что мы изучаем систему, энергия которой постоянна. Тогда совершенно ясно, что все точки в пространстве фаз, которые могут изображать нашу систему в каком-либо из возможных ее состояний, должны лежать на поверхности  $E = \text{const}$ . Однако обычно мы ставим в качестве

условия требование, чтобы энергия системы равнялась  $E$  с точностью до бесконечно малой величины  $dE$ . Тогда точки, изображающие нашу систему, будут лежать между двумя поверхностями  $E = \text{const}$  и  $E + dE = \text{const}$ . Применение теоремы Лиувилля к этому случаю требует осторожности, так как расстояние между поверхностями  $E$  и  $E + dE$ , отсчитанное по нормали к  $E$ , может в общем случае изменяться от места к месту.

Обозначим число точек на элементе поверхности  $\Delta s_1$  через  $\sigma_1 \Delta s_1$ , где  $\sigma_1$  — плотность, но уже теперь поверхностная. Через некоторое время эти системы переместятся вдоль поверхности (они сойти с поверхности не могут, так как система свою энергию сохраняет) и займут область  $\Delta s_2$ . Так как это — те же системы, то мы имеем:

$$\sigma_1 \Delta s_1 = \sigma_2 \Delta s_2. \quad (322)$$

Но отсюда было бы ошибочно заключать, что по теореме Лиувилля  $\Delta s_1 = \Delta s_2$ . На самом деле,  $\Delta s_1 \Delta n_1 = \Delta s_2 \Delta n_2$  (рис. 40) и равенство  $\Delta s_1 = \Delta s_2$  имеет место только при  $\Delta n_1 = \Delta n_2$ . В общем же случае имеем:

$$\frac{\Delta s_1 \Delta n_1}{\Delta E} = \frac{\Delta s_2 \Delta n_2}{\Delta E},$$

отсюда:

$$\frac{\Delta s_1}{\Delta n_1} = \frac{\Delta s_2}{\Delta n_2}, \quad \left(\frac{\partial E}{\partial n}\right)_1 = \left(\frac{\partial E}{\partial n}\right)_2,$$

или

$$\frac{\Delta s_1}{|\text{grad } E|_1} = \frac{\Delta s_2}{|\text{grad } E|_2}, \quad (323)$$

так как

$$\frac{\partial E}{\partial n} = \pm \sqrt{\left(\frac{\partial E}{\partial q_1}\right)^2 + \dots + \left(\frac{\partial E}{\partial p_{rN}}\right)^2}.$$

Деля почленно равенство (322) на равенство (323), будем иметь:

$$\sigma_1 |\text{grad } E|_1 = \sigma_2 |\text{grad } E|_2 = \text{const}. \quad (324)$$

Простейшее распределение будет, когда  $\sigma = \frac{\text{const}}{|\text{grad } E|}$ . Если

$$\Delta n_1 = \Delta n_2, \quad \text{то } \sigma_1 = \sigma_2 = \text{const}.$$

Такое распределение носит название *микроканонического*.

Графически плотность изображается сплошной кривой  $OABCDE$  (рис. 41). Нетрудно убедиться, что можно всегда

подобрать надлежащим выбором  $\psi$  и  $\theta$  такое каноническое распределение, которое почти будет совпадать с данным микроканоническим<sup>1</sup> (см. пунктирная кривая).

На практике вычисления с каноническим распределением удобнее, чем с микроканоническим, и потому указанная только что замена обычно и производится.

Так же как и раньше, встает вопрос о том, что действительно ли наша система, в каком бы состоянии мы ее ни взяли, с течением времени попадает в ту область поверхности энергии, точки которой соответствуют устойчивому

части. Если система проходит через все фазы, совместимые с уравнением энергии, то в числе этих фаз будет и такая, при которой вся энергия придется на какую-либо колеблющуюся часть. Тогда колебание должно происходить с такой амплитудой, которая приведет к разрушению самой системы.

Таким образом, все эти соображения приводят к тому, что эргодических систем, строго говоря, быть не может, однако, несмотря на это, средняя по времени может очень мало отличаться от средней по совокупности. Вся беда в том, что мы не можем заранее сказать, в каких случаях это не будет иметь места.

Примечание. Пусть среднее значение энергии системы, подчиняющейся каноническому распределению, будет  $\bar{E}$ ; обозначим отступление от среднего значения через  $\xi$ . Поэтому

$$E = \bar{E} + \xi. \quad (a)$$

Так как отклонения от средней энергии с одинаковой вероятностью встречаются в обе стороны, то  $\bar{\xi} = 0$ . Среднее же квадратичное отклонение вообще отлично от нуля. Чтобы это отклонение от средней энергии было возможно меньше, средняя квадратичная  $\bar{\xi}^2$  должна быть мала по сравнению с  $(\bar{E})^2$ , т. е.

$$\frac{\bar{\xi}^2}{(\bar{E})^2} < 1. \quad (b)$$

Из (a) имеем:

$$E^2 = (\bar{E})^2 + \xi^2 + 2\xi\bar{E},$$

или ввиду того, что  $\bar{\xi} = 0$ , имеем:

$$E^2 = (\bar{E})^2 + \xi^2;$$

откуда, принимая во внимание (b), находим:

$$\frac{E^2 - (\bar{E})^2}{(\bar{E})^2} < 1. \quad (в)$$

Так как мы имеем дело с каноническим распределением, то

$$\bar{E} = \frac{\int E e^{-\frac{E}{\theta}} \Delta\tau}{\int e^{-\frac{E}{\theta}} \Delta\tau} \quad \text{и} \quad \bar{E}^2 = \frac{\int E^2 e^{-\frac{E}{\theta}} \Delta\tau}{\int e^{-\frac{E}{\theta}} \Delta\tau}.$$

Введем обозначение:

$$x = \frac{1}{\theta} \quad \text{и} \quad \int e^{-\frac{E}{\theta}} \Delta\tau = \int e^{-Ex} \Delta\tau = I. \quad (г)$$

Дифференцируя  $I$  по  $x$ , найдем следующие выражения:

$$\frac{dI}{dx} = - \int E e^{-Ex} \Delta\tau; \quad \frac{d^2I}{dx^2} = + \int E^2 e^{-Ex} \Delta\tau.$$

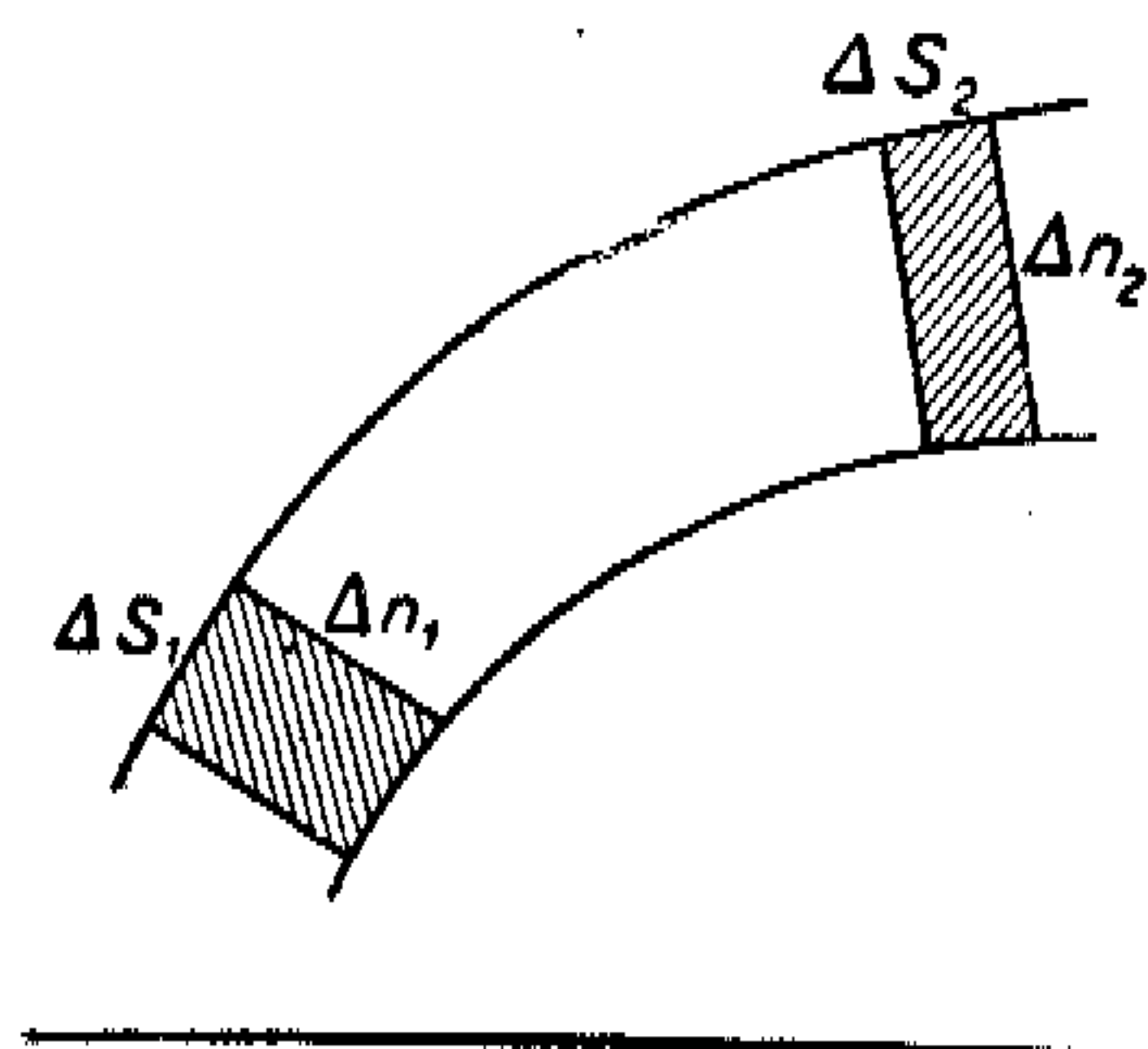


Рис. 40.

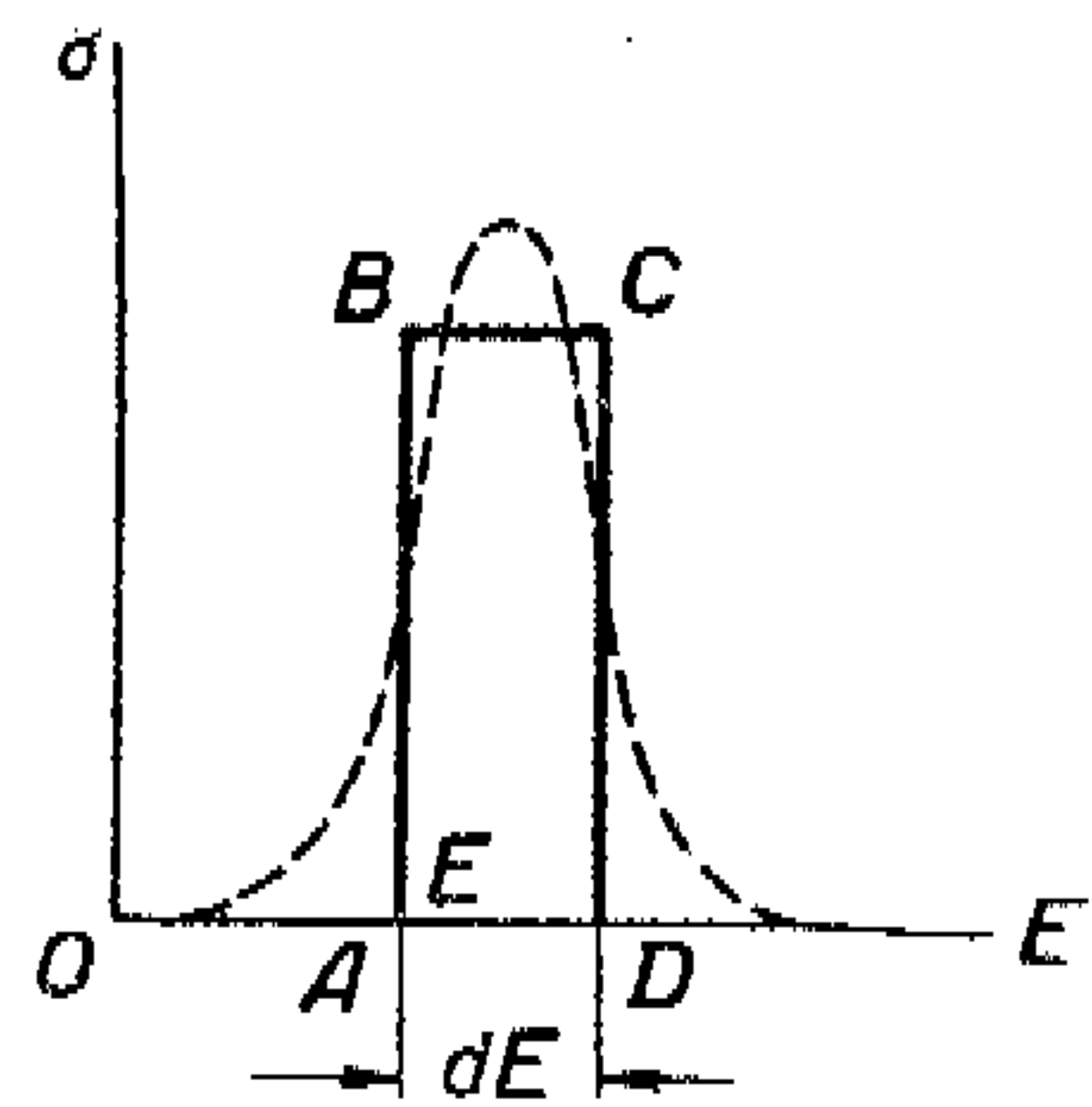


Рис. 41.

распределению, и если речь идет о газе, то — к состоянию Максвелла.

Действительно, допустим, что газ заключен в сосуде с гладкими стенками, имеющем форму прямоугольного параллелепипеда, и молекулы все находятся вдоль одной из граней, а скорости направлены перпендикулярно этой грани. Тогда, если отвлечься от силы тяжести, молекулы будут неопределенно долго перелетать от стенки к стенке, и система наша не будет приближаться к состоянию равновесия Максвелла. Однако подобные исключительные состояния едва ли следует принимать в расчет. Поэтому мы можем сказать, что (за небольшими исключениями) каково бы ни было начальное состояние системы, оно через короткое время сменится состоянием равновесия, и в этом состоянии система будет по преимуществу находиться. Как мы уже говорили, есть много возражений против того, чтобы система непременно проходила через все состояния, совместимые с уравнением энергии.

Приведем еще некоторые из подобных соображений. Пусть, например, мы имеем систему, содержащую колеблю-

<sup>1</sup> Мы приведем в примечании доказательство этого (стр. 141). Подробно см. в книге К. Шефера „Теория тепла“, ч. II, стр. 156 — 158.



Отсюда получаем:

$$\bar{E} = -\frac{1}{T} \frac{dI}{dx} \quad \text{и} \quad \bar{E}^2 = +\frac{1}{T} \frac{d^2I}{dx^2}.$$

Подсчитаем теперь величину  $\bar{\xi}^2 = \bar{E}^2 - (\bar{E})^2$ :

$$\begin{aligned} \bar{E}^2 - (\bar{E})^2 &= \frac{1}{T} \frac{d^2I}{dx^2} - \frac{1}{T^2} \left( \frac{dI}{dx} \right)^2 = \frac{I \frac{d^2I}{dx^2} - \left( \frac{dI}{dx} \right)^2}{T^2} = \\ &= \frac{d}{dx} \left( \frac{dI}{dx} \right) = -\frac{d\bar{E}}{dx} = \theta^2 \frac{d\bar{E}}{d\theta}. \end{aligned}$$

Таким образом, нам надо найти величину

$$\frac{\bar{E}^2 - (\bar{E})^2}{(\bar{E})^2} = \frac{\theta^2 \frac{d\bar{E}}{d\theta}}{(\bar{E})^2} \quad (\text{д})$$

и показать, что она может быть сделана очень малой.

Рассмотрим среднюю энергию для идеального газа, принимая во внимание теорему равномерного распределения энергии  $N \frac{kT}{2} f$ , где  $f$  — число степеней свободы. Имеем:

$$\frac{d\bar{E}}{d\theta} = \frac{Nf}{2} \quad \text{и} \quad \frac{\theta^2 \frac{d\bar{E}}{d\theta}}{(\bar{E})^2} = \frac{\theta^2 \frac{Nf}{2}}{(Nf)^2 \frac{\theta^2}{4}} = \frac{2}{Nf}.$$

Итак, на основании (д)

$$\frac{\bar{\xi}^2}{(\bar{E})^2} = \frac{2}{Nf},$$

а величина дисперсии:

$$\sqrt{\frac{\bar{\xi}^2}{(\bar{E})^2}} \approx \frac{1}{\sqrt{Nf}}.$$

Так как число молекул  $N$  очень велико, то  $\sqrt{\frac{\bar{\xi}^2}{(\bar{E})^2}}$  есть очень малая величина.

## Глава седьмая

### ТЕОРИЯ УДЕЛЬНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ

#### § 26. Классическая теория удельных теплот

Недостаточность классической статистики была выяснена на примере расчета удельных теплот. Вместе с тем теория удельных теплот показала, что классическая статистика в известной степени оправдывается на опыте, но в то же время она не в состоянии дать полной картины явления. Мы начнем изложение теории удельных теплот с простейших случаев. Мы видели, что на каждую степень свободы (§ 7, (81)) приходится определенное количество энергии. В самом деле:

$$\frac{Nmc^2}{3} = RT,$$

откуда:

$$\frac{mc^2}{2} = \frac{3}{2} \frac{R}{N} T = \frac{3}{2} kT.$$

Так как благодаря отсутствию преобладающих направлений

$$\bar{c}^2 = 3\bar{\xi}^2 = 3\bar{\eta}^2 = 3\bar{\zeta}^2,$$

то на каждую степень свободы приходится количество энергии

$$\frac{m\bar{\xi}^2}{2} = \frac{kT}{2},$$

а на грамм-молекулу:

$$\frac{Nm\bar{\xi}^2}{2} = \frac{RT}{2}.$$

При расчете энергии на  $1^\circ\text{C}$  мы получаем для системы материальных точек (одноатомный газ) теплоемкость при постоянном объеме:

$$C_v = \frac{3}{2} R,$$

где  $R$  — универсальная газовая постоянная. Выражая  $R$  в калориях на  $1^\circ\text{C}$ , мы получаем, что

$$R \cong 2 \frac{\text{кал}}{\text{град}}.$$

Итак, удельная теплота для одноатомного газа (при постоянном объеме)

$$C_v = \frac{3}{2} R \cong 3 \frac{\text{кал}}{\text{град}}.$$

Чтобы получить удельную теплоту при постоянном давлении, надо прибавить работу, рассчитанную на  $1^\circ\text{C}$ . Из уравнения  $p dV = R dT$  получаем  $p \frac{dV}{dT} = R$ . Итак:

$$C_p = C_v + R \cong 5 \frac{\text{кал}}{\text{град}}.$$

Это предсказание кинетической теории было блестяще подтверждено опытными исследованиями Кундта и Варбурга, показавших, что для ртутного пара, который является одноатомным, получается величина  $\frac{C_p}{C_v} = \gamma = 1,66$ .

Опыты дают следующее:

		$C_v$	$C_p$	$\gamma$
Теоретическое значение для одноатомных газов . . .		3	5	1,667
Экспериментальные данные	He	3,002	5,004	1,67
	Hg (пар)	3,00	5,00	1,66
	Ne	—	5,00	—
	Ar	{ 2,937 3,07	{ 5,00 5,07	1,65

Переходим теперь к двухатомным газам. Простейшей моделью молекулы двухатомного газа является система двух

шаров  $A$  и  $B$  (рис. 42), которые мы рассматриваем как одно твердое тело. На поступательное движение такой системы попрежнему придется три степени свободы, к которым присоединятся еще две степени свободы для вращательного движения вдоль двух осей (взаимно перпендикулярных)  $X$ ,  $Y$ , перпендикулярных оси  $Z$ , вдоль которой расположены шары  $A$  и  $B$ .

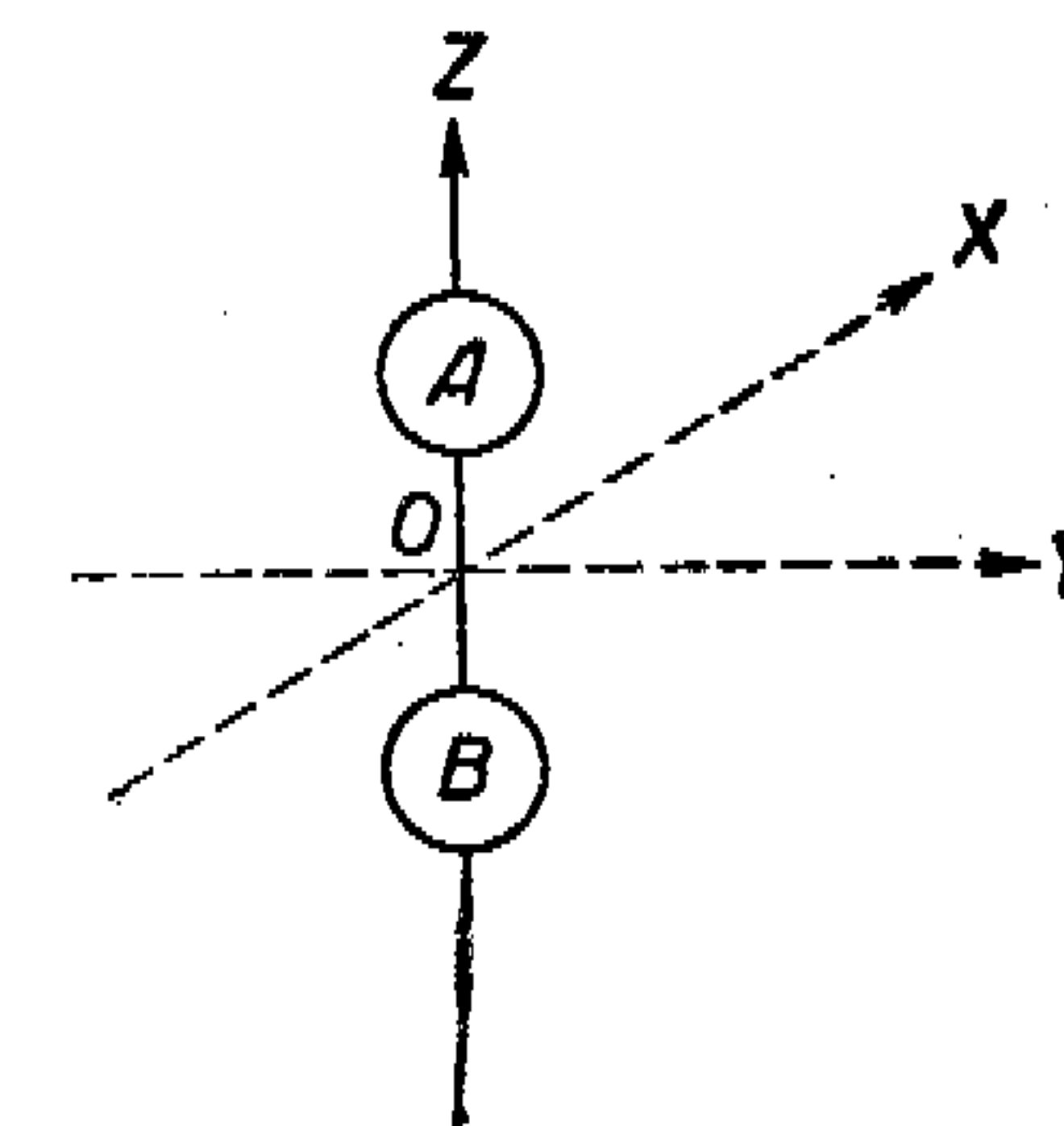


Рис. 42.

При такой модели вследствие столкновений не могут получаться вращения с осью вдоль  $Z$ . Вообще говоря, твердой системы, как у нас указано, быть не может: части молекулы могут колебаться вдоль  $Z$ . Однако в целом ряде случаев можно отвлечься от этих колебаний, и тогда у нас остается 5 степеней свободы. Таким образом для  $C_v$  получаем 5 кал на 1 грамм-молекулу, т. е.

$$C_v = 5 \frac{\text{кал}}{\text{град}}, \quad C_p = 7 \frac{\text{кал}}{\text{град}} \quad \text{и} \quad \gamma = \frac{7}{5} = 1,4.$$

Рассмотрим, что дает опыт:

Газ	$C_v$	$C_p$	$\gamma$	Температура опыта в $^\circ\text{C}$
$\text{N}_2$	5,00	6,991	1,410	20
$\text{O}_2$	5,00	6,989	1,399	20
HCl	5,09	7,08	1,39	—
$\text{H}_2$	4,84	6,87	1,407	13—100
$\text{H}_2$	3,00	—	—	—213
$\text{H}_2$	3,33	5,338	1,596	—181

Мы видим, что в основном теория равномерного распределения энергии по степеням свободы оправдывается. Однако для более сложных типов молекул наблюдаются большие отступления. Кроме того, согласно приведенной элементарной теории, удельная теплота не должна зависеть от температуры, что явно противоречит фактам. Отступления оказываются тем сильнее, чем большее влияние на удельную теплоту имеют колебательные и вращательные процессы в пределах молекулы. В таблице заслуживает внимания пример водорода. Мы видим, что при обычных температурах

(от 13 до 100° С) водород ведет себя как двухатомный газ, при температуре — 213° С он оказывается уже как бы одноатомным. Объяснение этому факту мы найдем, разобрав квантовую теорию удельных теплот.

Но прежде чем приступить к изложению квантовой теории удельных теплот, подсчитаем более обстоятельно зависимость отношения удельных теплот  $\gamma$  от числа степеней свободы.

Если мы сообщаем газу количество тепла  $dQ$ , то это тепло идет прежде всего на увеличение поступательного движения молекул  $dQ_1$ . Количество тепла, идущее на внутримолекулярные движения, можно принять равным  $\beta dQ$ , где  $\beta$  — отношение тепла, пошедшего на внутримолекулярное движение, к теплу, идущему на увеличение поступательного движения. Кроме того, количество тепла  $dQ_2$  идет на совершение работы. Итак:

$$dQ = dQ_1 (1 + \beta) + dQ_2. \quad (325)$$

Из уравнения

$$\frac{Nm\bar{c}^2}{3} = RT$$

мы получаем

$$\bar{c}^2 = \frac{3RT}{M},$$

поэтому

$$dQ_1 = \frac{Nm}{2} d\bar{c}^2 = \frac{3}{2} Nm \frac{R}{M} dT.$$

Далее,  $dQ_2 = pd\Omega$ , где  $d\Omega$  — дифференциал объема, содержащего массу  $mN$ ; поэтому

$$pd\Omega = pmNd\left(\frac{1}{\rho}\right);$$

кроме того,

$$\frac{1}{\rho} = \frac{RT}{Mp} \quad \text{и} \quad d\left(\frac{1}{\rho}\right) = \frac{R}{M} d\left(\frac{T}{p}\right).$$

Вставляя эти величины в формулу (325), мы получаем:

$$dQ = (1 + \beta) \frac{3}{2} mN \frac{R}{M} dT + pmN \frac{R}{M} d\left(\frac{T}{p}\right).$$

Находим выражения для  $C_v$  и для  $C_p$ :

$$C_v dT = dQ_v = \frac{3}{2} (1 + \beta) Nm \frac{R}{M} dT;$$

$$C_p dT = dQ_p = \left[ \frac{3}{2} (1 + \beta) Nm \frac{R}{M} + Nm \frac{R}{M} \right] dT.$$

Отсюда:

$$\frac{C_p}{C_v} = \gamma = \frac{\frac{3}{2}(1 + \beta) + 1}{\frac{3}{2}(1 + \beta)} = 1 + \frac{2}{3(1 + \beta)}. \quad (326)$$

Постараемся теперь выразить  $\beta$  через число степеней свободы. Положим, что число степеней свободы для данной молекулы будет  $r$ , пусть число молекул равно  $N$ , а величина энергии, приходящаяся на каждую степень свободы, пусть будет  $\epsilon$ . Тогда количество энергии, рассчитанное на одну молекулу, будет  $\bar{L} = r\epsilon$ ; количество энергии, приходящееся на поступательное движение, будет  $\bar{S} = 3\epsilon$ ; отсюда находим, что энергия внутримолекулярного движения на одну молекулу будет  $\bar{L} - \bar{S}$ . Далее, предположим, что потенциальная энергия, приходящаяся на долю каждой молекулы, будет составлять  $\psi$ -ю часть энергии поступательного движения. Тогда отношение  $\beta$  внутримолекулярной энергии для всех  $N$  молекул к энергии их поступательного движения будет:

$$\beta = \frac{(\bar{L} - \bar{S})N + N\psi\bar{S}}{N\bar{S}} = \frac{\bar{L}}{\bar{S}} - 1 + \psi = \frac{r}{3} - 1 + \psi,$$

откуда:

$$1 + \beta = \frac{r}{3} + \psi.$$

Вставляя это значение в формулу (326), мы находим:

$$\gamma = 1 + \frac{2}{r + 3\psi}. \quad (327)$$

Эта формула в общем виде дает нам зависимость  $\gamma$  от числа степеней свободы и от доли, приходящейся на потенциальную энергию. Полагая  $\psi = 0$  и  $r = 3$  или 5, мы найдем полученные уже нами раньше значения  $\gamma$  для одноатомных и двухатомных молекул, именно:

$$\gamma_1 = 1,667 \quad \text{и} \quad \gamma_2 = 1,40$$

## § 27. Необходимость дополнения классической теории

Рассмотрим вкратце, каким путем развивалась квантовая теория удельных теплот. Для этого подсчитаем сначала, основываясь на классической теории, удельную теплоту для линейного гармонического осциллятора. При этом мы будем пользоваться гиббсовым каноническим распределением фаз.



Для простейшего гармонического осциллятора мы будем иметь:

$$E = \frac{1}{2} (m\dot{x}^2 + a^2x^2), \quad (328)$$

причем:

$$x = A \cos(nt + \alpha) \quad \text{и} \quad \dot{x} = -An \sin(nt + \alpha). \quad (329)$$

Плотность распределения фаз в фазовом пространстве будет:

$$C e^{-\frac{E}{\theta}} dx m d\dot{x}, \quad (330)$$

если в константу  $C$  ввести и постоянный множитель  $e^{\frac{\psi}{\theta}}$ . Обозначив  $Cm$  через  $C'$ , мы будем иметь:

$$C' e^{-\frac{E}{\theta}} dx d\dot{x}. \quad (331)$$

Введем теперь вместо  $x$  и  $\dot{x}$  новые переменные  $A$  и  $\alpha$ . Тогда формула (331) преобразуется следующим образом:

$$C' e^{-\frac{E}{\theta}} dx d\dot{x} = C' e^{-\frac{E}{\theta}} \frac{\partial(\dot{x}, x)}{\partial(A, \alpha)} dA d\alpha, \quad (332)$$

где

$$\frac{\partial(\dot{x}, x)}{\partial(A, \alpha)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial \dot{x}}{\partial A} & \frac{\partial \dot{x}}{\partial \alpha} \\ \frac{\partial x}{\partial A} & \frac{\partial x}{\partial \alpha} \end{vmatrix}$$

есть функциональный детерминант. Вставляя в него величины, полученные из формул (329), мы находим:

$$\frac{\partial(\dot{x}, x)}{\partial(A, \alpha)} = An.$$

Итак,  $d\dot{x} dx = An dA d\alpha$ .

Вставляя значения  $x$  и  $\dot{x}$  по формуле (329) в выражение энергии (328), мы находим:

$$E = \frac{1}{2} mA^2 n^2,$$

откуда:

$$dE = mn^2 A dA. \quad (333)$$

Вставляя в формулу (332) найденное нами значение  $\frac{\partial(\dot{x}, x)}{\partial(A, \alpha)}$  и вводя вместо  $A$  переменную  $E$ , мы получаем:

$$C' e^{-\frac{E}{\theta}} d\alpha \frac{dE}{mn}.$$

Интегрируя по  $\alpha$ , мы найдем для числа  $dN_1$  систем, энергия которых лежит в пределах от  $E$  до  $E + dE$ , следующее выражение:

$$dN_1 = C_1 e^{-\frac{E}{\theta}} dE. \quad (334)$$

С помощью этого выражения находим среднее значение энергии:

$$\bar{E} = \frac{\int_0^{\infty} C_1 E e^{-\frac{E}{\theta}} dE}{\int_0^{\infty} C_1 e^{-\frac{E}{\theta}} dE} = \theta \cdot \frac{\int_0^{\infty} x e^{-x} dx}{\int_0^{\infty} e^{-x} dx} = \theta,$$

что получается интегрированием по частям.

Если осциллятор находится в термическом равновесии с одноатомным газом, то

$$\theta = kT = \frac{R}{N} T.$$

Результат получился такой, какого и следовало ожидать с точки зрения теории равномерного распределения энергии, так как для системы, совершающей гармоническое колебание, половина энергии будет в форме кинетической, половина — в форме потенциальной, а на каждую степень свободы приходится энергия  $\frac{\theta}{2}$ , следовательно, вся энергия осциллятора будет равна:

$$\frac{kT}{2} + \frac{kT}{2} = kT = \frac{R}{N} T.$$

В твердом теле мы можем считать, что каждый атом может совершать колебания по трем взаимно перпендикулярным направлениям, поэтому для твердого тела будем иметь среднюю энергию, приходящуюся на каждую молекулу,  $3kT$ . Энергия, приходящаяся на грамм-атом, будет равна  $3RT$ , откуда  $C_v = 3R \cong 6 \text{ кал}$ , т. е. то, что требуется законом Дюлонга и Пти.

Таким образом, в основном мы получаем решение правильное; однако всем хорошо известно, что закон Дюлонга и Пти выполняется только приблизительно, причем, чем ниже температура, тем более значительные отступления мы будем наблюдать. Выход из затруднения был найден А. Эйнштейном в 1906 году, когда он в теории удельных теплот применил принцип, найденный Планком в теории излучения, а именно, что энергия осциллятора не может принимать какие угодно непрерывно меняющиеся значения, а только лишь

значения, кратные определенной величине  $\epsilon$  — *кванты* энергии, которая для осциллятора, обладающего частотой  $\nu$ , будет  $h\nu$ , где  $h$  — универсальная постоянная (постоянная Планка).

Итак, вместо выражения (334), дающего число систем, обладающих энергией, лежащей в пределах от  $E$  до  $E + dE$ , мы будем иметь ряд выражений, дающих числа систем, энергия которых равна соответственно  $0, \epsilon, 2\epsilon, 3\epsilon$  и т. д.:

$$N'_0 = N'_0, \quad N'_1 = N'_0 e^{-\frac{\epsilon}{\theta}}, \quad N'_2 = N'_0 e^{-\frac{2\epsilon}{\theta}}, \quad N'_3 = N'_0 e^{-\frac{3\epsilon}{\theta}}, \dots \quad (335)$$

Общее число систем равно

$$N_0 = N'_0 + N'_0 e^{-\frac{\epsilon}{\theta}} + N'_0 e^{-\frac{2\epsilon}{\theta}} + \dots = \frac{N'_0}{1 - e^{-\frac{\epsilon}{\theta}}}. \quad (336)$$

Общая сумма энергий всех систем будет равна:

$$\begin{aligned} E &= N'_0 \cdot 0 + N'_0 e^{-\frac{\epsilon}{\theta}} \epsilon + N'_0 e^{-\frac{2\epsilon}{\theta}} 2\epsilon + \dots = \\ &= N'_0 \epsilon (e^{-\frac{\epsilon}{\theta}} + 2e^{-\frac{2\epsilon}{\theta}} + 3e^{-\frac{3\epsilon}{\theta}} + \dots) = \\ &= N'_0 \epsilon \frac{\partial}{\partial \left(\frac{\epsilon}{\theta}\right)} (-e^{-\frac{\epsilon}{\theta}} - e^{-\frac{2\epsilon}{\theta}} - \dots) = \\ &= N'_0 \epsilon \frac{\partial}{\partial \left(\frac{\epsilon}{\theta}\right)} \left( \frac{-e^{-\frac{\epsilon}{\theta}}}{1 - e^{-\frac{\epsilon}{\theta}}} \right) = N'_0 \epsilon \frac{e^{-\frac{\epsilon}{\theta}}}{(1 - e^{-\frac{\epsilon}{\theta}})^2}. \end{aligned} \quad (337)$$

Разделив общую сумму энергий на число систем, т. е. разделив выражения (337) на выражение (336), мы находим для средней энергии величину:

$$\bar{E} = \epsilon \frac{e^{-\frac{\epsilon}{\theta}}}{1 - e^{-\frac{\epsilon}{\theta}}} = \frac{\epsilon}{e^{\frac{\epsilon}{\theta}} - 1}. \quad (338)$$

Для осциллятора с частотой  $\nu$  имеем:

$$\bar{E} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \quad (339)$$

Если в качестве осциллятора у нас будут атомы твердого тела, могущие колебаться по трем взаимно перпендикуляр-

ным направлениям, то для средней энергии атома мы получим выражение:

$$\bar{E} = 3kT \frac{\frac{h\nu}{kT}}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1},$$

а для общей энергии грамм-атома мы будем иметь:

$$U = N\bar{E} = 3RT \frac{\frac{h\nu}{kT}}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \quad (340)$$

Предполагая теперь, что  $h\nu \ll kT$ , т. е. что средняя энергия теплового движения  $kT$  значительно больше кванта энергии, получим:

$$e^{\frac{h\nu}{kT}} \cong 1 + \frac{h\nu}{kT} \quad \text{и} \quad U = N\bar{E} \cong 3RT,$$

следовательно,

$$C_v = \frac{\partial U}{\partial T} = 3R \cong 6 \text{ кал.}$$

Таким образом, при этом условии получится закон Дюлонга и Пти; поэтому для любого  $h\nu$  можно найти такую температуру  $T$ , при которой будет иметь место условие  $h\nu \ll kT$ , а следовательно, и закон Дюлонга и Пти.

Если, наоборот,  $h\nu \gg kT$ , то при данной температуре энергии молекулярного движения недостаточно, чтобы „зарядить“ квантовую степень свободы  $h\nu$ , и тогда эта степень свободы как бы исчезает. Пример этого мы видели для водорода. При температурах  $-180$  и  $-213^\circ \text{C}$  водород ведет себя как одноатомный газ, так как для вращения молекулы водорода не хватает средней энергии теплового движения.

Итак, для удельной теплоты в общем случае мы должны получить:

$$C_v = \frac{\partial Q}{\partial T}, \quad \text{где} \quad Q = 3N \frac{RT}{N} \frac{\frac{h\nu}{kT}}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \quad (341)$$

Введем следующее обозначение:  $\frac{h\nu}{k} = \beta$ . Тогда для  $Q$  мы получим выражение:

$$Q = 3R \frac{\beta\nu}{e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1}, \quad (342)$$

откуда:

$$C_v = \frac{\partial Q}{\partial T} = 3R \frac{e^{\frac{\beta\nu}{T}} \cdot \frac{\beta\nu}{T}}{(e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1)^2} \quad (343)$$

Это соотношение было дано Эйнштейном в 1907 году.

Приведем пример, показывающий, насколько хорошо формула (343) изображает температурный ход изменения удельной теплоты. Возьмем случай меди. Положив  $\beta\nu = 240$ , получаем следующие данные:

Температура в °С	$C_v$ , наблюдае- мая	$C_v$ , вычисленная по формуле (343)
88	3,38	3,31
34,4	0,538	0,234
22,5	0,223	0,023

Мы видим, что общий ход изменения  $C_v$  правильно отражен соотношением (343). Однако отступления от вычисленной теоретически величины  $C_v$  больше, чем ошибки измерений. Причина этих отступлений для нас должна быть понятной. В самом деле, в твердом теле не может существовать только одна частота, с которой происходят колебания находящихся в нем атомов. Мы, несомненно, должны иметь целый спектр частот. Однако успех простой формулы Эйнштейна заставил многих авторов искать обобщения формулы (343), правда, для случая небольшого числа частот. Так, Нернст и Линдеман предложили вместо соотношения (343) двучленную формулу с двумя частотами  $\nu$  и  $\frac{\nu}{2}$ , причем последнюю частоту Нернст и Линдеман относили на долю потенциальной энергии без строгого теоретического обоснования. Тогда вместо формулы (343) мы получим:

$$C_v = \frac{3R}{2} \left[ \frac{e^{\frac{\beta\nu}{T}} \left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^2}{(e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1)^2} + \frac{e^{\frac{\beta\nu}{2T}} \left(\frac{\beta\nu}{2T}\right)^2}{(e^{\frac{\beta\nu}{2T}} - 1)^2} \right] \quad (344)$$

На следующей таблице показано для случая серебра ( $\beta\nu = 221$ ), насколько близко формула (344) изображает реальный ход явления.

Температура в °С	$C_p$ , вычислен- ная	$C_p$ , наблюдае- мая
35,0	1,59	1,58
39,1	1,92	1,90
42,9	2,12	2,26
53,8	2,58	2,90
77,0	4,11	4,07
100,0	4,77	4,86
200,0	5,77	5,78

Несмотря на вполне удовлетворительное совпадение наблюдаемых величин с вычисленными, мы должны сказать, что без точного знания спектра частот мы не можем дать сколько-нибудь строго обоснованной теории удельных теплот.

## § 28. Уточнение полученных результатов

При подсчете средней энергии мы исходили из положения, что энергия, приходящаяся на долю нашего вибратора, равняется целому кратному от элементарного количества энергии  $\epsilon$ . Посмотрим, какой получится результат, если мы предположим, что в общем случае число квант  $\epsilon$  выразится числом  $n + \alpha$ , где  $n$  — целое число, а  $\alpha$  — дробь. В дальнейшем мы увидим, что современная волновая механика дает для вибратора дробь  $\alpha = \frac{1}{2}$ .

Если мы заменим  $n$  через  $n + \alpha$ , то для средней энергии вибратора мы получим:

$$\bar{E} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} (n + \alpha) \epsilon e^{-\frac{(n+\alpha)\epsilon}{\theta}}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{(n+\alpha)\epsilon}{\theta}}} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n \epsilon e^{-\frac{n\epsilon}{\theta}}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{n\epsilon}{\theta}}} + \alpha \epsilon. \quad (345)$$

Первый член формулы (345) дает прежнее выражение (338):  $\frac{\epsilon}{e^{\frac{\epsilon}{\theta}} - 1}$ . При  $\theta = kT$ , стремящемся к нулю, выражение (338)



обращается в нуль, и мы находим  $\bar{E} = \alpha \varepsilon$ . Таким образом,  $\alpha \varepsilon$  есть энергия вибратора при абсолютном нуле температуры.

Рассмотрим теперь, что дает волновая механика для случая простого вибратора.

Уравнение Шредингера, определяющее функцию  $\psi$ , имеет следующий вид:

$$\nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - U) \psi = 0, \quad (346)$$

где  $E$  обозначает полную энергию,  $U$  — потенциальную энергию,  $h$  — постоянную Планка и  $m$  — массу вибратора. Для вибратора потенциальная энергия  $U = \frac{\sigma^2 x^2}{2} = 2\pi^2 \nu^2 m x^2$ . Ввиду того, что наша система определяется одной координатой  $x$ , уравнение (346) упрощается и принимает вид:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - 2\pi^2 \nu^2 m x^2) \psi = 0.$$

Введем следующие сокращенные обозначения:

$$\alpha = \frac{8\pi^2 m}{h^2} E \quad \text{и} \quad \beta = \frac{4\pi^2 m \nu}{h}.$$

Тогда уравнение Шредингера принимает вид:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + (\alpha - \beta^2 x^2) \psi = 0. \quad (347)$$

Введем новое переменное  $\xi = x \sqrt{\beta}$ ; имеем:

$$\frac{\partial \psi}{\partial x} = \frac{\partial \psi}{\partial \xi} \sqrt{\beta} \quad \text{и} \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi^2} \beta.$$

Уравнение (347) принимает тогда следующий вид:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi^2} \beta + (\alpha - \beta \xi^2) \psi = 0, \quad \text{или} \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi^2} \beta + \left( \frac{\alpha}{\beta} - \xi^2 \right) \psi = 0. \quad (348)$$

Можно показать, что уравнение (348) дает решение для функций  $\psi$  во всей области переменной только при условии, что  $\frac{\alpha}{\beta} = 2n + 1$ , где  $n$  — число целое. Покажем это, рас-

суждая следующим образом. Возьмем функцию  $y = e^{-\frac{x^2}{2}}$  и вычислим ее первую и вторую производные:

$$\frac{dy}{dx} = -x e^{-\frac{x^2}{2}},$$

или

$$\begin{aligned} \dot{y} &= -x e^{-\frac{x^2}{2}} = -xy; & \frac{d^2 y}{dx^2} &= -y - x \dot{y} = -y + yx^2 = \\ & & &= -y(1 - x^2). \end{aligned}$$

Полученный нами результат показывает, что  $y = e^{-\frac{x^2}{2}}$  есть интеграл уравнения  $\frac{d^2 y}{dx^2} + (a - x^2)y = 0$  при условии, что  $a = 1$ .

Далее, если мы возьмем от  $y = 2xe^{-\frac{x^2}{2}}$  две первые производные:

$$\dot{y} = 2e^{-\frac{x^2}{2}} - 2x^2 e^{-\frac{x^2}{2}} = 2(1 - x^2)e^{-\frac{x^2}{2}}$$

и

$$\begin{aligned} \ddot{y} &= -2(1 - x^2)e^{-\frac{x^2}{2}}x - 4xe^{-\frac{x^2}{2}} = \\ &= -2xe^{-\frac{x^2}{2}}[(1 - x^2) + 2] = -y(3 - x^2), \end{aligned}$$

то получим:

$$\frac{d^2 y}{dx^2} + (3 - x^2)y = 0.$$

Откуда опять следует, что  $y = 2xe^{-\frac{x^2}{2}}$  есть интеграл уравнения  $\frac{d^2 y}{dx^2} + (a - x^2)y = 0$  при  $a = 3$ .

Оказывается, что для ряда нечетных чисел, подставляемых в уравнение

$$\frac{d^2 y}{dx^2} + (a - x^2)y = 0$$

вместо  $a$ , мы можем найти в качестве интеграла функции вида:  $y = He^{-\frac{x^2}{2}}$ , где  $H$  есть так называемый *полином Эрмита*, который для  $a = 1$  будет  $H_0 = 1$ , а для  $a = 3$  будет  $H_1 = 2x$ . Общий вид полинома Эрмита для  $a = 2n + 1$  будет следующий:

$$\begin{aligned} H &= (2x)^n - \frac{n(n-1)}{1} (2x)^{n-2} + \\ &+ \frac{n(n-1)(n-2)(n-3)}{1 \cdot 2} (2x)^{n-4} - \dots, \end{aligned}$$

причем ряд обрывается на том члене, который обращается в нуль.

Сравнивая уравнение  $\frac{d^2 y}{dx^2} + (a - x^2)y = 0$  с уравнением (348), мы видим, что они тождественны, если  $a = \frac{\alpha}{\beta} = 2n + 1$ . В этом случае мы имеем решение для  $\psi$ , годное во всей области переменных  $\xi$  или  $x$ .

Вставляя вместо  $\alpha$  и  $\beta$  их величины, мы находим:  
 $\frac{2E}{h\nu} = 2n + 1$ , откуда

$$E = (2n + 1) \frac{h\nu}{2}.$$

Таким образом, для  $\alpha$  в выражении (245) волновая механика дает величину, равную  $\frac{1}{2}$ . Найденное нами уточнение, вытекающее из основ волновой механики, однако ничего не изменит в приведенных нами выражениях для удельных теплот, так как удельная теплота выражается через производную по  $T$  от энергии, и прибавление к энергии постоянной величины  $\frac{h\nu}{2}$  (энергии атома при абсолютном нуле) не может оказать влияния на производную.

### § 29. Понятие о теории Дебая

Как мы видели, задача об удельной теплоте какого-либо тела сводится к нахождению его спектра. Дебай сделал очень остроумную попытку определить основной характер этого спектра. Чтобы выяснить прием Дебая, рассмотрим прежде всего следующий простой случай.

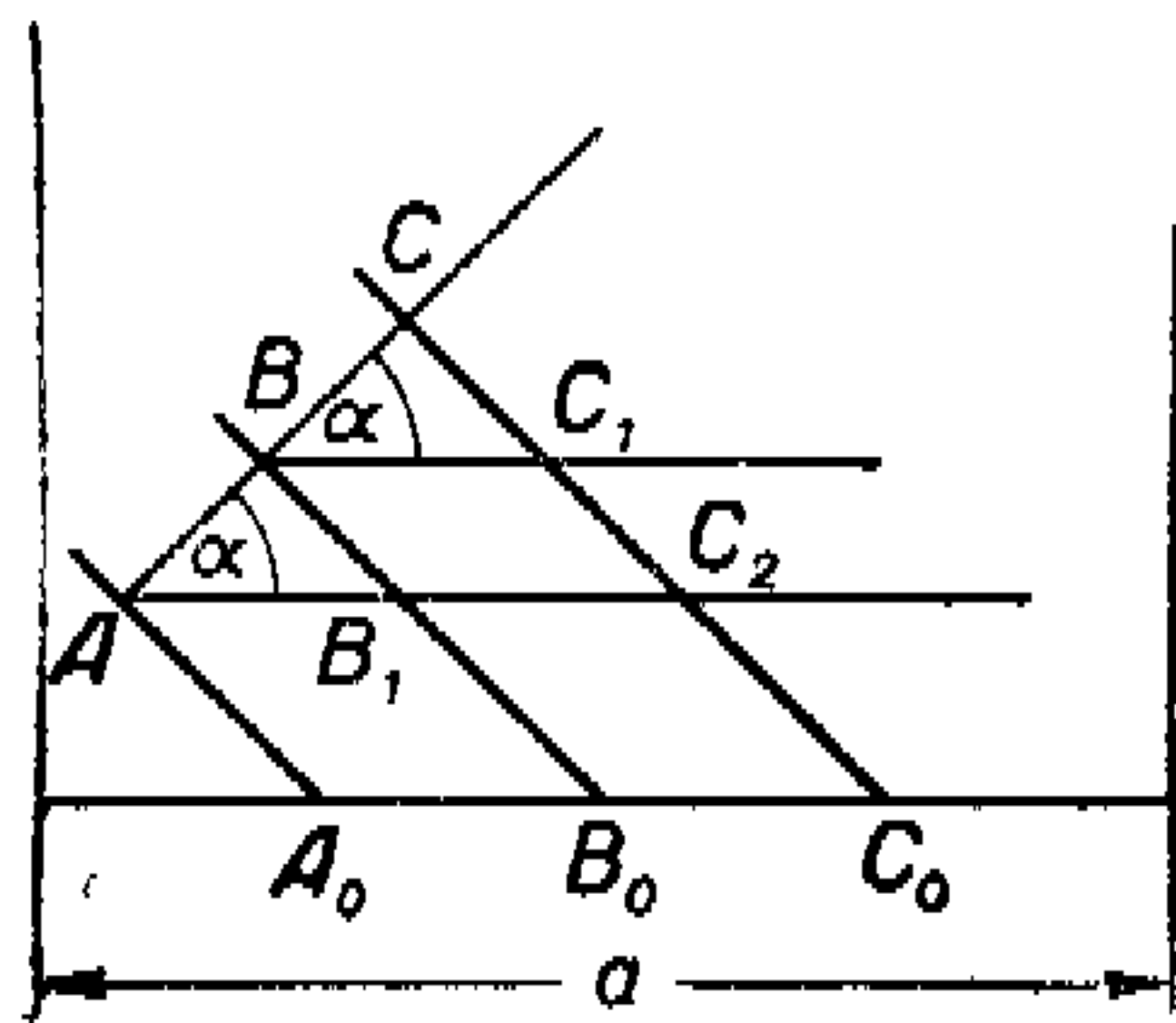


Рис. 43.

Пусть в сосуде кубической формы мы наблюдаем образование систем стоячих волн. Определим, какие из них могут считаться установившимися. Пусть  $AA_0$ ,  $BB_0$  и  $CC_0$  (рис. 43) представляют собой пересечение узловых плоскостей волн с плоскостью чертежа. При каких условиях эти волны образуют установившуюся систему?

Прежде всего:  $AB = BC = \frac{\lambda}{2}$ .

Нетрудно сообразить, что система будет установившейся только в том случае, когда  $AB_1 = BC_1 = B_1C_2 = \frac{a}{n}$ , где  $a$  — сторона куба, а  $n$  — целое число. Система волн может установиться в том случае, если продолжение узловых плоскостей разобьет ребро куба на целое число частей.

Из треугольника  $ABV_1$  получаем:

$$\frac{\lambda}{2} = \frac{a}{n_1} \cos \alpha. \quad (349)$$

Но плоскости волны пересекут не только указанное нами ребро куба (скажем, направленное параллельно оси  $X$ ), но и ребра, параллельные двум другим осям. Конечно, числа частей, на которые будут разделены эти ребра, могут, вообще говоря, быть другими, — это зависит от наклона узловых плоскостей к соответствующему ребру, — но во всяком случае при наличии устойчивых колебаний и эти числа должны быть целыми. Итак, условие установившейся системы волн будет:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\lambda}{2} &= \frac{a}{n_1} \cos \alpha, \\ \frac{\lambda}{2} &= \frac{a}{n_2} \cos \beta, \\ \frac{\lambda}{2} &= \frac{a}{n_3} \cos \gamma. \end{aligned} \right\} \quad (350)$$

Так как  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  — углы, которые образует нормаль к волне с осями координат, а для нее, как и для всякого вообще направления,  $\cos^2 \alpha + \cos^2 \beta + \cos^2 \gamma = 1$ , то из формулы (350) мы находим:

$$\frac{\lambda}{2} = \frac{a}{\sqrt{n_1^2 + n_2^2 + n_3^2}}, \quad \text{или} \quad \frac{2a}{\lambda} = \sqrt{n_1^2 + n_2^2 + n_3^2}, \quad (351)$$

а для косинусов находим:

$$\cos \alpha = \frac{n_1}{\sqrt{n_1^2 + n_2^2 + n_3^2}}, \quad \cos \beta = \frac{n_2}{\sqrt{n_1^2 + n_2^2 + n_3^2}}, \quad (352)$$

$$\cos \gamma = \frac{n_3}{\sqrt{n_1^2 + n_2^2 + n_3^2}}.$$

Таким образом, не все направления распространения волн вообще возможны. Число возможных направлений определяется величинами (352), в которых  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$  должны быть непременно целыми числами. При этом для каждой группы целых чисел  $n_1$ ,  $n_2$  и  $n_3$  возможна волна не любой длины, а только той, которая определяется соотношением (351.)

Подсчитаем теперь, сколько таких установившихся систем стоячих волн придется на какой-либо интервал спектра между частотами  $\nu$  и  $\nu + d\nu$ . Построим вспомогательную диаграмму, где на трех осях мы будем откладывать числа  $n_1$ ,  $n_2$  и  $n_3$ . Мы получим тогда кубическую решетку. Вершина каждого куба соприкасается с вершинами семи соседних кубов. Таким образом, будем к каждому кубу приурочивать одну из вершин, относя семь остальных к соседним, тогда на каждый куб будет приходиться по одной вершине и, стало быть, по одной группе значений  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$  (рис. 44).

Величина  $\frac{2a}{\lambda} = \sqrt{n_1^2 + n_2^2 + n_3^2}$  на нашей диаграмме представится расстоянием  $r$  от начала координат до данной точки  $n_1, n_2, n_3$ .

Возьмем одну восьмую сферического слоя между радиусами  $r$  и  $r + dr$ , т. е.

$$\frac{1}{8} 4\pi r^2 dr. \quad (353)$$

Величину  $r$  можно выразить через число волн, приходящихся на единицу длины  $z = \frac{1}{\lambda}$ , и через число колебаний  $\nu$ . В самом деле,  $\lambda = \frac{v}{\nu}$ , где  $v$  — скорость распространения волн. Итак,  $r = \frac{2a}{\lambda} = 2az = 2a \frac{\nu}{v}$ . Вставляя эти величины в формулу (353), находим:

$$\frac{1}{8} 4\pi (2a)^2 \frac{\nu^2}{v^3} 2a \frac{d\nu}{v} = 4\pi a^3 \frac{\nu^2 d\nu}{v^3} = Q_\nu. \quad (354)$$

Число единиц по формуле (354) равно числу единичных кубов нашей диаграммы, а по предыдущему это число единичных кубов равно числу групп значений  $n_1, n_2$  и  $n_3$ , укладываемых между  $r$  и  $r + dr$ , или, что то же, между  $\nu$  и  $\nu + d\nu$ . Итак, выражение (354) дает нам число групп  $n_1, n_2$  и  $n_3$ , или, что то же самое, число устойчивых систем волн, которые приходятся на интервал спектра от  $\nu$  до  $\nu + d\nu$ .

Можно показать, что этот результат будет верен не только для объема куба  $a^3$ , но и для любого объема  $\Omega$  другой формы. Итак,

$$Q_\nu = 4\pi\Omega \frac{\nu^2 d\nu}{v^3} \quad (355)$$

представляет собой число установившихся типов устойчивых колебаний в объеме  $\Omega$  и в интервале частот  $\nu$  и  $\nu + d\nu$ .

Этот результат годится как для продольных волн, так и для поперечных, причем, если речь идет о поперечных волнах, то необходимо считаться с возможностью поляризации волны. В общем случае мы будем иметь по каждому направлению две системы поперечных волн, поляризованных

под прямым углом друг к другу. Таким образом, для системы поперечных волн мы будем иметь:

$$Q_{\nu, \text{trans}} = 8\pi\Omega \frac{\nu^2 d\nu}{v^3}. \quad (356)$$

Если мы от частот  $\nu$  перейдем к длинам волн  $\lambda = \frac{v}{\nu}$ , то  $\nu^2$  надо будет заменить через  $\frac{v^2}{\lambda^2}$ , а  $d\nu$  — через  $\frac{v}{\lambda^2} d\lambda$  (знак минус мы опускаем, так как он только показывает, что увеличение частоты равносильно уменьшению длины волны). Тогда формула (355) принимает вид:

$$Q_{\lambda, \text{trans}} = 8\pi\Omega \frac{d\lambda}{\lambda^4}. \quad (357)$$

Если мы примем, как это делали Релей и Джинс, что на каждую степень свободы приходится одинаковое количество энергии  $\frac{kT}{2}$ , а на каждый тип колебательного движения приходится по две степени свободы (считая отдельно кинетическую и потенциальную энергии), то общее количество энергии, приходящееся на единицу объема, будет:

$$u_\lambda = \frac{8\pi kT}{\lambda^4}, \quad (358)$$

т. е. мы получаем известную формулу Релея-Джинса. Как известно, это соотношение хорошо изображает плотность энергии черного излучения для области длинных волн — для инфракрасного конца спектра. Для коротких же волн плотность непрерывно возрастает, стремясь к  $\infty$  по мере уменьшения  $\lambda$ . Это противоречие теории равномерного распределения с действительностью картинно изображалось в свое время профессором Эренфестом, как катастрофа Релея-Джинса.

Аналогичным расчетом воспользовался Дебай. Он предположил, что в любом твердом теле объема  $\Omega$  могут устанавливаться как продольные, так и поперечные установившиеся системы стоячих волн. Тогда на основе сказанного, считая и возможную поляризацию для поперечных волн, мы будем иметь для возможных состояний колебательного движения в интервале от  $\nu$  до  $\nu + d\nu$  число:

$$Q_\nu = 8\pi\Omega \nu^2 d\nu \left[ \frac{1}{v_t^3} + \frac{1}{2v_e^3} \right], \quad (359)$$

где  $v_t$  — скорость поперечных волн, а  $v_e$  — продольных.

Чтобы получить общее число устойчивых систем колебаний каких угодно частот, надо было бы выражение (359) проинтегрировать от 0 до  $\infty$ . Но интеграл у нас получится



расходящийся. Здесь получается то же, что в теории Релея-Джинса. Из этого затруднения Дебай вышел с помощью следующего искусственного приема. Он интегрирует не от 0 до  $\infty$ , а от 0 до некоторого максимального значения  $\nu_m$ , которое определяется так, чтобы интеграл выражения (359) дал числовое значение  $3N$ , где  $N$  — число атомов, заключенных в объеме  $\Omega$ .

Смысл всего этого вытекает из следующих соображений. Выражение (359) выведено на основе представления о непрерывной среде, но согласно атомной теории в этой непрерывной среде имеется  $N$  атомов. Система же  $N$  атомов, из которых каждый может колебаться в трех взаимно перпендикулярных направлениях с тремя различными частотами, при наличии взаимной связи может дать только  $3N$  различных видов колебаний. Следовательно,  $3N$  и будет наибольшим числом, которому может равняться интеграл выражения (359). Конечно, это — очень грубый прием для установления связи представлений о прерывной атомной структуре с обычными рассуждениями, исходящими из представлений о непрерывной среде.

Интегрируя выражение (359) по  $\nu$  от 0 до  $\nu_m$  и приравнявая полученное выражение  $3N$ , мы находим:

$$8\pi\Omega\left(\frac{1}{v_i^3} + \frac{1}{2v_e^3}\right)\frac{\nu_m^3}{3} = 3N. \quad (360)$$

Далее, мы уже знаем, что средняя энергия для колебания, обладающего частотой  $\nu$ , будет  $\frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$ . Поэтому общая

энергия будет выражаться следующим образом:

$$E = \int_0^{\nu_m} 8\pi\Omega\left(\frac{1}{v_i^3} + \frac{1}{2v_e^3}\right)\frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}\nu^3 d\nu, \quad (361)$$

или, вставляя сюда выражение (360), находим:

$$E = 9N \int_0^{\nu_m} \frac{h\nu^3 d\nu}{(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1)\nu_m^3}. \quad (362)$$

Рассмотрим два предельных случая: А и В.

<sup>1</sup> Мы можем отбросить  $\frac{h\nu}{2}$ , так как для нахождения удельной теплоты нам придется брать производную, и тогда член, зависящий от  $\frac{h\nu}{2}$ , все равно отпадает.

А. Пусть  $h\nu \ll kT$ , тогда  $e^{\frac{h\nu}{kT}} = 1 + \frac{h\nu}{kT}$  и, следовательно:

$$E = 9N \int_0^{\nu_m} \frac{\nu^3}{3\nu_m^3} kT = 3NkT = 3RT; \quad (363)$$

отсюда для предельного значения удельной теплоты  $C_{v\infty}$  получаем:

$$C_{v\infty} = \frac{dE}{dT} = 3R \cong 6 \frac{\text{кал}}{\text{град}},$$

т. е. число, соответствующее закону Дюлонга и Пти, если  $\Omega$ , а стало быть, и  $N$  — значения, взятые для 1 грамм-атома. Таким образом, в пределе мы получаем величину, вытекающую из классической физики.

В. Пусть теперь  $T$  мало, тогда значения  $\frac{h\nu}{kT}$  будут велики за исключением тех случаев, когда  $\nu$  малы. Поэтому при больших  $\nu$  подинтегральная функция обращается в нуль, и тогда предел  $\nu_m$  можно заменить через  $\infty$ . Сделав эту замену и вводя новое переменное  $x = \frac{h\nu}{kT}$ , мы получаем следующее приближенное значение:

$$E \cong 9N \frac{(kT)^4}{(h\nu_m)^3} \int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}. \quad (364)$$

Производя в интеграле (364) подстановку

$$\frac{1}{e^x - 1} = e^{-x} + e^{-2x} + e^{-3x} + \dots,$$

мы находим:

$$\begin{aligned} & \int_0^{\infty} x^3 (e^{-x} + e^{-2x} + e^{-3x} + \dots) dx = \\ & = 6 \left(1 + \frac{1}{2^4} + \frac{1}{3^4} + \frac{1}{4^4} + \dots\right) = \frac{\pi^4}{15} \cong 6,495^1. \end{aligned}$$

Вставляя эти данные в выражение (364), мы имеем:

$$E = 9N \frac{(kT)^4}{(h\nu_m)^3} \cdot 6,495;$$

<sup>1</sup> Интегралы вычисляются с помощью приема интегрирования по частям. Суммирование ряда дает:

$$6 \left(\frac{1}{1^4} + \frac{1}{2^4} + \frac{1}{3^4} + \dots\right) = \frac{\pi^4}{15}.$$

(См., например, Малков, Исчисление конечных разностей, гл. III, § 11, Одесса, 1911.)

отсюда:

$$C_v = \frac{dE}{dT} = 36Nk \left( \frac{kT}{h\nu_m} \right)^3 \cdot 6,495,$$

или

$$C_v = 36R \left( \frac{kT}{h\nu_m} \right)^3 \cdot 6,495.$$

Вводим новую величину  $\theta = \frac{h\nu_m}{k}$ , или так называемую *характеристическую температуру*, тогда

$$C_v = 77,94 \cdot C_\infty \left( \frac{T}{\theta} \right)^3. \quad (365)$$

Полученная формула выражает так называемый *закон третьей степени Дебая*.  $C_\infty = 3R$  означает предельное значение удельной теплоты.

Преобразуем теперь общее выражение (362). Введем переменную  $\frac{h\nu}{kT} = x$ ; при  $\nu = \nu_m \frac{h\nu}{kT}$  превращается в  $\frac{h\nu_m}{kT} = \frac{\theta}{T}$ . Введя эти величины, мы получаем:

$$E = 9NkT \left( \frac{T}{\theta} \right)^3 \int_0^{\frac{\theta}{T}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = 9NkT \cdot F \left( \frac{T}{\theta} \right).$$

Интеграл можно вычислить для различных значений  $\frac{T}{\theta}$ . Точно так же и удельная теплота, равная производной от  $E$  по  $T$ , выразится величиной  $9Nk$ , умноженной на некоторую функцию от  $\frac{\theta}{T}$ ; так как  $3Nk \cong C_{v,\infty}$  есть предельное значение удельной теплоты, вытекающее из закона Дюлонга и Пти, то

$$C_v = C_{v,\infty} f \left( \frac{\theta}{T} \right). \quad (366)$$

Приводим таблицу, составленную Дебаем для функции  $f$ :

$\frac{T}{\theta}$	$f \left( \frac{\theta}{T} \right)$	$\frac{T}{\theta}$	$f \left( \frac{\theta}{T} \right)$	$\frac{T}{\theta}$	$f \left( \frac{\theta}{T} \right)$
$\infty$	1,000	0,8	0,926	0,20	0,369
4	0,997	0,7	0,904	0,15	0,213
3	0,994	0,6	0,872	0,10	0,0758
2	0,988	0,5	0,825	0,075	0,0328
1,5	0,978	0,4	0,745	0,050	0,00974
1,0	0,952	0,3	0,607	0,025	0,00122
0,9	0,941	0,25	0,503	0,000	0,0000

На рисунке 45 показано, насколько близко вычисленная кривая сходится с наблюдаемыми величинами.

Проверка теории производится следующим путем. Опытные данные для какого-либо тела при разных температурах наносятся на кривую Дебая при разных значениях  $\theta$ . Подбирается такое значение  $\theta$  для данного вещества, при котором точки ложатся всего лучше на кривую. Это найденное

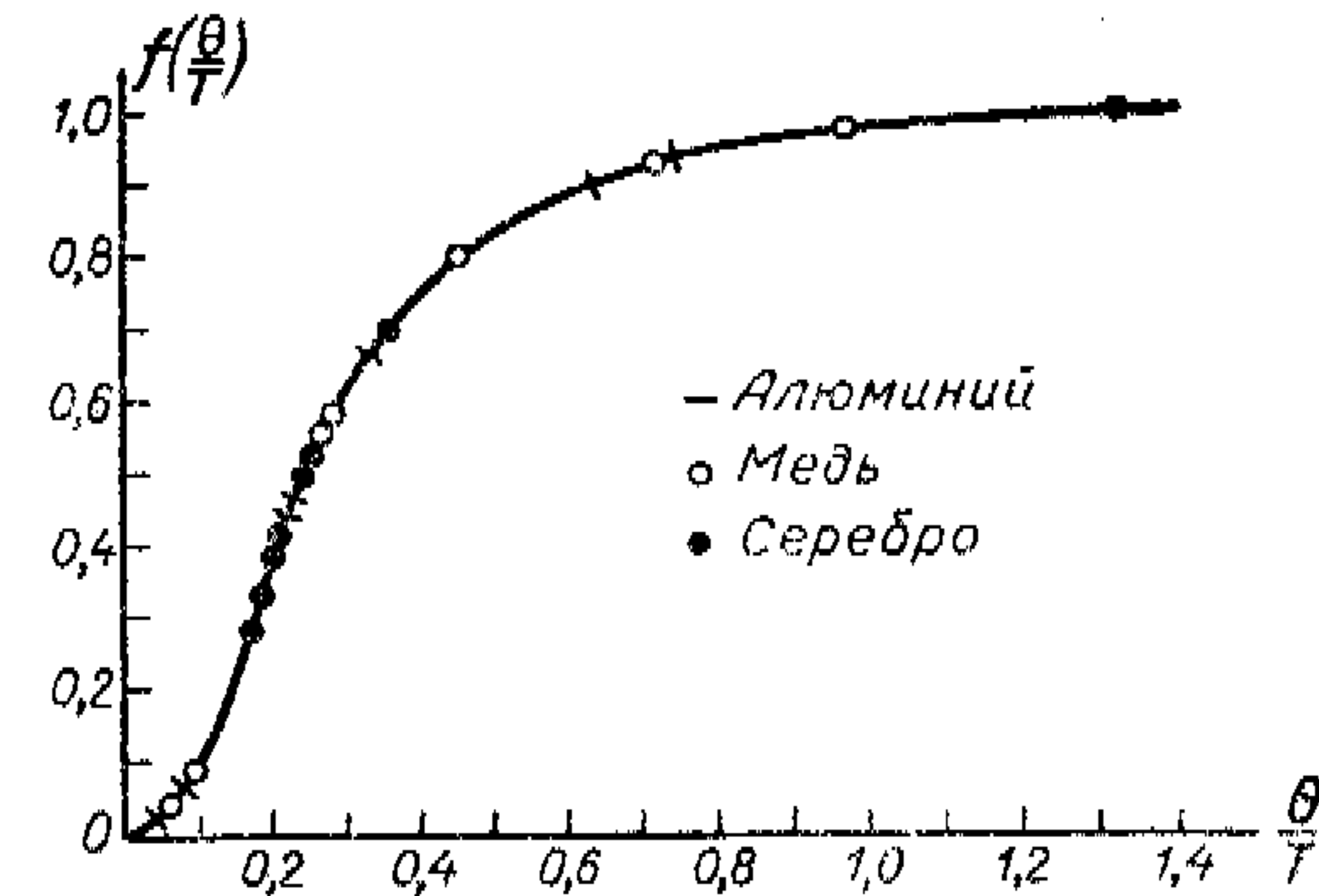


Рис. 45.

значение  $\theta$  сопоставляется с вычисленными непосредственно по формуле:

$$8\pi\Omega \left( \frac{1}{v_1^3} + \frac{1}{2v_2^3} \right) \frac{v_m^3 h^3 k^3}{k^3 h^3} = 9N;$$

так как  $\theta = \frac{h\nu_m}{k}$ , то

$$\theta^3 = \frac{9Nh^3}{8\pi\Omega \left( \frac{1}{v_1^3} + \frac{1}{2v_2^3} \right) k^3}. \quad (367)$$

В следующей таблице дано сопоставление  $\theta$ , полученных с помощью кривой Дебая, с вычисленными по формуле (367).

Как видно из таблицы и приведенной кривой, теория Дебая, несмотря на рискованное допущение, касающееся  $\nu_m$ , дает хорошее изображение хода процесса. Дальнейшее развитие этой теории дано Борном, который рассматривает непосредственно колебания в

пространственной решетке, не прибегая к теории колебаний в непрерывной среде, из которой исходил Дебай.

Металл	Наблюдаемое $\theta$	Вычисленное $\theta$
Al	396	399
Cu	309	329
Ag	215	212
Pb	95	72

В последнее время (1942—1950 гг.) проф. В. В. Тарасовым было сделано интересное развитие теории Дебая. В нашем изложении (см. выше) мы рассматривали, следуя Дебаю, систему стоячих волн (поперечных и продольных) в трехмерном пространстве. Тарасов рассмотрел случаи, когда изучаемое тело распадается на систему слоев или отдельных цепочек; тогда задача приводится к двумерной и одномерной. Мы не можем сейчас изложить это интересное исследование подробно и потому отсылаем читателя к подлиннику<sup>1</sup>. Однако остановим все-таки наше внимание на том, как связывается это новое исследование с рассмотренной нами теорией Дебая.

Мы видели (стр. 163), что энергия изучаемого нами тела

$$E = 9NkT \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \int_0^{\frac{\theta}{T}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}, \quad (a)$$

или

$$E = 9RT \frac{1}{\theta^3} \int_0^{\frac{\theta}{T}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}.$$

Удельная теплота получается дифференцированием  $E$  по  $T$ . На странице 116 цитированной работы Тарасова мы имеем обобщенное выражение (а) для любого числа измерений. Энергия  $E$  в упомянутой работе обозначена через  $U_m$ , число измерений через  $m$ ; итак:

$$U_m = 3mR \frac{T^{m+1}}{\theta_m^m} \int_0^{\frac{\theta_m}{T}} \frac{x^m dx}{e^x - 1}. \quad (б)$$

Полагая в формуле (б)  $m=3$ , мы получаем (а);  $\theta_m$  означает, что характеристическая температура берется для трехмерной системы. Для удельных теплот имеем:

$$C_m = 3m(m+1)R \left(\frac{T}{\theta}\right)^m \int_0^{\frac{\theta}{T}} \frac{x^m dx}{e^x - 1} - 3mR \frac{T^{(m+1)}}{\theta_m^m} \times \\ \times \left(\frac{\theta_m}{T}\right)^m \frac{1}{\frac{\theta_m}{T} - 1} \frac{\theta_m}{T^2},$$

или

$$C_m = 3m(m+1)R \left(\frac{T}{\theta_m}\right)^m \int_0^{\frac{\theta_m}{T}} \frac{x^m dx}{e^x - 1} - 3mR \left(\frac{\theta_m}{T}\right) \left[e^{\frac{\theta_m}{T}} - 1\right]^{-1}. \quad (в)$$

Если мы положим  $m=3$ , то получим функцию Дебая. В нашем изложении вместо функции (в) дана функция Дебая  $C_v = C_\infty f\left(\frac{\theta}{T}\right)$ , где  $C_\infty$  — предельное значение удельной теплоты, соответствующее закону Дюлонга и Пти.

При  $m=2$  и  $m=1$  из (б) и (в) мы получаем уравнение энергии и теплоемкости для слоев и цепей:

$$C_2 = 18R \left(\frac{T}{\theta}\right)^2 \int_0^{\frac{\theta_2}{T}} \frac{x^2 dx}{e^x - 1} - 6R \left(\frac{\theta_2}{T}\right) \left[e^{\frac{\theta_2}{T}} - 1\right]^{-1}, \quad (г_2)$$

$$C_1 = 6R \left(\frac{T}{\theta_1}\right)^1 \int_0^{\frac{\theta_1}{T}} \frac{x dx}{e^x - 1} - 3R \left(\frac{\theta_1}{T}\right) \left[e^{\frac{\theta_1}{T}} - 1\right]^{-1}. \quad (г_1)$$

Эти данные относятся к слоям и цепям без учета их взаимодействия. В работе, на которую сделана ссылка, указывается, как надо учитывать взаимодействия между слоями и цепями.

<sup>1</sup> В. В. Тарасов, Теория теплоемкости цепных и сложных структур, *Журнал физической химии*, 1950, т. XXIV, вып. 1, стр. 111—128; там же литература вопроса.



## ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ ОСНОВЫ КВАНТОВОЙ СТАТИСТИКИ

## § 30. Вывод функции распределения Ферми

В предыдущей главе мы видели, что трудности при проведении классической теории удельных теплот были устранены гипотезой прерывного, квантового распределения энергии, причем этим предположением дополнялись обычные классические приемы статистики. В дальнейшем развитие квантовой теории привело к тому, что в самые основы статистики стали вводить сразу основные положения квантовой теории. Этим устраняется необходимость в дальнейшем вводить в самый ход рассуждений какие-либо дополнения. Теоретически получается более стройная структура всего здания.

Мы остановим наше внимание прежде всего на статистике Ферми-Дирака, с успехом применяемой в электронной теории металлов. В этой области статистика Ферми-Дирака устраняет противоречие прежней теории электронов с опытом. Она дает правильный ход удельной теплоты в зависимости от температуры вблизи абсолютного нуля.

Мы уже видели в предыдущей главе, что число устойчивых систем волн в любом теле объема  $\Omega$  в интервале спектра  $\nu$  и  $\nu + d\nu$  выражается числом (355):

$$Q_\nu = 4\pi\Omega \frac{\nu^2 d\nu}{v^3}.$$

Можно ли применить этот вывод, данный для колебательных процессов, к поступательным движениям электронов в металле? Ответ на это дает волновая механика. В самом деле, соотношение де Бройля,

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p} = \frac{v}{\nu}, \quad (368)$$

дает возможность любому<sup>1</sup> значению импульса  $p = mv$  для движущегося электрона подобрать соответствующее значение частоты  $\nu$ . Это дает возможность распространить подсчет устойчивых систем волн на устойчивые значения импульса. Применение закона де Бройля приводит нас к тому, что импульсы движущихся электронов могут быть не какие угодно, а для заданного интервала импульса  $p$  и  $p + dp$  их будет совершенно определенное число.

Иначе говоря, импульс может принимать только определенные дискретные значения.

Вставим теперь в выражение (355) соотношение (368), мы получим:

$$Q_\nu = \frac{4\pi\Omega\nu^2 d\nu}{v^3} = \frac{4\pi\Omega p^2 dp}{h^3} = Q_p,$$

или для единицы объема:

$$\frac{4\pi p^2 dp}{h^3} = Q_{p(1)}. \quad (369)$$

Здесь  $Q_{p(1)}$  — число дискретных состояний импульса в интервале  $p$  и  $p + dp$ . Выражение (369) можно истолковать следующим образом:  $4\pi p^2 dp$  есть объем сферического слоя в пространстве импульсов (пространство фаз),  $h^3$  — размер ячейки; тогда  $Q_{p(1)}$  — число ячеек, помещающихся в указанном выше сферическом слое. Размер ячейки  $h^3$  является характерным для квантовой статистики; в классической статистике ячейки ничем не регламентировались. Далее идет разветвление квантовой статистики на две ветви: Ферми-Дирака и Бозе-Эйнштейна.

Первая статистика, применяемая к электронному газу в металлах, принимает, кроме того, принцип Паули, согласно которому не может быть двух электронов, которые бы находились в одинаковых состояниях; поэтому каждой ячейке фазового пространства может соответствовать или один электрон, или ни одного.

Статистика Бозе-Эйнштейна этого ограничения не знает, как это мы в дальнейшем и увидим.

Мы сказали, что согласно принципу Паули каждому состоянию (каждой ячейке пространства фаз) может соответствовать только один электрон, т. е. только один электрон может быть в состоянии, соответствующем этой ячейке. Это положение надо несколько расширить, если мы состояние

<sup>1</sup> Соотношение де Бройля приложимо к микромиру; для макроскопических движений оно не дает ничего нового по сравнению с классической теорией.

электрона будем характеризовать его так называемым *спином*, т. е. вращательным движением, обуславливающим его магнитный момент. Квантовая теория предусматривает для электрона возможность двух противоположных спинов. С этой точки зрения может быть четыре варианта вместо двух, имеющих место в том случае, когда спины не учитываются. Это различие схематически изображено на рисунке 46.

В самом деле, без учета спина возможны только два варианта: есть в данном состоянии один электрон или его нет. При учете спина возможны следующие варианты: по одному электрону в данном состоянии с противоположными спинами, два электрона в данном состоянии, но с противоположными

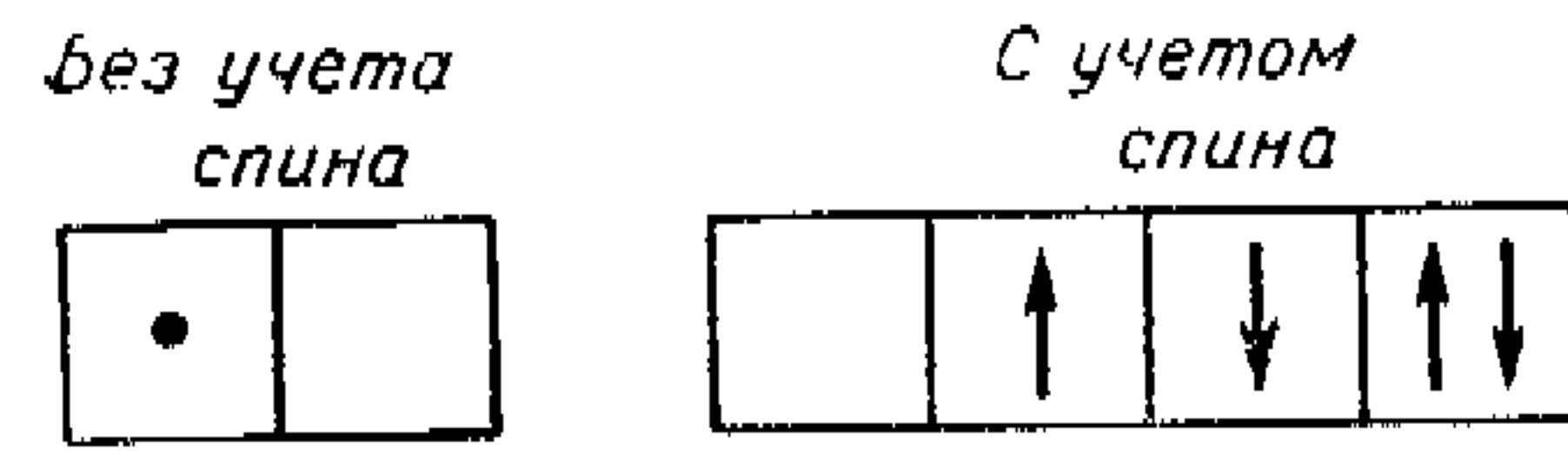


Рис. 46.

спинами, и, наконец, отсутствие электрона (всего 4 варианта). Таким образом, при учете спина число возможных комбинаций возрастает в два раза. Это обычно отмечается в формулах тем, что выражения, составлен-

ные без учета спина, умножаются на фактор  $g = 2$ .

Вместо выражения импульса в форме (369) можно ввести величину энергии, исходя из того, что  $E = \frac{p^2}{2m}$ , откуда

$p = (2m)^{\frac{1}{2}} E^{\frac{1}{2}}$  и  $dp = \frac{1}{2} (2m)^{\frac{1}{2}} E^{-\frac{1}{2}} dE$ . Вставляя эти величины в (369), получаем:

$$Q_s = \frac{2\pi\Omega}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} E_s^{\frac{1}{2}} dE. \quad (370)$$

Если мы будем учитывать спин, то должны будем выражение (370) умножить на  $g = 2$ .

Итак, в интервале энергии от  $E_s$  до  $E_s + dE$  мы имеем  $Q_s$  возможных состояний; для какого-либо другого интервала от  $E_{s1}$  до  $E_{s1} + dE$  получим другое число  $Q_{s1}$ , которое находится путем замены в формуле (370)  $E_s$  на  $E_{s1}$  и т. д.

Остановим наше внимание на каком-либо определенном интервале, для которого имеем  $Q_s$  состояний. Согласно принципу Паули, в каждом из этих состояний может быть или по одному электрону, или в этих состояниях электронов нет. Итак, пусть из  $Q_s$  состояний  $N_s$  заняты электронами, остающиеся  $Q_s - N_s$  пустые. Так как занятыми и незанятыми могут оказаться различные элементы  $Q_s$ , то число способов, которыми может быть осуществлено состояние, состоящее в том, что имеется  $Q_s - N_s$  свободных ячеек и  $N_s$  занятых,

выразится величиной  $\frac{Q_s!}{N_s!(Q_s - N_s)!}$ . Аналогичные выражения получим для других интервалов энергии от  $E_{s1}$  до  $E_{s1} + dE$  и т. д.

Считая, что распределения по отдельным интервалам между собой независимы, мы для величины, пропорциональной вероятности<sup>1</sup> состояния для всех интервалов, взятых вместе, получим:

$$P = \prod \frac{Q_s!}{N_s!(Q_s - N_s)!}. \quad (371)$$

Величины  $\frac{Q_s!}{N_s!(Q_s - N_s)!}$  пропорциональны вероятностям. При нахождении наиболее вероятного распределения по формуле (371) надо иметь в виду, что

$$\sum N_s = N, \quad (372)$$

т. е.  $\sum N_s$  должна равняться общему числу электронов и, кроме того:

$$\sum N_s E_s = E_0, \quad (373)$$

т. е. общая энергия есть заданная величина.

Для нахождения наиболее вероятного распределения мы возьмем сначала логарифм выражения (371), преобразуем его, приведя к возможно более простому выражению, и приравняем нулю вариацию от  $\ln P$ ; причем необходимо иметь в виду, что вариации  $\delta N_s$  не являются независимыми; они связаны условием, вытекающим из равенства нулю вариаций от выражений (372) и (373).

Составляем  $\ln P$ ;  $\ln P = - \sum [\ln Q_s! - \ln N_s! - \ln (Q_s - N_s)!]$ .

Преобразуем полученное выражение, пользуясь приближенной формулой Стирлинга:  $Q_s! = Q_s^{Q_s} e^{-Q_s}$ . В результате преобразований найдем:

$$\ln P = - \sum N_s \ln \frac{N_s}{Q_s - N_s} + Q_s \ln \frac{Q_s - N_s}{Q_s}.$$

При варьировании необходимо иметь в виду, что  $\delta Q_s = 0$ , так как число стационарных состояний заранее определено. После некоторых преобразований получаем:

$$\delta \ln P = - \sum \delta N_s \ln \frac{N_s}{Q_s - N_s} = 0 \quad (374)$$

<sup>1</sup> Эта величина, пропорциональная вероятности, называется иногда *термодинамической вероятностью*.

при следующих дополнительных условиях:

$$\sum \delta N_s = 0 \quad \text{и} \quad \sum E_s \delta N_s = 0. \quad (375)$$

Для нахождения наиболее вероятного распределения мы так же, как при нахождении максвелловского распределения, как наиболее вероятного в классической статистике, умножаем выражения (375) на  $\alpha$  и  $\beta$  и прибавляем к равенству (374). Получаем:

$$\sum \delta N_s \left( \ln \frac{N_s}{Q_s - N_s} + \alpha + \beta E_s \right) = 0, \quad (376)$$

или иначе:

$$\delta \left( - \ln P + \alpha \sum N_s + \beta \sum E_s N_s \right) = 0. \quad (377)$$

Условие (376) приводится к равенству:

$$\ln \frac{N_s}{Q_s - N_s} = -\alpha - \beta E_s,$$

откуда:

$$\frac{N_s}{Q_s - N_s} = e^{-\alpha - \beta E_s},$$

или

$$N_s = \frac{Q_s}{e^{\alpha + \beta E_s} + 1} = Q_s f, \quad (378)$$

где

$$f = \frac{1}{e^{\alpha + \beta E_s} + 1} \quad (379)$$

есть функция Ферми.

### § 31. Истолкование значений коэффициентов $\alpha$ и $\beta$ функции Ферми

Прежде чем приступить к истолкованию значений постоянных в функции Ферми, необходимо обратить внимание на одну парадоксальную особенность сделанного нами вывода, которая при поверхностном знакомстве может ускользнуть от изучающего. Когда мы подсчитываем различные способы, которыми можно осуществить распределение, характеризующееся тем, что  $N_s$  электронов обладают возможными состояниями в числе  $N_s$  (из общего числа  $Q_s$ ), а в остающихся  $Q_s - N_s$  возможных состояниях не находится ни одного электрона, мы считались с возможностью, что эти  $N_s$  могут быть выбраны из любых  $Q_s$ ; то же относится и к незанятым

электронами состояниям  $Q_s - N_s$ . Однако мы при этом совершенно не считались с такими возможностями, как перестановка электронов между  $N_s$  занятыми электронами ячейками. Это — характерная особенность квантовой статистики: электроны считаются абсолютно неразличимыми между собой, так что два состояния, отличающиеся только тем, что два электрона в двух занятых электронами ячейках переставлены между собой, принимаются за одно состояние.

Разумно истолковать эту особенность квантовой статистики можно только так: в данных вопросах перестановка электронов между ячейками не играет сколько-нибудь заметной роли. Выводить же отсюда следствие, как это делают энтузиасты современной квантовой физики, что электроны абсолютно неразличимы друг от друга и что это доказано современной квантовой теорией, значит впадать в область метафизики в смысле антидиалектики. Вообще не может быть двух абсолютно неразличимых объектов; может быть только одно, что в целом ряде вопросов эти несомненно существующие различия могут и не играть сколько-нибудь заметной роли.

Переходим теперь к выяснению смысла постоянных  $\alpha$  и  $\beta$  в функции Ферми. Уравнение (377), если в нем выразить логарифм вероятности через энтропию  $S$ , можно написать в следующем виде:

$$\delta \left( \frac{S}{k} - \alpha N - \beta E_0 \right) = 0.$$

Отсюда следует, что

$$\frac{1}{k} \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E_0, \Omega} = \alpha \quad (380)$$

и

$$\frac{1}{k} \left( \frac{\partial S}{\partial E_0} \right)_{N, \Omega} = \beta, \quad (381)$$

где индексы  $E_0$ ,  $\Omega$ ,  $N$  при производных означают, что в выражении (380) надо считать энергию и объем металла постоянными, а в выражении (381) — число электронов и объем металла. Температура и давление устанавливаются из термодинамического соотношения:

$$T ds = d\varepsilon + p d\omega, \quad (382)$$

где малые буквы относятся к единице массы, за которую можно выбрать массу электрона. Тогда  $E_0 = N\varepsilon$ ,  $\Omega = N\omega$  и  $S = Ns$ , откуда получаем:

$$dE_0 = \varepsilon dN = N d\varepsilon; \quad d\Omega = \omega dN = N d\omega; \quad dS = s dN = N ds. \quad (383)$$



Вставляя эти величины, умноженные на  $N$ , в формулу (382) т. е. в формулу

$$NT ds = Nd\varepsilon + Np d\omega,$$

мы находим:

$$T dS - sT dN = dE_0 - \varepsilon dN + p d\Omega - p\omega dN,$$

или

$$T dS = dE_0 + p d\Omega - dN(\varepsilon - Ts + p\omega),$$

где

$$\varepsilon - Ts + p\omega = \varphi$$

есть так называемый *термодинамический потенциал*. Итак:

$$T dS = dE_0 + p d\Omega - \varphi dN. \quad (384)$$

Отсюда находим величины, входящие в выражение (380) и (381), а именно:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E_0}\right)_{\Omega, N} = \frac{1}{T} \quad (385)$$

и

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{\Omega, E_0} = -\frac{\varphi}{T}. \quad (386)$$

Вставляя выражения (383) и (386) в формулы (380) и (381), получаем:

$$\beta = \frac{1}{kT} \text{ и } \alpha = -\frac{\varphi}{kT}. \quad (387)$$

Итак, мы выяснили значение постоянных в функции Ферми.

### § 32. Основные свойства функции Ферми

Вставляя выражение для  $\beta$  по формуле (387) в выражение функции Ферми, мы получаем:

$$f = \frac{1}{e^{\alpha + \frac{E}{kT}} + 1}. \quad (388)$$

Вводим обозначение  $e^{\alpha} = \frac{1}{A}$ , откуда  $A = e^{-\alpha}$  и  $-\alpha = \ln A$ ; тогда

$$f = \frac{1}{\frac{1}{A} e^{\frac{E}{kT}} + 1}. \quad (389)$$

Предположим, что  $A \ll 1$ , тогда  $\frac{e^{\frac{E}{kT}}}{A} \gg 1$ , и единицей в формуле (389) можно пренебречь; мы получим:

$$f_1 = A e^{-\frac{E}{kT}},$$

т. е. мы пришли к функции распределения Максвелла. Отсюда следует, что при  $A \ll 1$  функция Ферми переходит в функцию Максвелла. Само собой разумеется, что в этом предельном случае функция Ферми не даст результатов, сколько-нибудь отличающихся от классической статистики.

Таким образом, наиболее характерные для статистики Ферми результаты мы получили в том случае, когда  $A \gg 1$ . Этот критерий носит название *критерия вырождения*. Электронный газ в металле при соблюдении этого условия называется *вырожденным*. Для выяснения того, в каких именно случаях мы получаем  $A \gg 1$ , нам необходимо более детально ознакомиться с видом функции Ферми.

Возьмем функцию Ферми в виде  $f = \frac{1}{\frac{1}{A} e^{\frac{E}{kT}} + 1}$  и по-

ложим, что  $A \gg 1$ :

Пусть энергия  $E$  возрастает от 0. Когда энергия близка к нулю, значение  $e^{\frac{E}{kT}}$  близко к единице, а будучи разделено на  $A \gg 1$ , оно дает дробь, малую по сравнению с единицей.

При  $E = 0$  и малых значениях  $E$ , пока  $\frac{1}{A} e^{\frac{E}{kT}}$  мало по сравнению с единицей, функция  $f$  практически ничем не отличается от единицы. По мере увеличения энергии  $E$  мы можем найти такое значение энергии  $\bar{E}$ , при котором

$$e^{\frac{\bar{E}}{kT}} = A, \quad (390)$$

тогда  $f = \frac{1}{2}$ .

Если мы внесем значение  $A$  выражения (390) в формулу (389), то получим функцию Ферми в виде:

$$f = \frac{1}{e^{\frac{E-\bar{E}}{kT}} + 1} = \frac{1}{e^u + 1}. \quad (391)$$

Во втором из выражений (391) введена новая переменная  $u$ , связанная с энергией соотношением  $u = \frac{E-\bar{E}}{kT}$ . Если  $E$  бу-

дет возрастать дальше, превосходя  $\bar{E}$ , то функция  $f$  будет быстро убывать, стремясь асимптотически к нулю. Ход сплошной кривой на рисунке 47 изображает изменение функции  $f$  в связи с изменением энергии  $E$ .

Для более детального изучения хода изменения функции  $f$  вблизи значения  $f = \frac{1}{2}$  рассмотрим производную по  $u$  от выражения (391).

Производная  $\frac{\partial f}{\partial u} = -\frac{e^u}{(1+e^u)^2}$  обладает следующим свой-

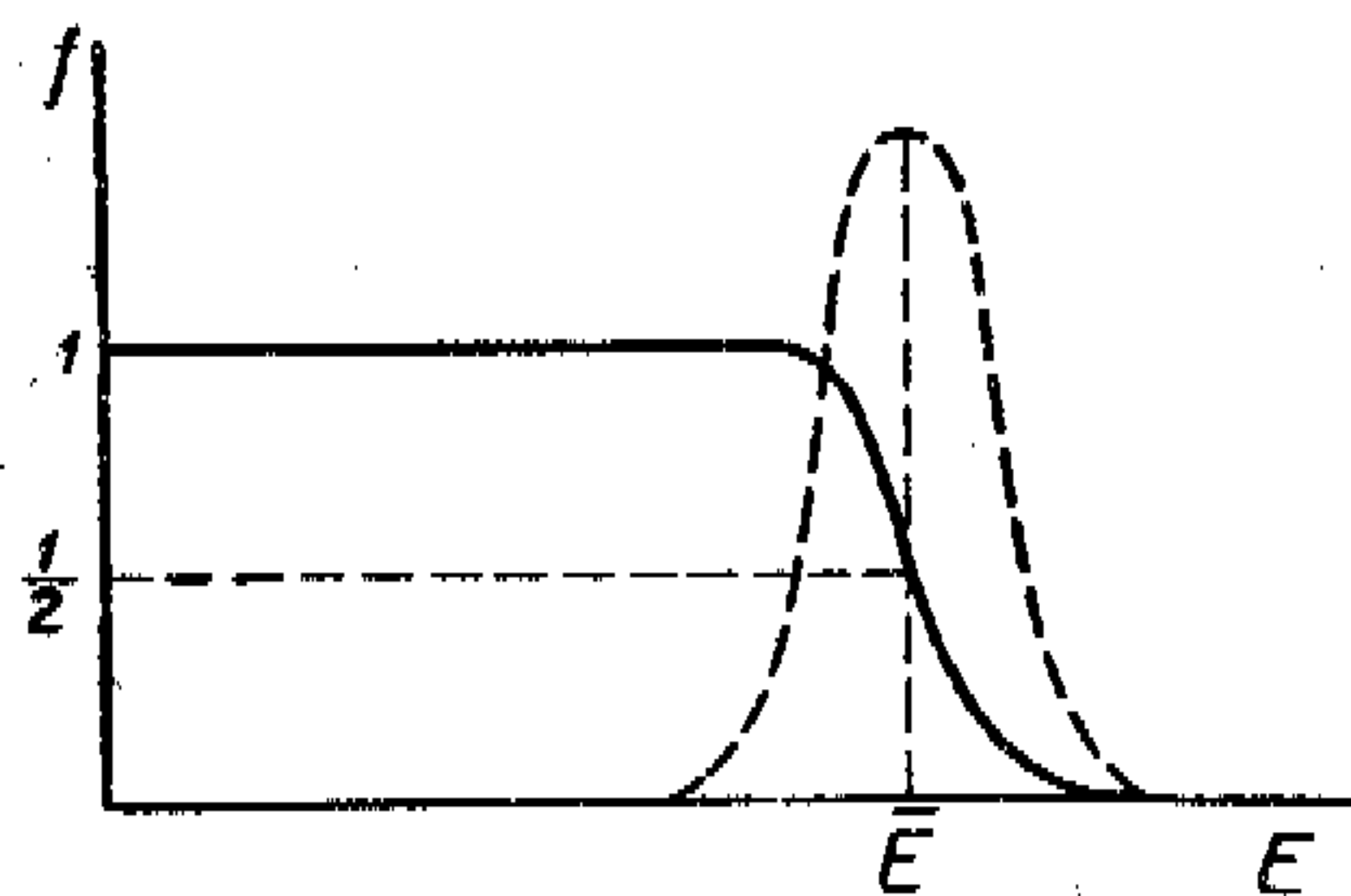


Рис. 47.

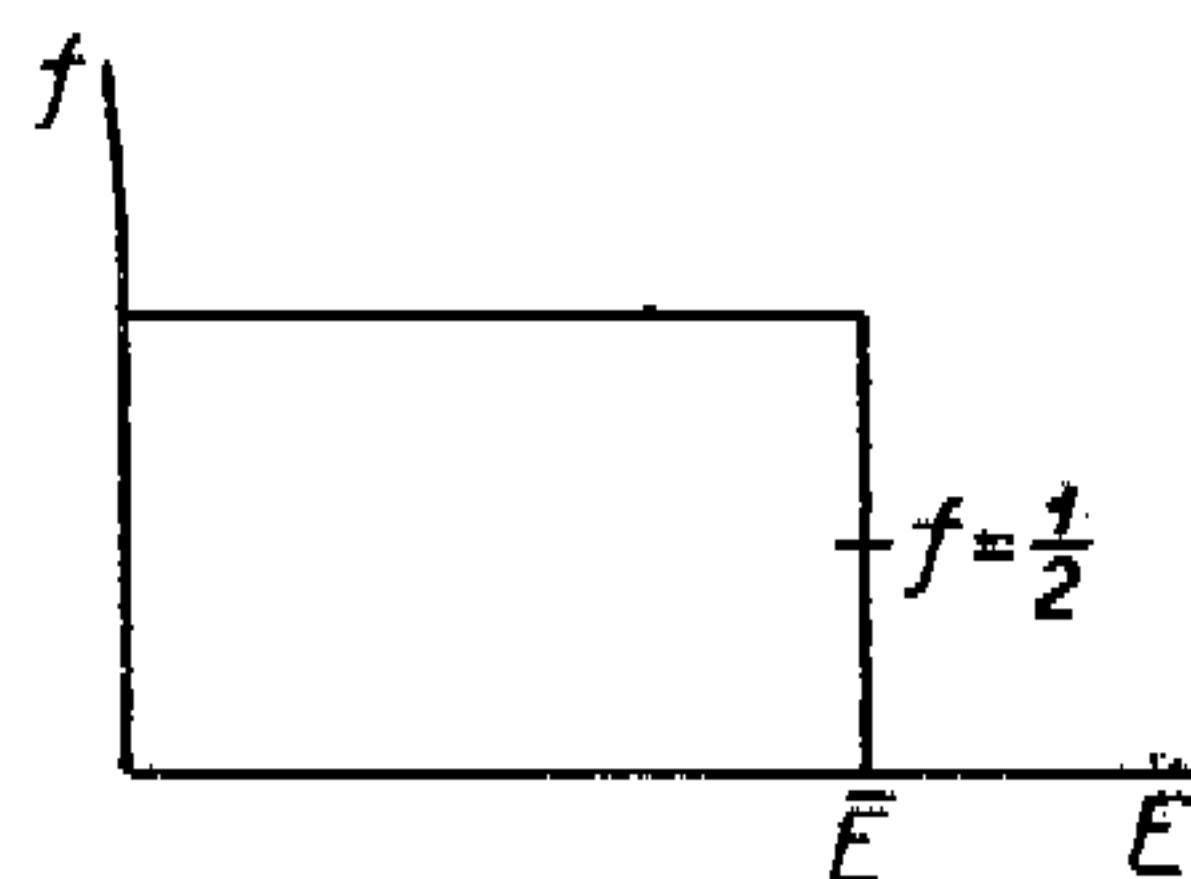


Рис. 48.

ством. Если мы умножим числитель и знаменатель  $\frac{\partial f}{\partial u}$  на  $e^{-2u}$ , то получим:

$$\frac{\partial f}{\partial u} = -\frac{e^{-u}}{[(e^u + 1)e^{-u}]^2} = -\frac{e^{-u}}{(1 + e^{-u})^2}.$$

Последнее выражение показывает, что функция  $\frac{\partial f}{\partial u}$  не изменяет своего значения при замене  $u$  на  $-u$ , т. е. другими словами, функция  $\frac{\partial f}{\partial u}$  — четная функция. Так как  $u = \frac{E - \bar{E}}{kT}$ ,

то это показывает, что  $\frac{\partial f}{\partial u}$  будет изображаться симметричной кривой по отношению  $\bar{E}$ , что и изображено на рисунке 47 пунктирной кривой<sup>1</sup>.

Составим теперь выражение для производной  $f$  по  $E$ :

$$\frac{\partial f}{\partial E} = \frac{\partial f}{\partial u} \frac{\partial u}{\partial E} = -\frac{e^u}{(1+e^u)^2} \frac{1}{kT}. \quad (392)$$

<sup>1</sup> Так как знак  $\frac{\partial f}{\partial u}$  — отрицательный, то правильно было бы изобразить кривую (пунктирную) в виде зеркального изображения по отношению к плоскости, проходящей через ось абсцисс. Для экономии места на рисунке изображена кривая  $-\frac{\partial f}{\partial u}$ .

Посмотрим, чему будет равняться  $\frac{\partial f}{\partial E}$  при  $E = \bar{E}$ . При этом значении энергии  $u = 0$  и  $e^u = 1$  и, следовательно,  $\frac{\partial f}{\partial E} = -\frac{1}{4kT}$ .

Ясно, что это значение  $\frac{\partial f}{\partial E}$  есть тангенс угла наклона касательной к кривой  $f = \varphi(E)$ , проведенной в точке  $E = \bar{E}$ . Прежде всего ясно, что в этой области  $f$  убывает, кроме того, спадание будет тем круче, чем ниже температура. При абсолютном нуле  $\frac{\partial f}{\partial E} = -\infty$ , т. е. касательная образует прямой угол с осью абсцисс. Ход кривой при абсолютном нуле изображен схематически на рисунке 48.

### § 33. Критерий вырождения

Мы видели (см. формулу (370)), что

$$Q_s = \frac{2\pi g \Omega}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}} dE;$$

далее,  $N_s = Q_s f$ , а сверх того  $N = \sum N_s$ . Так как  $Q_s$  выражено через дифференциал  $dE$ , то сумму в выражении  $\sum N_s$  мы должны заменить интегралом. Итак:

$$N = \frac{2\pi g \Omega}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} E^{\frac{1}{2}} f dE.$$

Интегрируя по частям и замечая, что функция  $f$  при  $E \rightarrow \infty$  стремится к нулю как показательная функция, а при  $E \rightarrow 0$  равна единице, вследствие чего член с подстановкой обращается в нуль, мы получаем:

$$N = \frac{2\pi g \Omega}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \left\{ \frac{2}{3} f E^{\frac{3}{2}} \Big|_0^{\infty} - \int_0^{\infty} \frac{2}{3} \frac{\partial f}{\partial E} E^{\frac{3}{2}} dE \right\}. \quad (393)$$

Изучив ход функции  $f$ , мы без труда найдем связь  $A$  с плотностью, температурой и массой электрона и таким путем сможем определить, при каких условиях электронный газ вырождается в указанном выше смысле.

Так как  $\frac{\partial f}{\partial E}$  не равно нулю только в непосредственной близости к области  $\bar{E}$ , то приближенно можно считать, что в области, где  $\frac{\partial f}{\partial E} \neq 0$ ,  $E$  имеет значение  $\bar{E}$ , и потому при

вычислении интеграла  $\frac{2}{3} (\bar{E})^{\frac{3}{2}}$  можно вынести за знак интеграла. Тогда выражение (393) принимает вид:

$$N = \frac{2\pi g \Omega}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{2}{3} (\bar{E})^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} \frac{\partial f}{\partial E} dE = \frac{4\pi g \Omega}{3h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} (\bar{E})^{\frac{3}{2}}. \quad (394)$$

Двойная подстановка, как мы видели выше, равна нулю, а  $\int_0^{\infty} f = -1$ , так как при верхнем пределе  $f = 0$ , а при нижнем  $f = 1$ . Далее, по формуле (390) имеем:

$$\frac{\bar{E}}{kT} = \ln A \quad \text{или} \quad \bar{E} = kT \ln A. \quad (395)$$

Вставляем значение (395) в формулу (394) и, кроме того, вводим обозначение  $n = \frac{N}{\Omega}$ , где  $n$  — число электронов в  $1 \text{ см}^3$ . Тогда:

$$(\ln A)^{\frac{3}{2}} = \frac{3nh^3}{4\pi g \cdot 2^{\frac{3}{2}}} \frac{1}{(mkT)^{\frac{3}{2}}} = \frac{3}{4\pi g \cdot 2^{\frac{3}{2}}} \frac{nh^3}{(mkT)^{\frac{3}{2}}}. \quad (396)$$

Величина  $\frac{3}{4\pi g \cdot 2^{\frac{3}{2}}}$  представляет собой числовой фактор, не

играющий существенной роли. Вопрос о том, будет ли  $A$  большой или малой величиной по сравнению с единицей, решается тем, каков будет второй множитель, именно:

$$\frac{nh^3}{(kmT)^{\frac{3}{2}}}. \quad (397)$$

Таким образом,  $A$  будет тем больше, чем плотность  $n$  больше и чем меньше масса частиц  $m$  и температура  $T$ .

Если мы подсчитаем значение выражения (397) для серебра, считая, что на каждый атом серебра приходится по одному свободному электрону, то значение выражения (397) будет для температуры  $T = 300^\circ$  порядка  $10^4$ . Таким образом, даже для средних температур порядка  $30^\circ \text{C}$  электронный газ в серебре будет в состоянии вырождения. Это объясняется малой массой электрона. Наоборот, если мы сделаем подсчет для обычных газов, то даже для очень низких температур условие  $A \gg 1$  не будет выполнено. Таким образом, в теории газов статистика Ферми не дает ничего нового и

в то же время она дает существенно новое, как мы увидим, в области электронной теории металлов и именно потому, что указанное условие в этом случае выполняется:  $A \gg 1$ .

Условие  $A \gg 1$  для электронного газа может быть выполнено при сравнительно очень высокой температуре, если плотность очень велика, например, у так называемых белых карликовых звезд, у которых плотность есть величина порядка  $50\,000$  (т. е.  $1 \text{ см}^3$  имеет массу в  $50 \text{ кг}$ ). Однако вопрос о наличии таких высоких плотностей не может считаться окончательно выясненным, так как расчет плотности, тщательно выполненный для спутника Сириуса, исходит из предположения, что Сириус — звезда двойная. В то же время есть данные, что система Сириуса не двойная, а тройная. Если это так, то расчеты надо весьма существенным образом исправить. Кроме того, расчеты основываются на количестве света, испускаемого этой карликовой звездой. Присутствие же вблизи карликовой звезды другой звезды громадной яркости может дать весьма большой процент отраженного света, который принимается за собственный свет карликовой звезды. По этой причине вопрос о возможности гигантских плотностей, приписываемых некоторым звездам, еще подлежит дальнейшему обследованию. Однако, несомненно, что если будет доказано наличие таких плотностей, то это повлечет к тому, что в этих случаях электронный газ должен находиться в состоянии вырождения.

### § 34. Подсчет средней энергии свободного электрона в металле

Выражения:  $N = \sum N_s$  и  $E_0 = \sum N_s E_s$  при условии, что

$$Q_s = \frac{2\pi g \Omega}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}} dE$$

принимают вид интегралов:

$$N = \frac{2\pi g \Omega}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} E^{\frac{1}{2}} f dE \quad \text{и} \quad E_0 = \frac{2\pi g \Omega}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} E^{\frac{3}{2}} f dE. \quad (398)$$

Вводим для сокращения обозначение

$$\frac{2\pi g (2m)^{\frac{3}{2}} \Omega}{h^3} = C.$$



Тогда выражения (398) принимают вид:

$$N = -C \int_0^{\infty} E^{\frac{1}{2}} f dE \quad \text{и} \quad E_0 = -C \int_0^{\infty} E^{\frac{3}{2}} f dE. \quad (399)$$

Интегрируя по частям и замечая, что члены с подстановкой обращаются в нуль, так как  $f$  при  $E \rightarrow \infty$  стремится к нулю по закону показательной функции и потому убывает быстрее, чем  $E^{\frac{3}{2}}$  и  $E^{\frac{5}{2}}$ , мы будем иметь вместо (399) следующие выражения:

$$N = \frac{2}{3} C \int_0^{\infty} E^{\frac{3}{2}} \frac{\partial f}{\partial E} dE \quad \text{и} \quad E_0 = \frac{2}{5} C \int_0^{\infty} E^{\frac{5}{2}} \frac{\partial f}{\partial E} dE. \quad (400)$$

Вводим теперь вместо  $E$  переменную  $u = \frac{E - \bar{E}}{kT}$ , тогда

$$\frac{\partial f}{\partial E} dE = \frac{\partial f}{\partial u} \frac{\partial u}{\partial E} dE = \frac{\partial f}{\partial u} du.$$

Переходя к новой переменной, мы замечаем, что верхний предел так и остается прежним, что же касается нижнего, то при  $E = 0$

$$u = u_1 = -\frac{\bar{E}}{kT} = -\omega_2.$$

Однако производная  $\frac{\partial f}{\partial u}$  не равна нулю только вблизи  $u = 0$  в пределах  $u = \pm \epsilon$ , где  $\epsilon$  — малая величина; поэтому, если  $\frac{\bar{E}}{kT}$  по абсолютной величине значительно больше  $\epsilon$ , то  $-\omega_2$  можно заменить через  $-\infty$ , а тогда все вычисления значительно упрощаются. При этих условиях выражения (400) принимают вид:

$$N = \frac{2}{3} C \int_{-\infty}^{+\infty} E^{\frac{3}{2}} \frac{\partial f}{\partial u} du \quad \text{и} \quad E_0 = \frac{2}{5} C \int_{-\infty}^{+\infty} E^{\frac{5}{2}} \frac{\partial f}{\partial u} du. \quad (401)$$

Итак, вычисление выражений (401) приводится к вычислению интеграла вида:

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{E^\rho}{\rho} \frac{\partial f}{\partial u} du.$$

Помня, что  $u = \frac{E - \bar{E}}{kT}$ , мы находим:

$$E = \bar{E} \left( 1 + \frac{kT}{\bar{E}} u \right),$$

откуда:

$$E^\rho = (\bar{E})^\rho \left[ 1 + \rho \left( \frac{kT}{\bar{E}} \right) u + \frac{\rho(\rho-1)}{1 \cdot 2} \left( \frac{kT}{\bar{E}} \right)^2 u^2 + \dots \right].$$

Поэтому

$$I = \frac{(\bar{E})^\rho}{\rho} \int_{-\infty}^{+\infty} \left[ \frac{\partial f}{\partial u} + \rho \left( \frac{kT}{\bar{E}} \right) u \frac{\partial f}{\partial u} + \frac{\rho(\rho-1)}{1 \cdot 2} \left( \frac{kT}{\bar{E}} \right)^2 \frac{\partial f}{\partial u} u^2 + \dots \right] du. \quad (402)$$

Мы ограничиваемся вторым членом разложения ввиду того, что члены ряда быстро убывают. Тогда интеграл  $I$  можно изобразить в следующем виде:

$$I = \frac{(\bar{E})^\rho}{\rho} \left[ u_0 + \rho \left( \frac{kT}{\bar{E}} \right) u_1 + \frac{\rho(\rho-1)}{1 \cdot 2} \left( \frac{kT}{\bar{E}} \right)^2 u_2 + \dots \right], \quad (403)$$

где

$$u_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial f}{\partial u} du, \quad u_1 = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial f}{\partial u} u du, \quad u_2 = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial f}{\partial u} u^2 du. \quad (404)$$

Таким образом, все дело сводится к вычислению интегралов выражений (404). Что касается первого интеграла, то

$$u_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} f = -1 \quad \text{на основании общих свойств функции } f \text{ (§ 32).}$$

Мы видели, что  $\frac{\partial f}{\partial u}$  — четная функция (§ 32), отсюда  $u \frac{\partial f}{\partial u}$  есть функция нечетная, а тогда ввиду того, что пределы у нас  $\pm \infty$ ,  $u_1 = 0$ . Остается, следовательно, вычислить только последний из интегралов выражения (404).

Так как  $u^2 \frac{\partial f}{\partial u}$  — четная функция, то  $u_2$  можно представить так:

$$u_2 = 2 \int_0^{\infty} u^2 \frac{\partial f}{\partial u} du.$$

Дальнейшее преобразование ведется следующим образом:

$$\frac{\partial f}{\partial u} = -\frac{e^{-u}}{(1+e^{-u})^2} = -\frac{d}{du} \left( \frac{1}{1+e^{-u}} \right).$$

Заметим, что

$$\frac{1}{1+e^{-u}} = 1 - e^{-u} + e^{-2u} - e^{-3u} + \dots;$$

отсюда:

$$\begin{aligned} \frac{d}{du} \left( \frac{1}{1+e^{-u}} \right) &= \frac{d}{du} (1 - e^{-u} + e^{-2u} - e^{-3u} + \dots) = \\ &= e^{-u} - 2e^{-2u} + 3e^{-3u} - \dots \end{aligned}$$

Итак:

$$-u_2 = 2 \int_0^{\infty} u^2 \frac{e^{-u}}{(e^{-u} + 1)^2} du =$$

$$= 2 \int_0^{\infty} (u^2 e^{-u} - 2u^2 e^{-2u} + 3u^2 e^{-3u} - 4u^2 e^{-4u} + \dots) du.$$

Вычислим первый из интегралов:

$$\int_0^{\infty} u^2 e^{-u} du = \int_0^{\infty} -u^2 e^{-u} + 2 \int_0^{\infty} e^{-u} u du =$$

$$= \int_0^{\infty} -2ue^{-u} + 2 \int_0^{\infty} e^{-u} du = \frac{2}{1^2}.$$

Остальные интегралы приводятся к только что вычисленному:

$$\int_0^{\infty} 2u^2 e^{-2u} du = \frac{1}{2^2} \int_0^{\infty} z^2 e^{-z} dz = \frac{1}{2^2} \cdot 2;$$

$$\int_0^{\infty} 3u^2 e^{-3u} du = \frac{1}{3^2} \int_0^{\infty} z^2 e^{-z} dz = \frac{1}{3^2} \cdot 2 \text{ и т. д.}$$

Итак:

$$-u_2 = 2^2 \left( \frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} + \frac{1}{3^2} - \frac{1}{4^2} + \dots \right) = 4 \cdot \frac{\pi^2}{12}.$$

Вставляя найденные нами значения  $u_0$ ,  $u_1$ ,  $u_2$  в формулу (403), мы получаем:

$$I = \frac{(\bar{E})^p}{p} \left[ -1 - \frac{p(p-1)}{1 \cdot 2} \left( \frac{kT}{\bar{E}} \right)^2 \frac{\pi^2}{3} + \dots \right]. \quad (405)$$

Теперь остается только подставить вместо  $p$  значения  $\frac{3}{2}$  и  $\frac{5}{2}$ , тогда мы получим соответствующие значения интеграла  $I$  для вычисления выражений (401):

$$N = -\frac{2C}{3} (\bar{E})^{\frac{3}{2}} \left[ 1 + \frac{1}{2} \pi^2 \left( \frac{kT}{\bar{E}} \right)^2 \right],$$

$$E_0 = -\frac{2C}{5} (\bar{E})^{\frac{5}{2}} \left[ 1 + \frac{5}{8} \pi^2 \left( \frac{kT}{\bar{E}} \right)^2 \right].$$

Полагая, что вторые члены в скобках представляют собой величины малые по сравнению с единицей, мы получим для средней энергии электрона:

$$\epsilon_0 = \frac{E_0}{N} = \frac{3}{5} \bar{E} \left[ 1 + \frac{\pi^2}{2} \left( \frac{kT}{\bar{E}} \right)^2 \right] = \frac{3}{5} \bar{E} + \frac{3}{10} \pi^2 \frac{k^2}{E^2} T^2,$$

или

$$\epsilon_0 = E_0 + \frac{\gamma}{2} T^2, \quad (406)$$

где

$$\gamma = \frac{3}{5} \pi^2 \frac{k^2}{E^2}. \quad (407)$$

Для удельной теплоты, рассчитанной для одного электрона, находим:

$$c_v = \gamma T. \quad (408)$$

Таким образом, по мере приближения к  $T=0$   $c_v$  стремится к нулю. Этим устраняется то противоречие, которое не удалось устранить в классической теории электронов. Именно, согласно классической теории, энергия электрона будет  $\frac{3}{4} kT$ , или для 1 грамм-атома электронов  $E = \frac{3}{2} kTN =$

$= \frac{3}{2} RT$ , а удельная теплота  $C_v = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{3}{2} R \cong 3 \frac{\text{кал}}{\text{град}}$ , т. е.

удельная теплота вплоть до абсолютного нуля сохраняет свое постоянное значение, тогда как опыт дает величину, стремящуюся к нулю. Это как раз и дает формула (408), рассчитанная по статистике Ферми. Энергия как функция температуры изображена графически на рисунке 49, причем сплошная линия изображает изменение энергии как функции  $T$  по классической теории, а пунктирная — по статистике Ферми.

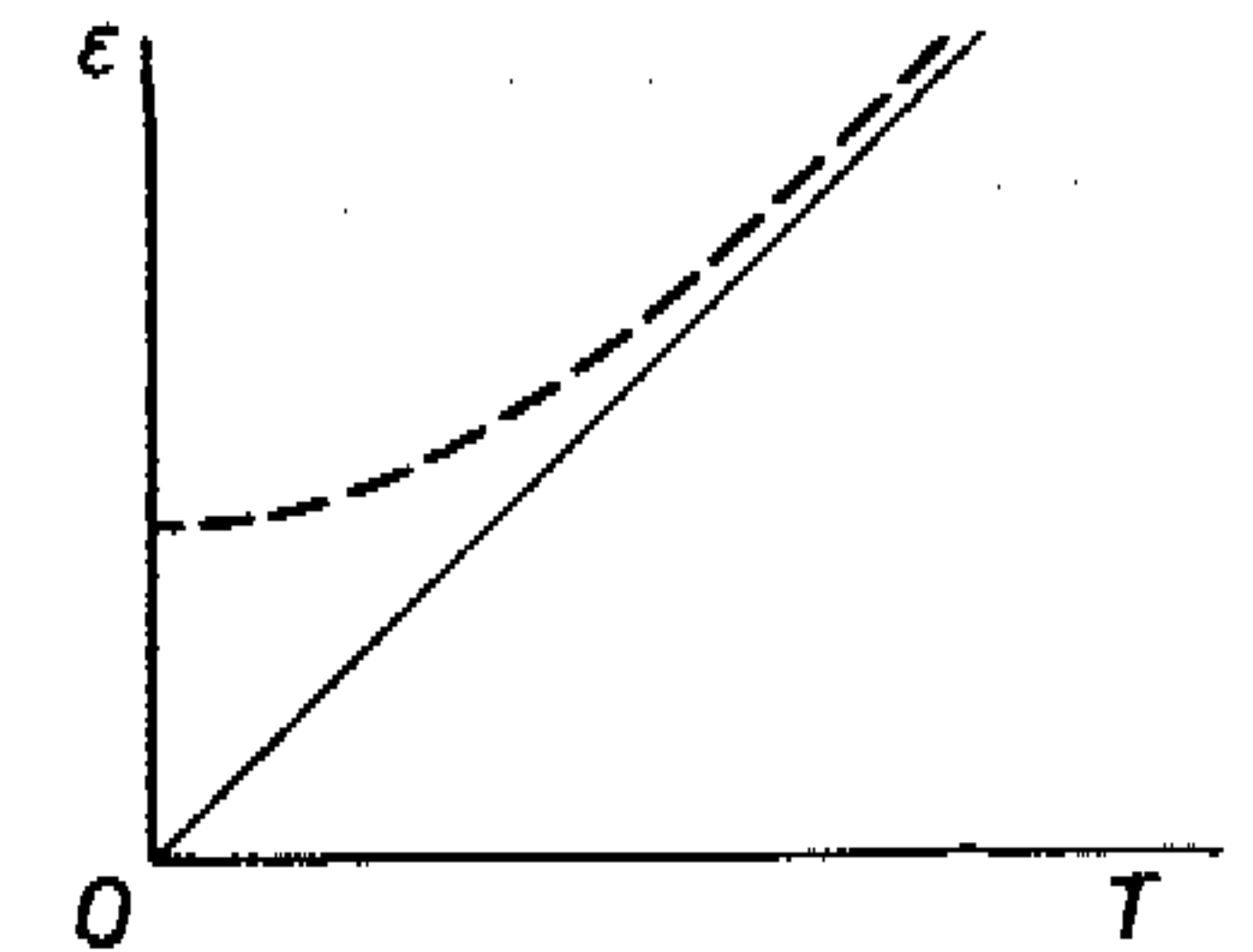


Рис. 49.

Если вычислить по статистике Ферми теплопроводность металла и его электропроводность, то можно определить их отношение  $\frac{K}{\sigma}$ . Это отношение отличается от найденного нами путем самых элементарных рассуждений (гл. 1) только числовым коэффициентом, именно, вместо коэффициента  $\frac{3}{4}$ , полученного нами, и 2, полученного Лорентцом на основе строгих расчетов, проведенных по классической теории; статистика Ферми дает значение  $\frac{\pi^2}{3}$ , которое ближе подходит

к тому, что дают опытные данные. Ввиду того, что расчеты очень сложны и длинны, мы не будем на них останавливаться. Расчет числа электронов, испускаемых накалившимся телом, точно так же приводит к результату, мало чем отличающемуся от выводов классической теории, ввиду этого мы также не будем на нем останавливаться.

### § 35. Статистика Бозе—Эйнштейна

Если разобранная нами статистика Ферми—Дирака решила противоречие, с которым столкнулась классическая теория электронов, и именно в вопросе об удельной теплоте металлов, то в области теории излучения, в области статистики фотонов, наиболее подходящей является статистика Бозе—Эйнштейна. Мы изложим с помощью этой статистики вывод распределения энергии в спектре абсолютно черного тела. Это распределение было получено впервые Планком и послужило началом учения о квантах. Мы дадим тот вывод, предложенный Бозе, в котором было дано первое изложение этого варианта квантовой статистики<sup>1</sup>.

Исходить мы будем, как и в статистике Ферми, из подсчета числа устойчивых систем волн в интервале спектра от  $\nu_s$  до  $\nu_s + d\nu$ , т. е. от величины  $\frac{4\pi Q}{c^3} \nu_s^2 d\nu$  (§ 29, уравнение (355)). Скорость  $v$  мы здесь заменили скоростью света  $c$ , так как фотоны движутся со скоростью света. Далее, так как речь идет о поперечных волнах, то по каждому из возможных направлений распространения колебания могут быть различным образом поляризованы. Наиболее общий случай сводится к двум системам волн, поляризованных во взаимно перпендикулярных плоскостях. Итак, мы примем за число устойчивых систем волн в интервале  $\nu_s, \nu_s + d\nu$  величину

$$Q_s = \frac{8\pi Q \nu_s^2 d\nu}{c^3}. \quad (409)$$

Если в статистике Ферми число электронов  $N_s$ , соответствовавших устойчивым состояниям  $Q_s$ , должно было удовлетворять условию  $N_s \ll Q_s$  (если отвлечься от спина), то для статистики Бозе возможно  $N_s > Q_s$ . Поэтому каждой ячейке из числа  $Q_s$  может соответствовать по нескольку фотонов. Обозначим через  $p_r^s$  число ячеек в интервале  $\nu_s, \nu_s + d\nu$ , которым соответствует  $i$  фотонов, где  $i$  может быть только целым числом, в том числе и нулем.

<sup>1</sup> Этот вывод был изложен Бозе в письме к А. Эйнштейну от 2.VII 1924 г. (письмо было опубликовано в *Zeitschr. f. Phys.*).

Итак:

$$Q_s = p_0^s + p_1^s + p_2^s + \dots + p_r^s,$$

или

$$\sum_{r=0}^{r=r} p_r^s = Q_s. \quad (410)$$

Число возможных способов осуществить это распределение по всем интервалам  $Q_s$  будет:

$$P = \prod \frac{Q_s!}{p_0^s! p_1^s! \dots p_r^s!}. \quad (411)$$

Здесь, как и при выводе распределения Ферми, предполагается, что распределение в каждом из интервалов не зависит от распределения во всех соседних  $Q_s$ .

Логарифмируем выражение (411); в результате получаем:

$$\ln P = \sum_s \ln Q_s! - \sum_s \sum_r \ln p_r^s! \quad (412)$$

Заменяя  $Q_s!$  и  $p_r^s!$  по формуле Стирлинга, находим:

$$\ln P = \sum_s Q_s \ln Q_s - \sum_s Q_s - \sum_s \sum_r p_r^s \ln p_r^s + \sum_s \sum_r p_r^s. \quad (413)$$

Принимая во внимание формулу (410), получаем:

$$\ln P = \sum_s Q_s \ln Q_s - \sum_s \sum_r p_r^s \ln p_r^s. \quad (414)$$

Берем вариацию:

$$\delta \ln P = - \sum_s \sum_r \delta p_r^s (\ln p_r^s + 1) \quad (415)$$

при следующих дополнительных условиях:

$$\sum_s \sum_r \delta p_r^s = 0, \quad (A)$$

$$\sum_s \sum_r h\nu_s r \delta p_r^s = 0. \quad (B)$$

Первое из этих условий выражает ту мысль, что число устойчивых состояний  $Q_s$  и  $\sum Q_s$  неизменно, второе дает постоянство энергии  $\sum_s \sum_r h\nu_s r p_r^s = E_0$ . Так как  $p_r^s$  есть число ячеек  $s$ , которым соответствует  $r$  фотонов, что для подсчета энергии этих фотонов надо число  $p_r^s$  умножить на



энергию  $r$  фотонов:  $rh\nu_s$ . Умножаем соотношение (А) на  $\lambda_s$  и соотношение (В) на  $\frac{1}{\beta}$  и прикладываем к равенству (415). Полученному уравнению можно удовлетворить, приняв для всех коэффициентов при  $\delta p_r^s$  условие:

$$1 + \ln p_r^s + \lambda_s + \frac{h\nu_s r}{\beta} = 0. \quad (416)$$

Производя в этом выражении подстановку  $(1 + \lambda_s) = -\ln B_s$ , мы находим:

$$\ln p_r^s = \ln B_s - \frac{h\nu_s r}{\beta},$$

или

$$p_r^s = B_s e^{-\frac{rh\nu_s}{\beta}}. \quad (417)$$

Вставляя выражение (417) в формулу (410) и замечая, что получающийся ряд есть обыкновенная геометрическая убывающая прогрессия, мы приходим к выводу:

$$Q_s = B_s \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu_s}{\beta}}}. \quad (418)$$

Теперь остается только подсчитать величину энергии:

$$E_0 = \sum_s \sum_r h\nu_s r p_r^s = \sum_s h\nu_s B_s \sum_r r e^{-\frac{rh\nu_s}{\beta}}. \quad (419)$$

Для того чтобы подсчитать вторую сумму в выражении (419), прежде всего заменяем в ней  $\frac{h\nu_s}{\beta}$  через  $\alpha$ , тогда сумма примет вид:

$$\sum_r r e^{-r\alpha}. \quad (420)$$

Далее замечаем, что  $\sum e^{-r\alpha} = \frac{1}{1 - e^{-\alpha}}$ , откуда дифференцированием по  $\alpha$  находим:

$$\frac{d}{d\alpha} \sum e^{-r\alpha} = -\sum r e^{-r\alpha} = \frac{d}{d\alpha} \left( \frac{1}{1 - e^{-\alpha}} \right) = -\frac{e^{-\alpha}}{(1 - e^{-\alpha})^2}.$$

Сравнивая с формулой (420), находим:

$$\sum r e^{-r\alpha} = \frac{e^{-\alpha}}{(1 - e^{-\alpha})^2}.$$

Вставляя далее эту величину в выражение (419) и заменяя  $B_s$  через  $Q_s$  согласно формуле (418), мы находим:

$$E_0 = \sum \frac{h\nu_s Q_s}{e^{\frac{h\nu_s}{\beta}} - 1}. \quad (421)$$

Эта формула дает нам спектральное распределение энергии  $E_0$ . Таким же путем, как и в случае статистики Ферми, мы находим, что  $\beta = kT$ . Заменяя в формуле (421)  $Q_s$  через его выражение, находим для интервала спектра от  $\nu$  до  $\nu + d\nu$  величину:

$$E_\nu d\nu = \frac{8\pi h\nu^3 d\nu}{c^3 (e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1)}. \quad (422)$$

т. е. формулу Планка. Из формулы (421) мы видим, что в данном случае функция распределения будет:

$$f = \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{\beta}} - 1} = \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \quad (423)$$

Это и есть функция распределения Бозе — Эйнштейна при условии, что энергия выражается через  $h\nu$ . Наиболее существенное отличие от функции Ферми сводится к знаку при 1.

Если  $h\nu \ll kT$ , формула Планка переходит в формулу Релея — Джинса:

$$E_\nu d\nu = \frac{8\pi}{c^3} kT \nu^2 d\nu, \quad (424)$$

выраженную в частотах; заменяя  $\nu$  через  $\frac{c}{\lambda}$  и отсюда  $|d\nu| = \frac{c}{\lambda^2} |d\lambda|$ , находим обычное выражение закона Релея — Джинса:

$$E_\lambda d\lambda = \frac{8\pi}{\lambda^4} kT d\lambda. \quad (425)$$

Мы не будем останавливаться на том, каким решениям волнового уравнения Шредингера соответствуют статистики Бозе — Эйнштейна и Ферми — Дирака. Можно показать, что состояния, изображаемые симметричными функциями, соответствуют статистике Бозе — Эйнштейна, а состояния, изображаемые антисимметричными<sup>1</sup> функциями, соответствуют ста-

<sup>1</sup> Если в нашей системе при перестановке двух частиц величина функции не изменяется, то мы имеем дело с симметричной функцией. Если при этом изменяется знак, то функция будет асимметричной.

тистике Ферми — Дирака, и что оба эти типа решений ведут к отказу от индивидуализации частиц. Мы не будем говорить об этом здесь потому, что вопрос касается истолкований рассмотренных нами случаев с точки зрения волновой механики и по существу не касается самих приемов статистики как таковых. Кроме того, как мы уже говорили, отказ от индивидуализации частиц можно рассматривать только так, что в данной области теории индивидуализации частиц не проявляется в каких-либо осязательных результатах.

Глава девятая

## ТЕОРИЯ ФЛЮКТУАЦИЙ

### § 36. Общие соображения о флюктуациях

В задачах, решаемых методом кинетической теории, как правило, отыскиваются средние значения числа молекул, находящихся в том или ином объеме, или отыскивается число молекул, обладающих скоростью, лежащей в определенных пределах. Однако ясно, что при наличии хаотического движения молекул в двух одинаковых близлежащих объемах не может быть в точности одинакового числа молекул. Равно, как в двух группах молекул, скорости которых лежат между заданными пределами, не может быть в точности одного и того же числа молекул.

Однако по мере усовершенствования методов экспериментального исследования появилась потребность в подсчете именно этих отступлений от средних величин, которыми обычно пренебрегали. Классическим примером подобных отступлений является так называемое *броуновское движение*. Мельчайшие частички какого-либо вещества, скажем, краски, взвешенные в воде, обнаруживают под микроскопом непрерывные движения. Путем сложных и крайне остроумных исследований было доказано, что эти движения объясняются ударами молекул жидкости, в которой взвешены данные частицы. Чаще всего для этой цели употребляют желтую краску: гуммигут (или камбоджа), которую разбалтывают в воде. Движение объясняется тем, что число ударов молекул о данную частицу с различных сторон этой частицы непрерывно меняется. Частица движется туда, куда в данный момент направлен избыток в числе ударяющихся частиц. Направление это непрерывно меняется, и потому частички кажутся движущимися без всякого порядка наподобие мошек в рое.

О том, что это движение, открытое английским ботаником Броуном, должно быть молекулярного происхождения,

высказывался ряд ученых в начале второй половины XIX века (Винер и К. А. Тимирязев). Однако строгое доказательство молекулярного происхождения этого движения было проведено уже в первые годы XX века (А. Эйнштейн, М. Смолуховский, Ж. Перрен и Б. В. Ильин).

Всякие отступления от среднего значения, в числе ли частиц, приходящихся на данный объем, или в скорости движения, или в направлении движения, носят название *флуктуаций*. Мы уже с подобными вопросами сталкивались, именно, когда мы изучали наиболее вероятное распределение частиц в данном объеме.

Пусть мы имеем  $N$  молекул в некотором объеме  $V$ . Если мы предполагаем, что молекулы в среднем распределяются равномерно, то для числа молекул  $\nu$ , находящихся в малой доле  $v$  всего объема  $V$ , мы найдем из элементарных соображений:

$$\nu = \frac{N}{V} v. \quad (426)$$

Мы ставим вопрос, какова вероятность  $W_n$ , что в данном объеме  $v$  будет не  $\nu$  частиц, а какое-либо число  $n \neq \nu$ . Мы нашли (см. стр. 91)

$$W_n = \frac{v^n}{n!} e^{-v} \quad (427)$$

при условии, что  $v \ll N$ . Эта формула обычно приписывалась М. Смолуховскому, однако, изучая труды забытого русского теоретика Н. Н. Пирогова, удалось установить, что соотношение (427) было установлено Пироговым за 16 лет до Смолуховского.

Уравнение (427) дает нам величину вероятности отклонения  $(n - \nu)$ . Подсчитаем теперь среднее (наиболее вероятное) отклонение  $n$  от среднего числа  $\nu$ . Так как отступление  $n$  одинаково вероятно в обе стороны от  $\nu$ , то для наиболее вероятного отклонения надо брать  $\delta = \sqrt{(n - \nu)^2}$ . Определяем:

$$\overline{(n - \nu)^2} = \sum (n - \nu)^2 W_n = \sum n^2 W_n - 2\nu \sum n W_n + \nu^2 \sum W_n.$$

Вычисления дают:

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^{\infty} W_n &= e^{-v} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{v^n}{n!} = e^{-v} e^{+v} = 1; \\ -2\nu \sum_{n=0}^{\infty} n W_n &= -2\nu \sum_{n=0}^{\infty} n \frac{e^{-v}}{n!} v^n = -2\nu^2 \sum_{n=0}^{\infty} e^{-v} \frac{v^{n-1}}{(n-1)!} = \\ &= -2\nu^2 e^{-v} e^v = -2\nu^2, \end{aligned}$$

так как

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{v^{n-1}}{(n-1)!} = \frac{d}{dv} e^v.$$

Далее:

$$\begin{aligned} \sum n^2 W_n &= e^{-v} \sum n^2 \frac{v^n}{n!} = e^{-v} \cdot v \frac{d}{dv} \left( v \frac{d}{dv} \sum \frac{v^n}{n!} \right) = \\ &= e^{-v} \cdot v \frac{d}{dv} \sum n \frac{v^n}{n!}, \end{aligned}$$

с другой стороны:

$$e^{-v} \cdot v \frac{d}{dv} v \frac{d}{dv} \sum \frac{v^n}{n!} = e^{-v} v \frac{d}{dv} v e^v = e^{-v} v (e^v + v e^v) = v + v^2.$$

Итак:

$$(n - \nu)^2 = v + v^2 - 2v^2 + v^2 = v.$$

Таким образом,

$$\delta = \sqrt{(n - \nu)^2} = \sqrt{v}.$$

Среднее относительное отступление есть

$$\frac{\delta}{\nu} = \frac{\sqrt{v}}{\nu} = \frac{1}{\sqrt{v}}.$$

Чем больше число  $\nu$ , тем отступление меньше. Пусть, например,  $\nu = 100$ ,  $\delta = 10$ , тогда  $\frac{\delta}{\nu} = \frac{1}{10}$ . Если  $\nu = 10\,000$ ,  $\delta = 100$ , то  $\frac{\delta}{\nu} = \frac{100}{10\,000} = \frac{1}{100}$ .

Выразим теперь  $W_n$  через  $\delta_1 = \frac{n - \nu}{\nu}$ . Логарифмируем выражение (427):

$$\ln W_n = n \ln v - v - \ln n! = n \ln v - v - \frac{1}{2} \ln 2\pi n - n \ln n + n,$$

или

$$\begin{aligned} \ln W_n &= -\frac{1}{2} \ln 2\pi n + (n - \nu) + n \ln v - n \ln n = \\ &= -\frac{1}{2} \ln 2\pi n + (n - \nu) - n \ln \frac{n}{\nu}. \end{aligned}$$

Преобразуем последний член:

$$\begin{aligned} -n \ln \frac{n}{\nu} &= n \ln \left( 1 + \frac{n - \nu}{\nu} \right) = -n \left[ \frac{n - \nu}{\nu} - \frac{1}{2} \frac{(n - \nu)^2}{\nu^2} + \dots \right] = \\ &= -(n - \nu) \left[ \frac{n - \nu}{\nu} - \frac{1}{2} \frac{(n - \nu)^2}{\nu^2} \right] - \nu \left[ \frac{n - \nu}{\nu} - \frac{1}{2} \frac{(n - \nu)^2}{\nu^2} \right]. \end{aligned}$$



Вставляем найденное выражение в  $\ln W_n$ :

$$\ln W_n = -\frac{1}{2} \ln 2\pi n + (n - \nu) - (n - \nu) \left[ \frac{n - \nu}{\nu} - \frac{1}{2} \frac{(n - \nu)^2}{\nu^2} \right] - \nu \left[ \frac{n - \nu}{\nu} - \frac{1}{2} \frac{(n - \nu)^2}{\nu^2} \right];$$

$$\ln W_n = -\frac{1}{2} \ln 2\pi n - \frac{1}{2} \frac{(n - \nu)^2}{\nu^2}.$$

Откуда:

$$W_n = \frac{1}{\sqrt{2\pi n}} e^{-\frac{(n - \nu)^2}{2\nu^2}}. \quad (428)$$

Вставляя  $\delta_1 = \frac{n - \nu}{\nu}$ , имеем:

$$W_n = \frac{1}{2\pi\nu} e^{-\frac{\delta_1^2 \nu}{2}}. \quad (429)$$

(заменяем  $n$  через  $\nu$ , так как от замены под корнем при условии, что  $n$  мало отличается от  $\nu$ , изменение получается малое).

Остановим теперь наше внимание на тех физических явлениях, где наблюдаются флуктуации.

1. Классическим примером, как мы уже говорили, является броуновское движение. Этим движением мы займемся прежде всего.

2. Отступлениями от равномерного распределения объясняется голубой цвет неба и явление так называемой опалесценции при критическом состоянии, когда благодаря той же причине, т. е. благодаря отступлениям от равномерного распределения частиц, сначала прозрачная среда становится мутной из-за неоднородности показателя преломления.

3. Далее, в наших радиоприборах флуктуации становятся заметными благодаря огромному усилению неравномерности потоков движущихся электронов. Представим себе прямолинейный медный изолированный провод. Если к нему не приложено напряжение, то мы в нем не должны иметь потока электронов. Но электроны в металле движутся хаотически, и в отдельные моменты в отдельных местах возникают токи весьма кратковременные, направленные в ту или другую сторону. Этот самопроизвольно возникший ток, во много раз усиленный, вызывает в радиотелефоне шум и представляет собой неприятную помеху в радиопередачах на большое расстояние, где по необходимости требуется большое усиление.

4. Наконец, в чувствительных приборах маленькие зеркала, висят на тонких кварцевых нитях, и тончайшие проволочки в струнных гальванометрах и электрометрах

совершают движения, аналогичные броуновским и обусловленные той же причиной, т. е. ударами молекул окружающей среды. Это также является в настоящее время уже значительной помехой в технике измерений.

Мы наблюдаем удивительную картину. Совсем еще недавно под влиянием эмпириокритической лжефилософии часть физиков утверждала, что молекулы и атомы являются праздно выдуманной, что они абсолютно недоступны наблюдению. Теперь часть буржуазных физиков ударились в другую крайность, утверждая, что так как мы не можем избавиться от атомномолекулярного строения материи, а следовательно, от помех, обусловленных ударами молекул в прецизионных измерительных приборах, то самый факт существования молекул налагает абсолютный предел на точность нашей измерительной техники! Совершенно верно, пока мы еще не нашли средств избавиться от этих помех. Но можно ли нашу временную неудачу превратить в абсолютную границу? Ведь сколько времени считали, что самый факт существования волн света налагает абсолютный предел на увеличение микроскопа, а разве электронный микроскоп не перешагнул эту границу? И разве он не способен еще к дальнейшему развитию? Почему это произошло? Потому, что открытые электронные волны оказались много короче самых коротких световых и ультрафиолетовых. Вся история физики показывает, что самые большие ошибки происходят от попыток установить абсолютные границы.

Рассмотрим теорию броуновских движений. Начнем с элементарного вывода формулы Эйнштейна, выражающей среднее значение квадрата смещения броуновской частицы за некоторый промежуток времени  $t$ . Представим себе неограниченную среду, состоящую из воды, в которой взвешены броуновские частицы. Пусть плотность, с которой распределены эти частицы, будет одинакова в плоскостях, параллельных  $EF$ ,  $AB$  и  $CD$  (рис. 50), и пусть плотность равномерно возрастает по направлению от  $CD$  к  $EF$ .

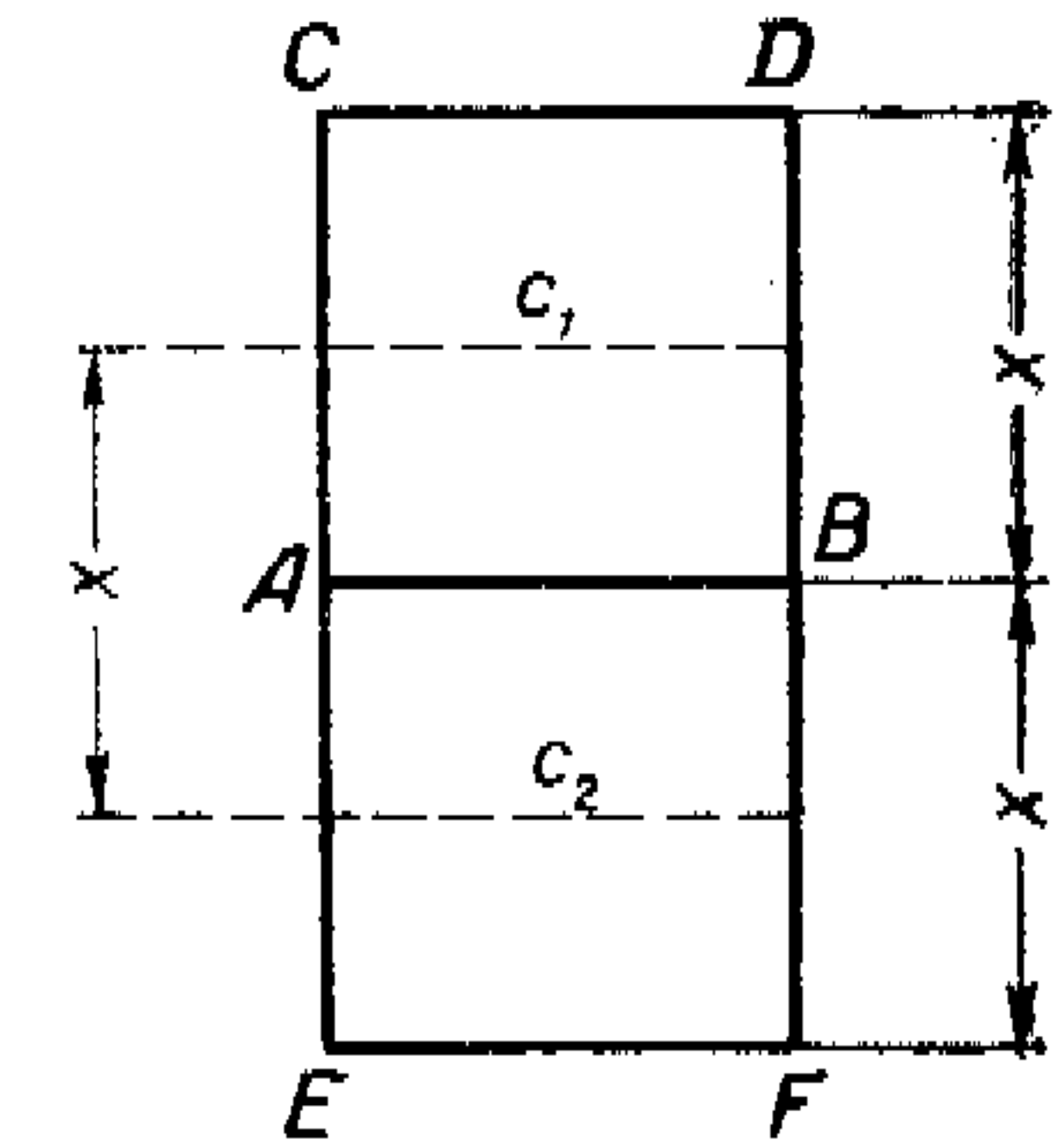


Рис. 50.

Предположим, что каждая из броуновских частиц в среднем в процессе диффузии проходит путь  $x$  за время  $t$ . Пусть толщина слоя  $CDAB$  будет  $x$ . Если плотность возрастает равномерно от  $CD$  к  $EF$ , то в первом приближении можно считать плотность частиц в слое  $ABCD$ , равной  $c_2$ , соответ-

ствующей середине слоя  $ABCD$ . Таким же образом получаем плотность  $c_1$  для слоя  $EFAB$ .

Так как диффузия частиц происходит одинаково в обе стороны, то для количества частиц, проходящих от  $CD$  через  $AB$  к  $EF$  за время  $t$ , мы получаем  $x \frac{c_2}{2}$ , а в обратную сторону от  $EF$  к  $CD$  —  $x \frac{c_1}{2}$ . Таким образом, количество частиц, прошедших за время  $t$  через  $AB$  (на чертеже вниз), будет:

$$x \frac{c_2 - c_1}{2}.$$

Но по обычной формуле диффузии, полагая коэффициент диффузии равным  $D$ , имеем:

$$D \frac{c_2 - c_1}{x} t.$$

Приравняв две найденные величины:

$$x \frac{c_2 - c_1}{2} = D \frac{c_2 - c_1}{x} t,$$

находим:

$$\bar{x}^2 = 2Dt, \quad (430)$$

т. е. формулу Эйнштейна.

Формулу (430) мы получили простейшим путем. Переходим теперь к более строгому выводу, предложенному знаменитым французским физиком Полем Ланжевеном. В выводе Ланжевена предполагается, что броуновская частица имеет шарообразную форму и что при движении она испытывает такое же сопротивление, которое испытывает медленно движущийся шар в вязкой жидкости.

Эта сила сопротивления для движущегося шара была вычислена Стоксом:

$$P = 6\pi\eta a \frac{dx}{dt}, \quad (431)$$

где  $\eta$  — коэффициент внутреннего трения,  $a$  — радиус шара и  $\frac{dx}{dt}$  — скорость движущегося шара. Как раз эта часть доказательства Ланжевена вызывает больше всего возражений. По Ланжевеному, закон Стокса должен иметь место не только при том движении, которое непосредственно воспринимается, но и при тех ультрамикроскопических мельчайших звеньях действительной траектории движения, которые ускользают от нашего наблюдения. Однако вывод Ланжевена можно получить и иным путем, не делая этого предположения.

Поэтому мы смело можем пользоваться выводом Ланжевена, не опасаясь указанного выше возражения.

Уравнение движения броуновской частицы будет иметь следующий вид:

$$m \frac{d^2x}{dt^2} + 6\pi\eta a \frac{dx}{dt} = F. \quad (432)$$

Здесь под  $F$  надо разуметь перевес в общем числе ударов молекул со стороны окружающих данную частицу молекул в направлении оси  $X$ .

Следует здесь разобрать одно затруднение. Движущая сила  $F$  обусловлена неравенством ударов молекул о нашу шарообразную частицу, но ведь и сила сопротивления Стокса  $6\pi\eta a \frac{dx}{dt}$  также составляется из столкновений молекул с нашей шарообразной частицей. Для того чтобы яснее представить себе различие этих сил, обратимся к следующему сравнению.

Пусть мы смотрим на поверхность покоящегося шара ( $v=0$ ) со стороны падающих капель дождя (прямого при отсутствии ветра). Никогда шарообразная поверхность не будет равномерно покрыта каплями дождя. Избыток капель с какой-либо одной стороны будет у нас изображать силу, направленную в какую-либо сторону. Представим себе, что шар движется с некоторой скоростью  $v$  слева направо (рис. 51). Тогда ясно, что шар будет перехватывать с правой стороны большее число капель, чем с левой (здесь поверхность шара удаляется от капель). Это добавочное число капель дождя и будет изображать нам то дополнительное число ударов молекул, которое входит в состав силы сопротивления Стокса. Это сравнение поясняет, как удары молекул можно разбить на две группы.

Помножим уравнение (432) на  $x$  и заметим, что

$$\frac{m}{2} \frac{d^2}{dt^2} (x^2) = m \left( \frac{dx}{dt} \right)^2 + mx \frac{d^2x}{dt^2}$$

и, кроме того, что  $x \frac{dx}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d}{dt} (x^2)$ ; тогда уравнение (432)

можно представить в следующем виде:

$$\frac{m}{2} \frac{d^2}{dt^2} (x^2) + 3\pi\eta a \frac{d}{dt} (x^2) = m \left( \frac{dx}{dt} \right)^2 + Fx. \quad (433)$$

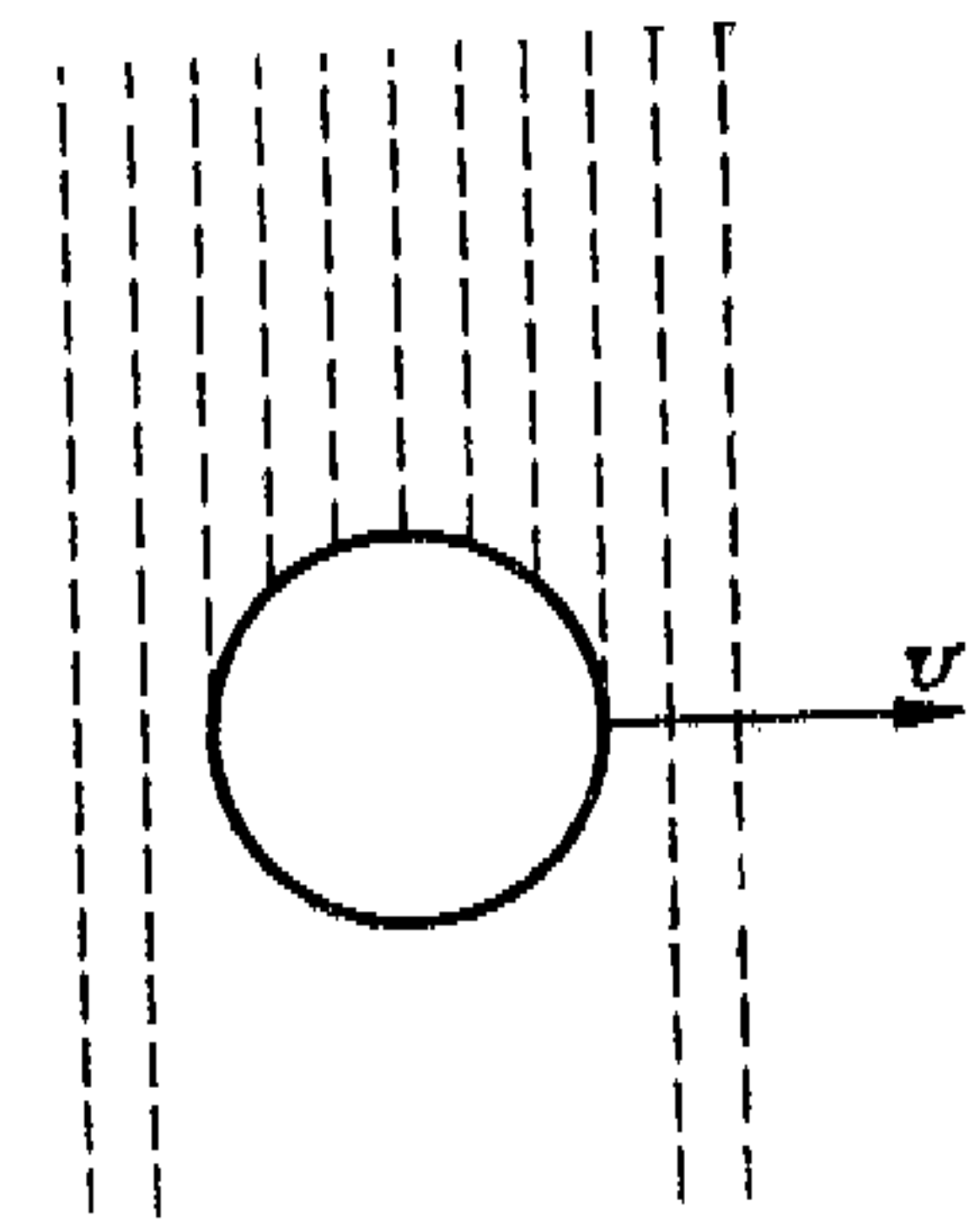


Рис. 51.

Предположим, что у нас имеется большое количество частиц одинаковой массы  $m$  и одинакового радиуса  $a$ . Напишем для всех этих частиц уравнение, аналогичное уравнению (433), сложим все эти уравнения и разделим на число частиц. Тогда мы получим уравнение, в котором будут содержаться средние величины:

$$\frac{m}{2} \frac{d^2}{dt^2} (\overline{x^2}) + 3\pi\eta a \frac{d}{dt} (\overline{x^2}) = m \overline{\left(\frac{dx}{dt}\right)^2} + \overline{Fx}. \quad (434)$$

Так как одинаковые значения  $F$  со знаком плюс и со знаком минус будут встречаться одинаково часто, то  $\overline{Fx} = 0$ . Далее,  $m \overline{\left(\frac{dx}{dt}\right)^2}$  по закону равномерного распределения энергии должно быть пропорционально средней энергии движения молекул, так как движение частицы получается в результате ударов окружающих ее молекул, и мы собственно имеем случай смеси обычных молекул и очень крупных молекул (наши броуновские частицы), которые находятся между собой в тепловом равновесии.

Итак, сделав подстановку  $m \overline{\left(\frac{dx}{dt}\right)^2} = \frac{R}{N} T$  и введя новое переменное  $z = \frac{d}{dt} (\overline{x^2})$ , мы вместо уравнения (434) получим:

$$\frac{m}{2} \frac{dz}{dt} + 3\pi\eta a z = \frac{R}{N} T. \quad (435)$$

Частным решением этого уравнения для стационарного состояния будет:

$$z_1 = \frac{RT}{N} \frac{1}{3\pi\eta a}. \quad (436)$$

Общее решение получим, если к найденному частному решению прибавим общее решение уравнения (435) без второй части, т. е.

$$z_2 = C_0 e^{-\frac{6\pi\eta a}{m} t}. \quad (437)$$

Но так как мы можем всегда подобрать такое значительное  $t$ , чтобы  $z_2$  стало очень малой величиной, то, в конце концов, мы получаем решение:

$$z = \frac{d}{dt} \overline{x^2} = \frac{RT}{3\pi\eta a N}. \quad (438)$$

Отсюда, при условии, что при  $t=0$ ,  $\overline{x^2} = 0$ , мы находим:

$$\overline{x^2} = \frac{RT}{3\pi\eta a N} t. \quad (439)$$

Но для  $\overline{x^2}$  мы уже имели выражение (430); поэтому

$$D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{6\pi\eta a}. \quad (440)$$

Когда Ж. Перрену удалось проверить на опыте формулу (440) и получить на основе измерения смещений броуновских частиц число Авогадро  $N$ , то можно сказать, что молекулярная теория броуновских движений была доказана.

### § 37. Вероятность определенного смещения броуновской частицы при различных условиях

А. Если мы будем обозначать начальное положение частицы при  $t=0$  через  $x_0$  и конечное, спустя  $t$  секунд, через  $x$ , то для большого числа частиц мы будем иметь по формуле (430):

$$\overline{(x - x_0)^2} = 2Dt.$$

Спрашивается, какова будет вероятность, что частица, в момент  $t=0$  находящаяся в  $x_0$ , к моменту  $t$  окажется где-либо между  $x$  и  $x + dt$ . Из того, что мы знаем о выражении вероятностей, естественно предположить, что искомую вероятность можно представить в следующем виде:

$$W(x, x_0, t) dx = B e^{-\alpha (x - x_0)^2} dx. \quad (441)$$

По общему свойству вероятности мы имеем:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} B e^{-\alpha (x - x_0)^2} d(x - x_0) = 1,$$

откуда:

$$B = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}}. \quad (442)$$

Далее, принимая во внимание формулу (430), получим:

$$\overline{(x - x_0)^2} = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha (x - x_0)^2} (x - x_0)^2 d(x - x_0) = 2Dt,$$

или

$$2Dt = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \cdot \frac{1}{\alpha \sqrt{\alpha}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-z^2} z^2 dz = \frac{1}{2\alpha}, \quad (443)$$

т. е.

$$\alpha = \frac{1}{4Dt}.$$



Вставляя найденные нами выражения для  $B$  и  $\alpha$  в уравнение (441), мы находим:

$$W(x_0, x, t) dx = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt}} dx. \quad (444)$$

Простым вычислением можно показать, что найденная нами функция  $W(x_0, x, t)$  удовлетворяет уравнению диффузии

$$\frac{\partial W}{\partial t} = D \frac{\partial^2 W}{\partial x^2}.$$

В этом нет ничего удивительного, так как перемещение частицы из  $x_0$  в область, лежащую между  $x$  и  $x + dx$ , есть ведь не что иное, как диффузия частиц сквозь молекулы, в которой они находятся. Если мы умножим  $W$ , т. е. вероятность перемещения из  $x_0$  в  $x$ , на число всех вообще частиц, находящихся в единице объема вблизи  $x_0$ , то это произведение даст нам число частиц, прошедших за время  $t$  путь  $x - x_0$  (с точностью до  $dx$ ). Если это число умножим на массу частиц, то получим выражение для изменения концентрации взвешенного вещества, т. е. получим ту именно величину, которая входит в обычное уравнение диффузии. Таким образом, нет ничего удивительного, что выражение (444) удовлетворяет обычному уравнению диффузии.

$B$ . Переходим теперь к следующей задаче. Посмотрим, как выразится вероятность перехода броуновской частицы из положения  $x_0$  в область, лежащую в пределах от  $x$  до  $x + dx$ , при условии, что на частицу действует постоянная сила  $P$ , под действием которой при наличии сопротивления среды частица движется с постоянной скоростью  $v = \gamma P$ . Мы покажем, что функция

$$W_1(x_0, x, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{(x-x_0-\gamma Pt)^2}{4Dt}} \quad (445)$$

как раз удовлетворяет тем условиям, каким должна удовлетворять искомая вероятность. Положим, что

$$x_0 + \gamma Pt = x'_0; \quad (446)$$

тогда выражение (445) принимает формально тот же вид, что и выражение (444). Если с помощью полученной функции вычислить среднее смещение, то  $x - x'_0 = 0$  и, следовательно,

$$\overline{x - x_0} = \gamma Pt. \quad (447)$$

Это показывает, что среднее смещение благодаря броуновскому движению остается попрежнему равным нулю; никаких преобладающих направлений быть не может.

Но, кроме того, на это молекулярное движение накладывается движение, вызванное действием постоянной силы  $P$ , дающей в сопротивляющейся среде движение с постоянной скоростью  $v = \gamma P$ . За время  $t$  в этом движении каждая частица проходит путь  $vt = \gamma Pt$ . Вычисляя среднее значение квадрата  $x - x_0$ , мы получаем  $\overline{(x - x'_0)^2} = 2Dt$ . Вставляя сюда выражение (446), мы находим:

$$\overline{(x - x_0 - \gamma Pt)^2} = \overline{(x - x_0)^2} + (\gamma Pt)^2 - 2 \overline{(x - x_0)} \gamma Pt = 2Dt.$$

Принимая во внимание формулу (447), мы получаем окончательно:

$$\overline{(x - x_0)^2} = 2Dt + (\gamma Pt)^2. \quad (448)$$

Таким образом, и здесь получается тот результат, который мы и должны были ожидать: на квадрат среднего смещения в броуновском движении, которое остается таким

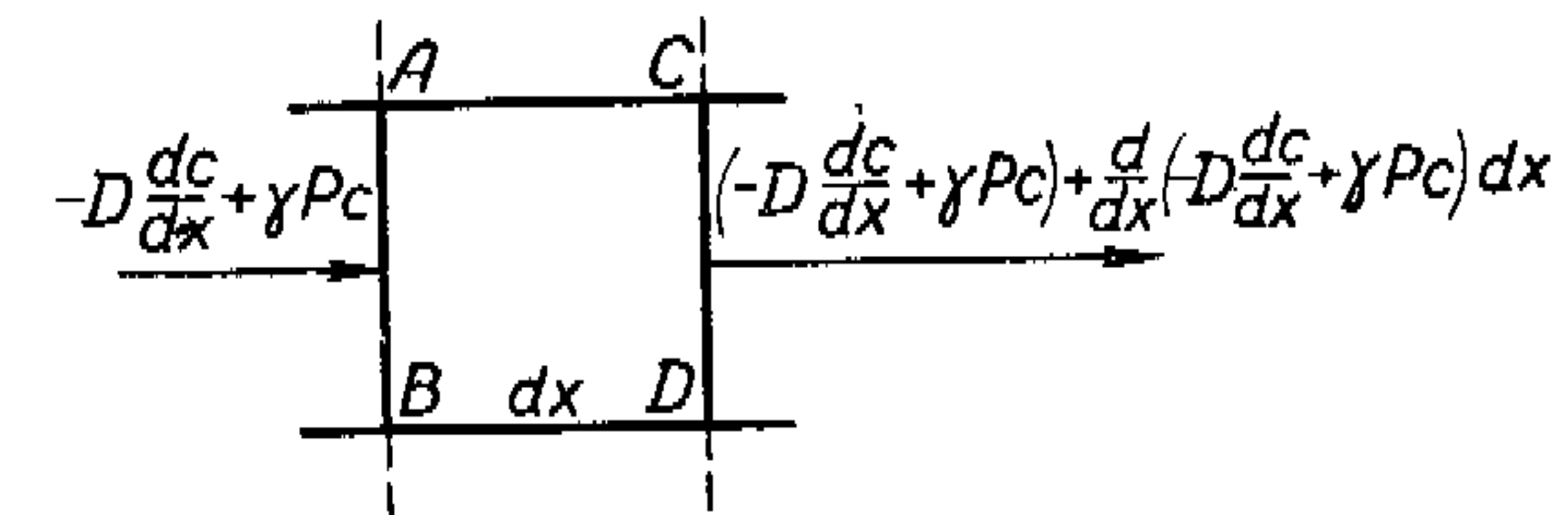


Рис. 52.

же, каким было и раньше, накладывается квадрат смещения, вызванного действием силы  $P$ , т. е.  $(\gamma Pt)^2$ .

Нетрудно показать, что функция (445) будет удовлетворять обобщенному уравнению диффузии. Пусть на взвешенные в данной среде частицы действует сила  $P$ , сообщая им в этой среде скорость  $v = \gamma P$ . Тогда количество вещества, проходящее в единицу времени через грань  $AB$  (площадь в  $1 \text{ см}^2$ ), будет  $\gamma P c$  (рис. 52), где  $c$  — концентрация взвешенных частиц, т. е. число граммов на  $1 \text{ см}^3$ . Если на грани  $AB$  градиент концентрации равен  $\frac{\partial c}{\partial x}$ , то общий поток частиц через  $AB$  будет  $-D \frac{\partial c}{\partial x} + \gamma P c$ , а через противоположную грань  $CD$ , находящуюся от  $AB$  на расстоянии  $dx$ , поток будет равен:

$$\left(-D \frac{\partial c}{\partial x} + \gamma P c\right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(-D \frac{\partial c}{\partial x} + \gamma P c\right) dx.$$

Увеличение общей массы частиц в области  $ABCD$  за единицу времени, или  $(\frac{\partial c}{\partial t} dx)$ , должно равняться разности потоков через  $AB$  и через  $CD$ .

Приравнявая разность потоков величине прироста массы за секунду, т. е. величине  $\frac{\partial c}{\partial t} dx$ , и деля полученное равенство на  $dx$ , мы получаем *обобщенное уравнение диффузии*:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \gamma P \frac{\partial c}{\partial x}. \quad (449)$$

Обобщенным уравнение будет потому, что при его выводе мы предполагали, что на каждую частицу, участвующую в процессе диффузии, действует сила  $P$ , сообщающая этой частице постоянную скорость  $v = \gamma P$ . Нетрудно показать простой подстановкой, что уравнение (449) удовлетворится, если мы вместо  $c$  подставим выражение (445).

С. Разобранные нами примеры послужат для нас в качестве вспомогательных данных для изложения следующей задачи, решенной М. Смолуховским в 1913 году. Задача Смолуховского состоит в следующем: требуется определить броуновское движение частицы, на которую действует упругая сила (пропорциональная смещению  $x$ ), стремящаяся привести эту частицу к положению равновесия  $x = 0$ .

Когда эта задача была решена Смолуховским, она казалась совершенно не связанной с какими-либо практическими задачами физики. Однако уже очень скоро стали наблюдать явления, которые протекают при условиях, чрезвычайно близких к тем, какие имеют место в задаче Смолуховского. Так, если мы будем в микроскоп рассматривать свободный конец тончайшей кварцевой нити, подвешенной в сосуде, из которого выкачали воздух, то этот конец будет совершать броуновские движения под действием ударов молекул окружающего разреженного воздуха. Если нить отклонена от вертикального положения равновесия, то на нее, как на маятник, будет в первом приближении действовать сила, пропорциональная смещению из положения равновесия, т. е. условия будут такие же, как броуновской частицы в задаче Смолуховского. Итак, теперь на броуновскую частицу будет действовать не постоянная сила, как в предыдущем примере, а сила  $P = -\alpha_0 x$ , пропорциональная смещению. Вместо  $\gamma P$  нам придется теперь поставить

$$-\alpha_0 \gamma x = -\beta x. \quad (450)$$

Если мы воспользуемся этим выражением при выводе обобщенного уравнения диффузии, то мы получим уравнение:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \beta x \frac{\partial c}{\partial x} + \beta c. \quad (451)$$

Это будет уравнение диффузии для частиц, на которые действует сила, пропорциональная смещению частицы из ее положения равновесия.

Однако мы, следуя Смолуховскому, не будем решать уравнения (451), а постараемся свести решение задачи к некоторому интегральному уравнению, которое будем решать методом последовательных приближений. Нам требуется определить вероятность  $W_2$  перехода частицы за время  $t$  из положения  $x_0$  в область, лежащую между  $x$  и  $x + dx$  при наличии действия силы  $P = -\alpha_0 x$  на данную частицу.

Этот процесс перехода за время  $t$  мы можем себе представить разбитым на две части: пусть за время  $\theta$  частица переходит из  $x_0$  в область  $(\alpha, \alpha + d\alpha)$ , а за остающееся время  $t - \theta$  частица перейдет из  $\alpha$  в область  $(x, x + dx)$ . Совершенно ясно, что вообще промежуточное положение  $\alpha$  может находиться где угодно между  $-\infty$  и  $+\infty$ . Поэтому вероятность перехода от  $x_0$  к  $(x, x + dx)$  за время  $t$  равносильно сумме вероятностей целого ряда сложных событий. Каждое из этих сложных событий выражается произведением двух вероятностей: вероятности перехода из  $x_0$  в область  $(\alpha, \alpha + d\alpha)$  и вероятности перехода из  $\alpha$  в область  $(x, x + dx)$ . Сумма же (или интеграл) распространяется на значения  $\alpha$ , соответствующие всем возможным положениям промежуточной области  $(\alpha, \alpha + d\alpha)$  в пределах от  $-\infty$  до  $+\infty$ .

Итак:

$$W_2(x_0, x, t) dx = \int_{\alpha=-\infty}^{\alpha=+\infty} W_2(x_0, \alpha, \theta) W_2(\alpha, x, t - \theta) d\alpha dx. \quad (452)$$

Для решения поставленной задачи мы следующим образом используем уравнение (452). Прежде всего мы весь интервал времени  $t$  разбиваем на  $n$  малых промежутков  $\tau$ , так что:

$$t = n\tau. \quad (453)$$

Эти промежутки времени  $\tau$  выбраны настолько малыми, что за это время силу  $P = -\alpha_0 x$  можно считать постоянной, и поэтому в качестве решения можно брать выражение (445). Далее, в уравнении (452) мы в качестве первого приближе-

ния берем  $t=2\tau$ , а  $\theta$  и  $t-\theta$  берем равными  $\tau$ . Получив  $W_2(x_0, x, 2\tau)$ , мы отыщем  $W_2(x_0, x, 3\tau)$ , подставив под знаком интеграла (452)  $W_2(x_0, \alpha, 2\tau)$  и  $W_2(\alpha, x, \tau)$ . Нетрудно сразу же обнаружить закон составления последовательных функций  $W_2(x_0, x, 2\tau)$ ;  $W_2(x_0, x, 3\tau)$  и т. д., вследствие чего мы сможем сразу написать выражение:  $W_2(x_0, x, n\tau)$ , или  $W_2(x_0, x, t)$ , т. е. то, что нам требуется.

Используя для каждого интервала ввиду его малости решение (445), мы получаем:

$$W_2(x_0, x, 2\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{2\sqrt{\pi D\tau}} e^{-\frac{(\alpha - x_0 + \beta x_0\tau)^2}{4D\tau}} \frac{e^{-\frac{(x - \alpha + \beta\alpha\tau)^2}{4D\tau}}}{2\sqrt{\pi D\tau}} d\alpha.$$

Прежде всего мы объединяем показатели между собой и, раскрывая скобки, соединяем вместе все члены, содержащие  $\alpha$  (по которой производится интегрирование), и члены, свободные от  $\alpha$ . Отбрасывая пока знак минус и знаменатель  $4D\tau$ , мы получаем:

$$\begin{aligned} & \alpha^2 + x_0^2(1 - \beta\tau)^2 - 2\alpha x_0(1 - \beta\tau) + x^2 + \\ & + \alpha^2(1 - \beta\tau)^2 - 2\alpha x(1 - \beta\tau) = \alpha^2 [1 + (1 - \beta\tau)^2] - 2\alpha(x_0 + \\ & + x)(1 - \beta\tau) + x^2 + x_0^2(1 - \beta\tau)^2. \end{aligned}$$

Прибавив и вычтя по  $\frac{(x + x_0)^2(1 - \beta\tau)^2}{1 + (1 - \beta\tau)^2}$ , получаем:

$$\left[ \alpha \sqrt{1 + (1 - \beta\tau)^2} - \frac{(x + x_0)(1 - \beta\tau)}{\sqrt{1 + (1 - \beta\tau)^2}} \right]^2 + \frac{[x - x_0(1 - \beta\tau)]^2}{1 + (1 - \beta\tau)^2}. \quad (454)$$

Выводя из-под знака интеграла величины, не зависящие от  $\alpha$ , вводя новое переменное

$$\frac{\alpha \sqrt{1 + (1 - \beta\tau)^2}}{2\sqrt{D\tau}} = z \quad (455)$$

и следующее сокращенное обозначение:

$$\frac{(x + x_0)(1 - \beta\tau)}{\sqrt{1 + (1 - \beta\tau)^2}} = \varepsilon,$$

мы получаем:

$$\begin{aligned} & W_2(x_0, x, 2\tau) = \\ & = \frac{1}{2\sqrt{\pi D\tau}} e^{-\frac{[x - x_0(1 - \beta\tau)]^2}{4D\tau [1 + (1 - \beta\tau)^2]}} \frac{1}{\sqrt{1 + (1 - \beta\tau)^2} \cdot \sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(z - \varepsilon)^2} d(z - \varepsilon) = \\ & = \frac{1}{2\sqrt{\pi D\tau}} \cdot \frac{e^{-\frac{[x - x_0(1 - \beta\tau)]^2}{4D\tau [1 + (1 - \beta\tau)^2]}}}{\sqrt{1 + (1 - \beta\tau)^2}}. \quad (456) \end{aligned}$$

В этом выражении характерно то, что, хотя оно представляет собой вероятность перехода, вычисленную для промежутка  $2\tau$ , перед  $\tau$  нигде не входит множитель 2.

Совершенно сходным путем получаем:

$$W_2(x_0, x, 3\tau) = \frac{1}{2\sqrt{D\pi\tau}} e^{-\frac{[x - x_0(1 - \beta\tau)]^2}{4D\tau [1 + (1 - \beta\tau)^2 + (1 - \beta\tau)^4]}} \frac{1}{\sqrt{1 + (1 - \beta\tau)^2 + (1 - \beta\tau)^4}}. \quad (457)$$

Отсюда уже ясен закон составления последовательных приближений для  $W$ , где  $3\tau$  будут последовательно заменяться  $4\tau$ ,  $5\tau$  и т. д. до  $n\tau$ . Последний член этого ряда будет иметь вид:

$$\begin{aligned} & W_2(x_0, x, n\tau) = \\ & = \frac{1}{2\sqrt{\pi D\tau}} e^{-\frac{[x - x_0(1 - \beta\tau)^n]^2}{4D\tau [1 + (1 - \beta\tau)^2 + (1 - \beta\tau)^4 + \dots + (1 - \beta\tau)^{2(n-1)]}} \times \\ & \times \frac{1}{\sqrt{1 + (1 - \beta\tau)^2 + (1 - \beta\tau)^4 + \dots + (1 - \beta\tau)^{2(n-1)}}}. \quad (458) \end{aligned}$$

Это выражение можно преобразовать, имея в виду, что  $\tau$  — величина очень малая. Тогда

$$(1 - \beta\tau)^n = (1 - \beta\tau)^{-\frac{1}{\beta\tau}(-\beta\tau n)} = e^{-\beta\tau}. \quad (459)$$

Точно так же

$$\begin{aligned} & 1 + (1 - \beta\tau)^2 + (1 - \beta\tau)^4 + \dots + (1 - \beta\tau)^{2(n-1)} = \\ & = \frac{(1 - \beta\tau)^{2n} - 1}{(1 - \beta\tau)^2 - 1} = \frac{(1 - \beta\tau)^{-\frac{1}{\beta\tau}(-2\beta\tau n)} - 1}{1 - 2\beta\tau + (\beta\tau)^2 - 1} = \frac{1 - e^{-2\beta\tau}}{2\beta\tau}. \quad (460) \end{aligned}$$

Вставляя выражения (459) и (460) в формулу (458), мы находим:

$$W_2(x_0, x, t) = \sqrt{\frac{\beta}{2\pi D}} \frac{1}{\sqrt{1 - e^{-2\beta t}}} e^{-\frac{\beta}{2D} \frac{(x - x_0 e^{-\beta t})^2}{1 - e^{-2\beta t}}}. \quad (461)$$

Займемся теперь выводами, какие можно сделать из полученного нами выражения вероятности (461). Рассмотрим два предельных случая выражения (461).

1. Пусть  $t$  очень мало; тогда  $1 - e^{-2\beta t} = 1 - 1 + 2\beta t$ ; формула (461) принимает вид:

$$W_2(x_0, x, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi D t}} e^{-\frac{(x - x_0)^2}{4Dt}},$$



и мы возвращаемся к исходному выражению (444), т. е. к случаю броуновского движения в отсутствии сил. Это и понятно: если промежуток времени  $t$  очень мал, то за этот короткий промежуток времени сила не успеет сказаться на движении частицы, и частица будет двигаться под влиянием одних только молекулярных толчков.

2. Пусть, наоборот,  $t$  очень велико; тогда выражение для вероятности (461) принимает вид:

$$W_2(x_0, x, t) = \sqrt{\frac{\beta}{2\pi D}} e^{-\frac{\beta}{2D} x^2}. \quad (462)$$

В этом выражении интересно то, что в нем отсутствует начальное положение частицы  $x_0$ . Это указывает на то, что при большом промежутке времени то, что было  $t$  секунд назад, почти не оставляет следов, и по мере возрастания  $t$  эти следы совершенно стираются.

Полученное выражение интересно еще в том отношении, что оно дает нам возможность вычислить вероятность повторения того же самого положения  $x_0$ , которое частица занимала в начале промежутка времени  $t$ . В самом деле, если мы в формулу (462) вставим  $x_0$ , то она будет выражать вероятность того, что за время  $t$  (очень большое) частица из начального положения попадает в положение, лежащее в пределах от  $x$  до  $x_0 + dx$ ; мы будем иметь:

$$W_2(x_0, x_0, t) dx = \sqrt{\frac{\beta}{2\pi D}} e^{-\frac{\beta}{2D} x_0^2} dx. \quad (463)$$

Если начальное отступление от положения равновесия  $x_0$  было велико (ведь положение равновесия соответствует  $x=0$ ), то эта вероятность, т. е. вероятность возврата в положение  $x_0$  (с точностью до  $dx$ ), будет очень мала, но она не будет нулем.

Этот результат, полученный Смолуховским в 1913 году и доложенный им на конференции физиков в Геттингене в апреле 1913 года, является первой удачной попыткой вычислить вероятность повторения мало вероятных событий. Как вычисляются промежутки времени, через которые повторяются мало вероятные события, мы сейчас увидим. Однако прежде выясним, как вычисляются с помощью выражения (461) средние смещения.

$D$ . Для того чтобы пользоваться выражением (461) для вычисления средних значений, вводим для сокращения величину

$$\delta = \sqrt{\frac{\beta}{2D}} \frac{1}{\sqrt{1 - e^{-2\beta t}}}; \quad (464)$$

тогда формула (461) принимает вид:

$$W_2(x_0, x, t) dt = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \delta e^{-\delta^2 (x - x_0 e^{-\beta t})^2} dx. \quad (465)$$

Вычислим сначала среднее значение выражения  $(x - x_0 e^{-\beta t})$ . Умножая это выражение на (465) и интегрируя в пределах от  $-\infty$  до  $+\infty$ , мы замечаем, что ввиду того, что подинтегральная функция — нечетная, интеграл будет равен нулю, и мы получим:

$$\overline{x - x_0 e^{-\beta t}} = 0, \text{ или } \bar{x} = x_0 e^{-\beta t}. \quad (466)$$

Вычислим, далее, среднее значение  $(x - x_0 e^{-\beta t})^2$ . Пользуясь тем же выражением (465), мы без труда находим:

$$\overline{(x - x_0 e^{-\beta t})^2} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\delta^2} \frac{\sqrt{\pi}}{2} = \frac{1}{2\delta^2}. \quad (467)$$

Вставляя сюда выражение (464), мы находим:

$$\overline{(x - x_0 e^{-\beta t})^2} = \frac{D}{\beta} (1 - e^{-2\beta t}). \quad (468)$$

Если  $t \rightarrow 0$ , то мы получаем:

$$\overline{(x - x_0)^2} = 2Dt. \quad (469)$$

Если же  $t \rightarrow \infty$ , то

$$\bar{x}^2 = \frac{D}{\beta} = \xi_0^2, \quad (470)$$

где  $\xi_0 = \pm \sqrt{\frac{D}{\beta}}$ .

Полученные результаты заслуживают исключительного внимания. Прежде всего, если  $t$  мало, то мы из формулы (466) получаем  $\bar{x} = x_0$ ; то обстоятельство, что среднее смещение в броуновском движении равно нулю, соответствует обратимому характеру механического движения. То же самое вытекает и из соотношения (444). Если же  $t$  не мало, то соотношение  $\bar{x} = x_0 e^{-\beta t}$  представляет собой типическое выражение для необратимого процесса, и при  $t \rightarrow \infty$  предельное положение при любом начальном  $x_0$  будет  $\bar{x} = 0$ . Таким образом, формула (461) выражает одновременно и обратимые процессы и их полярную противоположность — процессы необратимые. Другими словами, несколько неуклюжее по виду выражение (461) являет собой взаимное проникновение противоположностей.

То, что мы сейчас выяснили на выражениях среднего смещения, можно продемонстрировать на кривой  $H$ -функции<sup>1</sup> (рис. 36). Если мы проведем вблизи вершин  $A$ ,  $B$  или  $C$  линию, параллельную оси абсцисс, то совершенно ясно, что мы будем иметь столько же переходов кривой на этой линии к большим значениям  $H$ , сколько будет переходов той же кривой к меньшим значениям, т. е. кривая будет пересекать прямую перехода столько же раз вверх, сколько раз она переходит вниз. Это — характеристика обратного явления. С другой стороны, если мы возьмем точку, лежащую на вершине или вблизи нее, т. е. какую-либо точку вблизи  $A$ ,  $B$  и  $C$ , и подождем достаточно большой промежуток времени  $t$ , то мы имеем огромную вероятность спуститься по кривой к минимальному значению  $H_{\min}$ , соответствующему стационарному состоянию. Этот спуск к определенному конечному состоянию есть характеристика необратимого процесса. Итак, обратимые и необратимые процессы объединены в теории Смолуховского в одно единое целое.

$E$ . Рассмотрим теперь выражение для энтропии, соответствующее выражению (462) на основе известного уже нам соотношения

$$S = k \ln W + \text{const.}$$

Вставляя в него выражение (462), мы получаем:

$$S = \text{const} - \frac{k\beta}{2D} x^2 = \text{const} - \frac{k}{2} \left( \frac{x}{\xi_0} \right)^2, \quad (471)$$

где  $\xi_0$  — среднее смещение, определяемое формулой (470). Если  $x$  значительно больше  $\xi_0$ , то энтропия будет возрастать, так как при большом начальном смещении  $x_0$  мы будем иметь большую вероятность, что смещение частицы приблизится к  $\xi_0$ . Но если  $x$  по абсолютной величине будет меньше  $\xi_0$ , то наиболее вероятным будет переход от этого значения, меньшего по абсолютной величине, чем  $\xi_0$ , к величине  $\xi_0$ , как наиболее вероятной; но этот переход будет соответствовать уменьшению энтропии, как это ясно вытекает из выражения (471).

Поэтому принцип возрастания энтропии нельзя понимать в абсолютном смысле. И вообще принцип возрастания энтропии надо понимать как указание на то, что происходит в подавляющем большинстве случаев, но не безусловно всегда.

То, о чем сейчас шла речь, можно показать на явлении так называемой *седиментации*. Если мы поместим в сосуде с плоским дном воду со взвешенными в ней броуновскими

<sup>1</sup> Функция (461), изображающая положение частицы в зависимости от времени, имеет тот же характер, что и кривая функций  $H$ .

частицами (все одинакового размера, что достигается путем центрифугирования), то после продолжительного времени частицы распределяются с плотностью, изменяющейся с высотой по показательному закону. Можно подсчитать среднее смещение частиц  $\xi_0$ , считая за нуль смещения положение частицы на дне. Если бы мы поставили вопрос, при каком положении частиц будет максимум энтропии, мы получили бы единственный ответ: когда все частицы лежат на дне. Однако ни в одном случае этого не получается; для среднего смещения мы всегда имеем конечное значение  $\xi_0$ . Таким образом, наблюдаемое всегда распределение осадка (броуновских частиц) указывает на отступление от закона максимума энтропии.

$F$ . В заключение рассмотрим, как можно подсчитать средний промежуток времени, через который повторяется такое мало вероятное событие, как смещение частицы на величину  $x_0$ , значительно отличающуюся от наиболее вероятного отклонения.

Пусть смещение частицы из положения равновесия на величину  $x_0$  повторяется через промежутки времени (в среднем), равные  $T$ ; пусть далее частица остается вблизи  $x_0$  при каждом своем появлении в  $x_0$  в течение промежутка времени  $\Delta t$  (опять в среднем). Тогда вероятность пребывания частицы в области, находящейся вблизи  $x_0$ , будет  $\frac{\Delta t}{T}$ . Но ту же вероятность мы уже подсчитали; эта вероятность выражается формулой (463). Сравнивая эти два выражения, мы находим:

$$\sqrt{\frac{\beta}{2\pi D}} e^{-\frac{\beta}{2D} x_0^2} \Delta x = \frac{\Delta t}{T}. \quad (472)$$

Если мы на основании соотношения  $x = x_0 e^{-\beta t}$  составим равенство  $|\Delta x| = x_0 e^{-\beta t} \beta \Delta t$  и положим  $t \rightarrow 0$  (так как нам надо брать малые промежутки  $\Delta t$ , в течение которых частица не будет отходить далеко от  $x_0$ ), то мы получим:  $|\Delta x| = x_0 \beta \Delta t$ . Вставляя это выражение в уравнение (472) и решая его относительно  $T$ , мы находим *время возврата*, т. е. величину

$$T = \frac{1}{x_0 \beta} \sqrt{\frac{2\pi D}{\beta}} e^{\frac{\beta}{2D} x_0^2}. \quad (473)$$

Ясно, что при сколько-нибудь больших значениях  $x_0$  величина  $T$ , оказывается, принимает огромные значения, т. е. большие отступления от равновесия будут очень мало вероятны. Однако эти вероятности можно все-таки вычислить. Выражение (473) представляет собой первый грубый подход к вычислению времени возврата. В дальнейшем мы увидим,



как Смолуховскому удалось уточнить самое понятие времени возврата, указать на способы его измерения и на способы подсчета его в тех случаях, когда для наблюдения достаточно больших промежутков времени препятствием оказывается в первую очередь малая продолжительность человеческой жизни.

### § 38. Более точное определение времени возврата

Переходим теперь к более точному определению времени возврата. Мы теперь будем исходить из другого, экспериментально более легко осуществимого случая. Именно, мы будем подсчитывать в определенной части поля зрения микроскопа число броуновских частиц. Это число будет колебаться около некоторого среднего числа  $\nu$ , принимая раз-

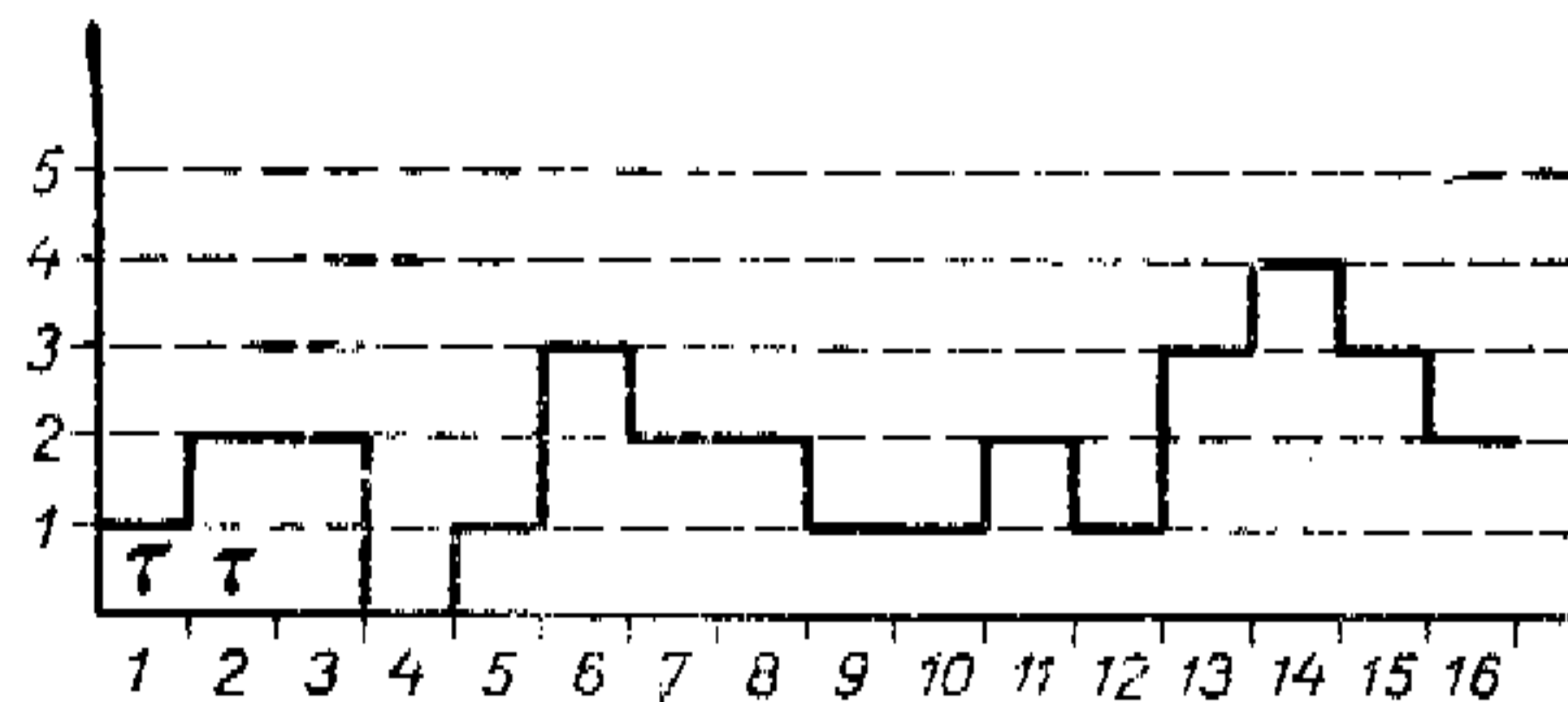


Рис. 53.

личные значения  $n$ . Мы уже видели, как в работе 1904 года (§ 16, формула (201)) Смолуховский<sup>1</sup> дал метод подсчета вероятности того или иного отступления числа  $n$  от среднего  $\nu$ . Но этот подсчет дает только вероятность того или иного отступления и не дает возможности определить промежуток времени (средний), отделяющий друг от друга эти два последовательные появления числа  $n$ . Для решения такого вопроса данную задачу надо проанализировать глубже.

Пусть мы наблюдаем в микроскопе некоторое число броуновских частиц в данном участке поля зрения в течение промежутка времени  $\tau$ . Пусть, далее, все поле зрения микроскопа затемняется каким-либо затвором, затем вновь производится наблюдение в течение времени  $\tau$  и т. д.

Составим следующую диаграмму. Пусть равные отрезки на оси абсцисс (рис. 53) соответствуют времени наблюдения  $\tau$ , ординаты же показывают числа наблюдаемых частиц. Тогда изображенная на рисунке 53 кривая имеет следующий смысл. В течение первого интервала  $\tau$  мы наблюдаем одну частицу,

<sup>1</sup> Мы уже видели, как удалось установить в 1950 году, что это соотношение было выведено Н. Н. Пироговым за 16 лет до Смолуховского.

в течение второго и третьего — две, в течение четвертого — ни одной, в течение пятого — одну и т. д. Пусть, далее, мы производили наблюдения очень долго. Тогда из всего ряда наблюдений мы можем отобрать  $N_1$  таких наблюдений, при которых число  $n$ , скажем,  $n = 1$ , появлялось только в течение одного элемента времени  $\tau$ , т. е. до этого появления одной частицы и непосредственно после мы наблюдали какое-то другое число  $n \neq 1$ .

На нашей диаграмме в число  $N_1$  должны войти наблюдения, соответствующие следующим номерам промежутков  $\tau$ : 1, 5, 12. Через  $N_2$  мы будем обозначать число появлений того же числа частиц (скажем, одной), но в продолжение двух интервалов времени  $\tau$  подряд. Для числа частиц, равного единице, мы имеем на диаграмме только один такой случай, именно, промежутки номеров 9 и 10.

Таким образом,  $N$  будет обозначать число наблюдаемых частиц, а индекс внизу будет обозначать число промежутков времени  $\tau$ , в течение которых будет наблюдаться число  $N$ ; при этом эти промежутки  $\tau$  должны следовать без перерыва один за другим. Сходные же обозначения мы примем для промежутков  $M$  между появлениями  $N$  частиц. Так, например, на диаграмме (рис. 53) в промежутке между двумя первыми появлениями одной частицы в первом и пятом интервалах, считая от начала координат, промежуток состоял из трех интервалов  $\tau$ . Этот промежуток состоял из  $3\tau$ , поэтому должен быть отнесен к группе  $M_3$  и т. д. Итак, мы получаем два ряда чисел:

$$\left. \begin{array}{l} N_1, N_2, N_3, \dots \\ M_1, M_2, M_3, \dots \end{array} \right\} \quad (474)$$

Вычислим теперь, исходя из только что изложенных соображений, вероятность появления  $n$  частиц, т. е. то, что мы уже нашли в § 16 (формула (201)).

Промежуток времени, в течение которого в данном участке поля зрения было  $n$  частиц, согласно предыдущему выразится величиной  $N_1\tau + N_22\tau + N_33\tau$ , а общая продолжительность наблюдения будет равна этой же величине плюс сумма:

$$M_1\tau + M_22\tau + M_33\tau + \dots$$

Итак:

$$W_n = \frac{N_1\tau + N_22\tau + N_33\tau + \dots}{N_1\tau + N_22\tau + N_33\tau + \dots + M_1\tau + M_22\tau + M_33\tau + \dots} \quad (475)$$

или

$$W_n = \frac{1}{1 + \frac{M_1\tau + M_22\tau + M_33\tau + \dots}{N_1\tau + N_22\tau + N_33\tau + \dots}} \quad (476)$$



Далее мы без труда составляем еще две средние величины: среднее время пребывания  $n$  частиц в данном участке поля зрения

$$T = \frac{N_1\tau + N_22\tau + N_33\tau + \dots}{N_1 + N_2 + N_3 + \dots} \quad (477)$$

и среднее время возврата, т. е. средний промежуток между двумя последовательными появлениями  $n$  частиц,

$$\theta_1 = \frac{M_1\tau + M_22\tau + M_33\tau + \dots}{M_1 + M_2 + M_3 + \dots} \quad (478)$$

Для дальнейшего нам понадобится еще одна величина, а именно, вероятность, увидев  $n$  частиц, увидеть опять  $n$  частиц и в следующем же интервале  $\tau$ . Совершенно ясно, что не за каждым появлением  $n$  частиц будет следовать появление также  $n$  частиц. Поэтому все числа  $N_1$  должны быть выкинуты, так как в этом случае при однократном появлении  $n$  частиц и до и после этого появления будет непременно появляться какое-либо другое число частиц. Из двукратных появлений в счет идет только первый интервал, так как за вторым появлением частиц уже следует какое-либо другое число.

Итак, вероятность, что, увидев  $n$  частиц, мы увидим в следующий интервал  $\tau$  то же число  $n$ , т. е. вероятность, что изменение числа частиц будет равным нулю, выразится формулой:

$$P_n(0) = \frac{N_2\tau + N_32\tau + N_43\tau + \dots}{N_1\tau + N_22\tau + N_33\tau + \dots} \quad (479)$$

Отсюда получаем:

$$1 - P_n(0) = \tau \frac{N_1 + N_2 + N_3 + \dots}{N_1\tau + N_22\tau + N_33\tau + \dots} \quad (480)$$

или, принимая во внимание выражение (477), мы находим:

$$1 - P_n(0) = \frac{\tau}{T} \quad (481)$$

Далее, замечаем, что

$$N_1 + N_2 + N_3 + \dots = M_1 + M_2 + M_3 + \dots, \quad (482)$$

так как количество появлений числа  $N$  равно (с точностью до единицы) количеству промежутков, в течение которых появляются другие числа, подобно числу зубцов на гребенке и числу промежутков. Умножив дробь в знаменателе (476)

на  $\frac{N_1 + N_2 + N_3 + \dots}{M_1 + M_2 + M_3 + \dots}$  и принимая во внимание выражения (477) и (478), мы находим:

$$W_n = \frac{1}{1 + \frac{\theta_1}{T}} \quad \text{или} \quad \theta_1 = \frac{1 - W_n}{W_n} T. \quad (483)$$

Разделив теперь выражение (483) на выражение (481), мы находим:

$$\theta_1 = \frac{\tau}{W_n} \frac{1 - W_n}{1 - P_n(0)}. \quad (484)$$

Мы получим таким образом выражение для *среднего времени возврата*; но в полученном выражении нам известно только  $W_n$  (§ 16, формула (201)). Таким образом, нам предстоит еще довольно сложная задача определить  $P_n(0)$ . Мы это сделаем, составив сначала более общие выражения  $P_n(+k)$  и  $P_n(-k)$ . Эти выражения имеют следующий смысл: пусть мы наблюдали  $n$  частиц, тогда  $P_n(+k)$  выражает вероятность, что в следующий интервал  $\tau$  мы увидим  $n+k$  частиц, а  $P_n(-k)$  выражает вероятность появления в следующем интервале  $n-k$  частиц. Составив эти выражения, мы в пределе для  $k=0$  найдем искомое  $P_n(0)$ .

Представим себе слой толщиной  $h$ , содержащий взвешенные частицы, и пусть на этом слое выделена поверхность  $S$ , над которой производится наблюдение (рис. 54). Мы выбираем  $h$  так, чтобы  $h$  было значительно меньше радиуса  $S$ . Тогда можно сказать, что частицы будут входить и выходить только через обе поверхности  $S$ , т. е. мы можем пренебречь тем числом частиц, которые выйдут из поля зрения, оставаясь в том же слое.

Посмотрим теперь, какими способами может осуществиться событие  $P_n(+k)$ . Прежде всего возможно, что ни одна из имеющихся в поле зрения  $n$  частиц не выйдет из поля зрения. Обозначим вероятность выхода числа частиц, равное нулю, через  $A_0$ . Тогда в следующем интервале должны войти  $k$  частиц. Обозначим вероятность вхождения  $k$  частиц через  $E_k$ . Так как вероятности  $A_0$  и  $E_k$  независимы, то вероятность комбинации, что ни одна частица не вышла и  $k$  частиц вошло, выразится произведением вероятностей  $A_0E_k$ . Далее, возможно, что выйдет одна частица и войдет  $k+1$  частиц; вероятность этого варианта выразится  $A_1E_{k+1}$  и т. д. Вероятность  $P_n(+k)$  выразится суммой:

$$P_n(+k) = A_0E_k + A_1E_{k+1} + \dots + A_nE_{n+k} = \sum_{l=0}^{l=n} A_lE_{l+k}. \quad (485)$$

Таким же путем составляем выражение для  $P_n(-k)$ :

$$P_n(-k) = A_k E_0 + A_{k+1} E_1 + A_{k+2} E_2 + \dots + A_n E_{n-k} = \sum_{i=k}^{n-k} A_i E_{i-k}. \quad (486)$$

Пусть вероятность выхода одной частицы из рассматриваемого слоя будет  $P$ , тогда вероятность выхода  $i$  определенных частиц и невыхода остальных  $n-i$  частиц выразится через  $P(1-P)^{n-i}$ . Но нам требуется знать, сколько частиц вошло в слой и сколько осталось в нем, и при этом неважно, какие именно частицы вошли и какие вышли; поэтому мы должны подсчитать, сколькими комбинациями можно осуществить выход  $i$  частиц и невыход  $n-i$  частиц. Число этих комби-

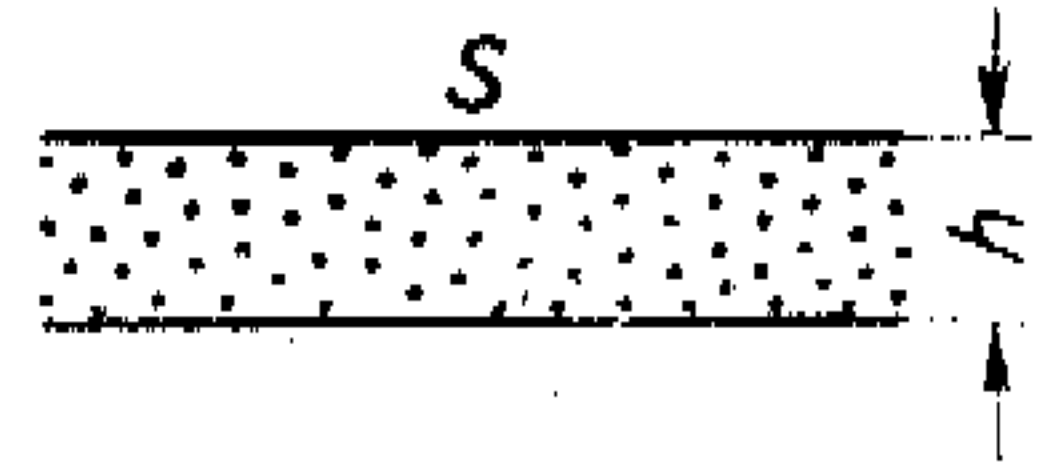


Рис. 54.

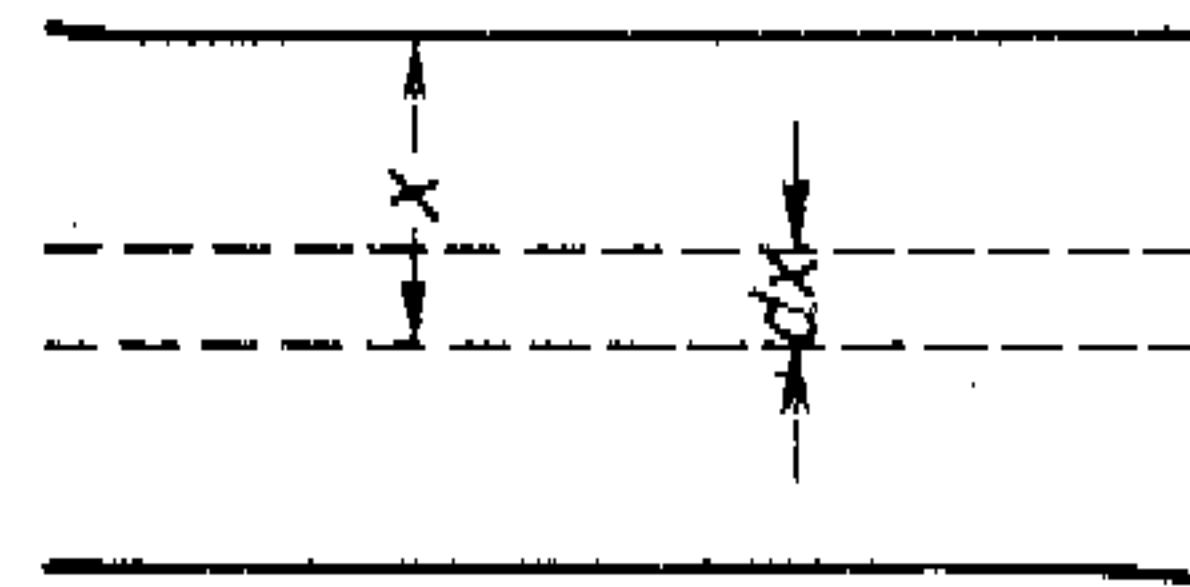


Рис. 55.

наций, как известно, выражается следующим отношением:

$\frac{n!}{i!(n-i)!}$ . Отсюда:

$$A_i = \frac{n!}{i!(n-i)!} P^i (1-P)^{n-i}. \quad (487)$$

Для дальнейшего расчета необходимо определить вероятность  $P$  выхода какой-либо частицы за время  $t$ . Если частица находится в слое  $dx$  и на расстояниях  $x$  от поверхности  $S$  (рис. 55), то вероятность выхода будет равна сумме вероятностей перемещения броуновской частицы за время  $t$  на расстояния, лежащие между  $x$  и  $\infty$ . Эта сумма, замененная интегралом, на основании формулы (444) будет иметь вид:

$$\frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_x^{\infty} e^{-\frac{z^2}{4Dt}} dz. \quad (488)$$

Но для того чтобы получить полную вероятность, надо выражение (488) помножить на вероятность пребывания частицы в слое  $dx$ , отстоящем от одной из поверхностей  $S$  на расстоянии, заключающемся в пределах от  $x$  до  $x+dx$ .

Последняя вероятность равна  $\frac{dx}{h}$ , так как все положения в слое  $h$  равновероятны. Поэтому мы находим:

$$\frac{dx}{2h\sqrt{\pi Dt}} \int_x^{\infty} e^{-\frac{z^2}{4Dt}} dz. \quad (489)$$

Однако нам надо знать вероятность выхода частицы независимо от того места, какое она занимала в слое, поэтому мы должны проинтегрировать выражение (489) по  $x$  в пределах от 0 до  $h$ . Полученную величину надо еще умножить на 2, так как мы до сих пор полагали, что частица может двигаться только в одну сторону, а на самом деле она может выходить из слоя толщины  $h$  в обе стороны. Итак:

$$P = \int_0^h \frac{dx}{h} \int_x^{\infty} \frac{e^{-\frac{z^2}{4Dt}}}{\sqrt{\pi Dt}} dz = \frac{1}{h\sqrt{\pi Dt}} \int_0^h F(x) dx, \quad (490)$$

где

$$F(x) = \int_x^{\infty} e^{-\frac{z^2}{4Dt}} dz.$$

Займемся преобразованием формулы (490), применяя метод интегрирования по частям:

$$\begin{aligned} P &= \frac{1}{h\sqrt{\pi Dt}} \left[ \int_0^h F(x) x - \int_0^h x F'(x) dx \right] = \\ &= \frac{1}{h\sqrt{\pi Dt}} \left[ h \int_h^{\infty} e^{-\frac{z^2}{4Dt}} dz + \int_0^h x e^{-\frac{z^2}{4Dt}} dx \right] = \\ &= \frac{1}{h\sqrt{\pi Dt}} \left[ h \int_0^{\infty} e^{-\frac{z^2}{4Dt}} dz - h \int_0^h e^{-\frac{z^2}{4Dt}} dz + 2Dt \left|_0^h - e^{-\frac{z^2}{4Dt}} \right| \right]. \quad (491) \end{aligned}$$

Вводим теперь во втором интеграле в качестве переменной  $u = \frac{z}{2\sqrt{Dt}}$  и полагаем  $\frac{h}{2\sqrt{Dt}} = \beta$ . Тогда выражение для  $P$  принимает вид:

$$P = \frac{1}{h\sqrt{\pi Dt}} \left[ h\sqrt{Dt} \sqrt{\pi} - 2h\sqrt{Dt} \int_0^{\beta} e^{-u^2} du + 2Dt(1 - e^{-\beta^2}) \right], \quad (492)$$

или

$$P = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\beta} e^{-u^2} du + \frac{1}{\beta \sqrt{\pi}} (1 - e^{-\beta^2}). \quad (493)$$

В общем случае  $P$ , как это видно из формулы (493), чрезвычайно сложно. Однако, если  $t \rightarrow \infty$  или если  $t \rightarrow 0$ , то  $P$  значительно упрощается. В самом деле, если  $t \rightarrow \infty$ , то  $\beta = \frac{h}{2\sqrt{Dt}}$  стремится к нулю и  $\lim_{t \rightarrow \infty} P = 1$ , т. е. при неограниченном возрастании  $t$  частица наверно выйдет из данного слоя. Если же, наоборот,  $t$  очень мало,  $\beta$  стремится к  $\infty$  и

$$\lim_{t \rightarrow 0} P = \frac{1}{\beta \sqrt{\pi}} = \frac{2\sqrt{Dt}}{h\sqrt{\pi}}. \quad (494)$$

Переходим теперь к составлению вероятности следующего сложного события. Пусть в данном слое находится  $n$  частиц; вероятность этого события  $W_n$  дана выражением (201). Пусть из этого числа в течение следующего интервала времени  $t$  вышло  $i$  частиц. Вероятность этого сложного события будет:

$$W_n A_i = \frac{e^{-\nu} \nu^n}{n!} \cdot \frac{n!}{i!(n-i)!} P^i (1-P)^{n-i}. \quad (495)$$

Подсчитаем, как велика вероятность выхода  $i$  частиц при условии, что  $n$  — какое угодно число (ясно, что это  $n$  не может быть меньше  $i$ ). Обозначим эту вероятность через  $\bar{A}_i$ ; она будет равняться сумме вероятностей (495) при  $n$ , меняющемся от  $i$  до  $\infty$ . Итак:

$$\bar{A}_i = \sum_{n=i}^{\infty} \binom{n}{i} P^i (1-P)^{n-i} \frac{e^{-\nu} \nu^n}{n!}, \quad (496)$$

где  $\binom{n}{i} = \frac{n!}{i!(n-i)!}$  (биномиальный коэффициент).

Чтобы вычислить сумму, замечаем, что в первом члене суммы  $\binom{n}{i} = \binom{i}{i} = 1$ ; во втором члене будет  $\binom{i+1}{i}$  да еще от  $\frac{1}{n!}$  останется  $\frac{1}{i+1}$ , поэтому мы получаем  $\frac{(i+1)! \cdot 1}{i! (i+1)!} = \frac{1}{i!}$ .

В третьем члене будет  $\frac{1}{(i+1)(i+2)} \cdot \frac{(i+2)!}{i! 2!} = \frac{1}{2!}$ . Отсюда закон составления этих коэффициентов вполне ясен. Итак, выражение (496) принимает вид:

$$\bar{A}_i = \frac{e^{-\nu} \nu^i P^i}{i!} \left[ 1 + \nu \frac{1-P}{1!} + \nu^2 \frac{(1-P)^2}{2!} + \nu^3 \frac{(1-P)^3}{3!} + \dots \right] = \frac{(\nu P)^i e^{-\nu P}}{i!}. \quad (497)$$

Получается выражение, сходное с  $W_n$  с заменой  $\nu$  через  $\nu P$  и  $n$  через  $i$ .

Полученное выражение (497) можно использовать для выражения  $E_i$ , так как совершенно ясно, что переход частиц через поверхность  $S$  в противоположном направлении ничем не отличается от рассмотренного нами процесса выхода из слоя  $h$ . Но при рассмотрении входящих частиц нам ничего не известно относительно того, сколько было частиц в областях, окружающих слой  $h$ , откуда эти частицы прибыли. По этой причине нам надо считаться с возможностью какого угодно наличного числа частиц, но это число по крайней мере должно равняться числу вошедших частиц.

Используя найденные нами выражения для  $A_i$  (487) и для  $E_i = \bar{A}_i$  (497), мы можем составить искомые нами выражения  $P_n(+k)$  и  $P_n(-k)$ :

$$P_n(+k) = \sum_0^n A_i E_{i+k} = \sum_0^n \binom{n}{i} P^i (1-P)^{n-i} \frac{e^{-\nu P} (\nu P)^{i+k}}{(i+k)!}; \quad (498)$$

$$P_n(-k) = \sum_k^n A_i E_{i-k} = \sum_0^n \binom{n}{i} P^i (1-P)^{n-i} \frac{e^{-\nu P} (\nu P)^{i-k}}{(i-k)!}. \quad (499)$$

Отсюда находим в качестве частного случая:

$$P_n(0) = \sum_0^n \binom{n}{i} P^i (1-P)^{n-i} \frac{e^{-\nu P} (\nu P)^i}{i!}. \quad (500)$$

Так как  $P$  имеет сложное выражение, то, казалось бы, выражение, найденное нами для  $P_n(0)$ , совершенно непригодно для расчетов ввиду его большой сложности. Однако в частных случаях и особенно, когда промежутки времени  $t$  очень малы, то и  $P$  очень мало, и степенями  $P$  можно пренебречь. Таким образом, при малом  $P$  мы имеем:

$$P_n(0) = \binom{n}{0} (1-P)^n e^{-\nu P} \cong (1-nP)(1-\nu P) = 1 - (n+\nu)P. \quad (501)$$

Подставляя теперь выражение для  $P_n(0)$  в формулу (484), мы получаем:

$$\theta_1 = \frac{\tau}{W_n} \frac{1-W_n}{(n+\nu)P}, \quad (502)$$

где

$$P = \frac{2}{n} \sqrt{\frac{D}{\pi}} \sqrt{t}. \quad (503)$$



Эта величина вычисляется без труда. С помощью найденных выражений мы можем подсчитать  $\theta_1$  для наблюдений Сведберга, проверявшего формулу для  $W_n$ , и посмотреть, как согласуется она с наблюдениями. Ниже приведены соответствующие результаты.

Число частиц	Найдено экспериментально (в сек.)	Найдено теоретически (в сек.)
0	6,08	5,54
1	3,13	3,16
2	4,11	4,05
3	7,95	8,07
4	18,6	20,9

Из этой таблицы видно, что совпадение вычисленных значений с наблюдениями весьма удовлетворительно, принимая во внимание сравнительно небольшой ряд наблюдений.

Для больших значений  $n$  формула (502) упрощается, и мы имеем:

$$\theta_1 = \frac{\tau}{W_n} \quad (504)$$

Поэтому вычисления становятся проще, но зато промежутки времени так быстро растут и становятся столь большими, что об экспериментальной проверке не может быть и речи, как это вытекает из следующей таблицы:

$n$	$\theta$	$n$	$\theta$
6	2 мин. 12 сек.	12	146 суток
8	2 часа 04 мин.	14	30 лет
10	2 суток 15 час.	17	34 000 лет

Приведенные таблицы чрезвычайно интересны. Возьмем из первой таблицы случай четырех частиц (при среднем числе  $\nu = 1,53$ ). В этом примере концентрация окажется выше средней, и сейчас же начнется диффузия, т. е. необратимый процесс выравнивания концентраций. Однако мы видим, что приблизительно через каждые 20 секунд это неравенство концентраций — этот необратимый процесс — сам собой обращается! Для 17 же частиц такое повторение осуществляется в среднем через каждые 34 000 лет (!), т. е. практически для нас это вполне необратимый процесс. Однако характер этой необратимости, как мы видим из приведенных таблиц, — чисто относительный. Все зависит от масштаба времени. При надлежащем масштабе времени все необратимые

процессы, по выражению Смолуховского, превращаются в обратимые.

Изложенные нами замечательные работы Смолуховского наносят сокрушающий удар „теориям“ тепловой смерти вселенной, подтверждая слова Энгельса: „Но здесь мы вынуждены допустить чудо, либо обратиться к помощи творца, либо сделать тот вывод (что случившееся однажды может снова произойти), что раскаленный сырой материал для солнечной системы нашего мирового острова возник естественным путем, путем превращений движения, которые присущи от природы движущейся материи и условия которых должны, следовательно, быть снова произведены материей (обращающиеся процессы Смолуховского.— А. Т.), хотя бы после миллионов лет, более или менее случайным образом, но с необходимостью, присущей и случаю“<sup>1</sup>.

Рассмотрим еще один пример. Пусть нам в газе дан шар радиуса  $a$ ; поставим теперь вопрос, как часто мы будем наблюдать внутри этого шара отступление от средней плотности на 1%?

Для среднего времени возврата мы имеем выражение

$$\theta_1 = \frac{t}{W_n} \frac{1 - W_n}{(n + \nu) P};$$

так как  $W_n$  — величина малая, то можно будет вести вычисление по более простой формуле:

$$\theta_1 = \frac{t}{W_n} \frac{1}{(n + \nu) P} \quad (505)$$

Величину  $W_n$  можно выразить как функцию относительного изменения плотности  $\delta = \frac{n - \nu}{\nu}$  следующим образом:

$$W_n = \frac{\nu^n}{n!} e^{-\nu} \cong \sqrt{\frac{\nu}{2\pi}} e^{-\frac{\nu \delta^2}{2}} \quad (506)$$

Таким образом, нам остается вычислить только величину  $P$ . Если мы обозначим среднюю квадратичную скорость частиц газа через  $c$ , то число частиц, попадающих на 1 см<sup>2</sup> любой поверхности, выражается, как мы видели (глава вторая), через  $\frac{\nu c}{\sqrt{6\pi}}$ , а на поверхность шара радиуса  $a$  их попадает  $4\pi a^2 \frac{\nu c}{\sqrt{6\pi}}$ . За время  $t$  число попадающих на поверхность шара молекул (с внутренней стороны) будет  $4\pi a^2 \frac{\nu c}{\sqrt{6\pi}} t$ .

<sup>1</sup> Ф. Энгельс, Диалектика природы, Партиздат, М., 1933, стр. 98.

<sup>2</sup> См. А. К. Тимирязев, Кинетическая теория материи, изд. 2, ГТТИ, М., 1933, стр. 269.

Вероятность выхода  $P$  будет равна отношению числа частиц, двигающихся из внутренности шара и попадающих на поверхность, к общему числу молекул, находящихся внутри шаровой поверхности.

Итак:

$$P = 4\pi a^2 \frac{vc}{\sqrt{6\pi}} t \frac{1}{\frac{4}{3}\pi a^3} = \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \frac{ct}{a}. \quad (507)$$

Так как при  $\delta = 0,01$   $n$  мало отличается от  $v$ , то можно приближенно считать  $n + v = 2v$ . При этих условиях  $\theta_1$  принимает вид:

$$\theta_1 = \frac{\pi a}{\sqrt{\frac{3}{2\pi}} \frac{3}{2} c} e^{\frac{v\delta^2}{2}}. \quad (508)$$

Ниже в таблице даны вычисленные значения  $\theta_1$  при  $\delta = 0,01$  для различных радиусов  $a$ .

$a$ в см	$\theta_1$
1,0	$10^{14}$ сек.
$3 \cdot 10^{-5} = (0,30 \mu)$	11,6 суток
$2,5 \cdot 10^{-5} = (0,25 \mu)$	1 сек.
$1,0 \cdot 10^{-5} = (0,10 \mu)$	$10^{-11}$ сек.

Из приведенной таблицы видно, с какой огромной скоростью уменьшается  $\theta_1$  по мере уменьшения радиуса  $a$ . Цифры этой таблицы наглядно показывают, почему в классической термодинамике установилось метафизическое понятие о необратимости как о чем-то абсолютном.

Исследования Смолуховского показывают диалектический характер процессов, протекающих в природе; они воочию показывают отсутствие резких переходимых граней между такими, казалось бы, полярными противоположностями, какими являются обратимые и необратимые процессы.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие ко второму изданию . . . . .	3
<i>Глава первая</i>	
<b>Вывод основных положений кинетической теории элементарным путем</b>	
§ 1. Основные вехи из истории кинетической теории материи . . . . .	9
§ 2. Элементарный вывод закона Бойля — Мариотта . . . . .	12
§ 3. Основные законы газового состояния . . . . .	13
§ 4. Средний свободный пробег молекул и связанные с ним физические явления . . . . .	17
§ 5. Элементарная теория термодиффузии, радиометрический эффект, явление скольжения разреженных газов и явление температурного скачка . . . . .	32
§ 6. Элементарный вывод уравнения Ван-дер-Ваальса . . . . .	38
<i>Глава вторая</i>	
<b>Распределение скоростей между молекулами</b>	
§ 7. Простейший вывод распределения скоростей Максвелла . . . . .	42
§ 8. Дополнительные сведения о средней длине свободного пути . . . . .	51
§ 9. Влияют ли столкновения между молекулами на величину давления газа? . . . . .	53
§ 10. Вывод величины давления газа на стенку сосуда, предложенный Больцманом . . . . .	56
<i>Глава третья</i>	
<b>Основное уравнение кинетической теории и более детальное изучение функции распределения скоростей</b>	
§ 11. Вывод основного уравнения . . . . .	58
§ 12. Определение числа столкновений . . . . .	62
§ 13. Как изменяются скорости при столкновениях . . . . .	64
§ 14. „Прямые“ и „обратные“ столкновения . . . . .	69
§ 15. Простейшие решения основного уравнения . . . . .	72
<i>Глава четвертая</i>	
<b>Задача Смолуховского (Пирогова)</b>	
§ 16. Задача Пирогова и наиболее вероятное распределение молекул в пространстве . . . . .	89
§ 17. Распределение скоростей Максвелла как наиболее вероятное . . . . .	96
§ 18. $H$ -теорема Больцмана . . . . .	100
§ 19. Энтропия и вероятность . . . . .	106
	223

Глава пятая

Задачи по внутреннему трению и теплопроводности,  
по Больцману

20. Метод Больцмана . . . . . 110  
21. Задачи о внутреннем трении и о теплопроводности, решенные  
методом Больцмана . . . . . 112

Глава шестая

Элементы статистической механики

22. Пространство фаз . . . . . 121  
23. Теорема Лиувилля . . . . . 124  
24. Условия статистического равновесия . . . . . 129  
25. Каноническое и микроканоническое распределение фаз Гиббса . . . . . 136

Глава седьмая

Теория удельной теплоемкости

26. Классическая теория удельных теплот . . . . . 149  
27. Необходимость дополнения классической теории . . . . . 153  
28. Уточнение полученных результатов . . . . . 159  
29. Понятие о теории Дебая . . . . . 162

Глава восьмая

Элементарные основы квантовой статистики

30. Вывод функции распределения Ферми . . . . . 172  
31. Истолкование значений коэффициентов  $\alpha$  и  $\beta$  в функции Ферми . . . . . 176  
32. Основные свойства функции Ферми . . . . . 178  
33. Критерий вырождения . . . . . 181  
34. Подсчет средней энергии свободного электрона в металле . . . . . 183  
35. Статистика Бозе — Эйнштейна . . . . . 188

Глава девятая

Теория флуктуаций

36. Общие соображения о флуктуациях . . . . . 193  
37. Вероятность определенного смещения броуновской частицы  
при различных условиях . . . . . 201  
38. Более точное определение времени возврата . . . . . 212

Аркадий Клементьевич Тимирязев. Кинетическая теория материи

Редактор В. М. Дуков.

Переплет художника А. А. Столярова-Люминарского.

Технич. редакторы С. Г. Джатиев и Б. Л. Николаев.

Сдано в набор 10/XI 1955 г. Подписано к печати 3/III 1956 г. 60×92<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Печ. л. 14.  
Уч.-изд. л. 11,56. Тираж 10 000 экз. А 03402

Учпедгиз, Москва. Чистые пруды, 6.

Типография № 3 Управления культуры Ленгорисполкома  
Ленинград. Красная ул., д. 1/3. Заказ № 1153

Цена без переплета 3 р. 45 к. Переплет 1 р. 50 к.