

А. М. Васильев

ВВЕДЕНИЕ В СТАТИСТИЧЕСКУЮ ФИЗИКУ

Допущено
Министерством высшего и среднего
специального образования СССР
в качестве учебного пособия
для студентов высших технических
учебных заведений



МОСКВА «ВЫСШАЯ ШКОЛА» 1980

ББК 22.317
В19
УДК 530.1(075)

Рецензенты:
кафедра физики твердого тела МАТИ;
проф. Б. М. Яворский

Васильев А. М.

В19 Введение в статистическую физику: Учеб. пособие. —
М.: Высш. школа, 1980. — 272 с., ил.

В пер.: 80 к.

Книга является первым учебным пособием по статистической физике, предназначенным специально для будущих инженеров. В ней излагаются основные вопросы статистической физики и термодинамики: классическая и квантовая статистики равновесных состояний. Большое внимание уделено выяснению связей, существующих между различными распределениями, и разным подходам к решению задач. Специальный раздел «Статистическая физика неравновесных состояний» весьма полезен для многих специальностей, связанных с электроникой. Все принципиальные положения книги проиллюстрированы примерами.

Предназначается для студентов вузов.

В $\frac{20402-435}{001(01)-80}$ 30—80 1704020000

530.1
ББК 22.317



© Издательство «Высшая школа», 1980

Предисловие	6
Введение	7

Часть I

Основные сведения из теории вероятностей

Глава 1. Случайные события и вероятность	11
§ 1. Понятие вероятности	11
§ 2. Полная группа несовместимых событий	13
§ 3. Независимые события	16
§ 4. Условная вероятность	17
§ 5. Биномиальное распределение вероятностей	18
§ 6. Формула Стирлинга	21
Глава 2. Случайные величины и их характеристики	23
§ 7. Случайная величина	23
§ 8. Среднее значение	27
§ 9. Распределение Пуассона	33
§ 10. Распределение Гаусса	35
§ 11. Вероятность как мера неожиданности	37
§ 12. Энтропия и хаотичность	38

Часть II

Классическая статистика равновесных состояний

Глава 3. Распределение Максвелла	40
§ 13. Распределение частиц в пространстве при отсутствии внешних силовых полей	40
§ 14. Плотность вероятности для импульсов молекул	43
§ 15. Условие нормировки	47
§ 16. Связь параметра β распределения Максвелла с температурой	47
§ 17. Плотность вероятности Максвелла для импульсов	49
§ 18. Распределение по скоростям	53
§ 19. Распределение по модулю импульса и по энергии	54
§ 20. Функция распределения	59
§ 21. Поток частиц. Термоэлектронная эмиссия	60
§ 22. Экспериментальная проверка распределения Максвелла	66
Глава 4. Распределение Больцмана	72
§ 23. Неоднородность распределения частиц в пространстве при наличии потенциальных силовых полей	72
§ 24. Принцип детального равновесия	74
§ 25. Связь распределения Больцмана с распределением Максвелла	74
§ 26. Барометрическая формула и экспериментальное определение постоянной Больцмана	78

§ 27. Контактная разность потенциалов	80
§ 28. Метод самосогласованного поля	85
Глава 5. Распределение Гиббса	92
§ 29. Функция распределения Максвелла — Больцмана	92
§ 30. Распределение Гиббса как обобщение распределения Максвелла — Больцмана	93
§ 31. Пример одноатомного идеального газа	96
§ 32. Распределение Максвелла — Больцмана	100
§ 33. Равномерное распределение энергии по степеням свободы	102
§ 34. Флуктуации в измерительных приборах	104
§ 35. Реальный газ	108
Глава 6. Связь статистики с термодинамикой	112
§ 36. Уравнение состояния	112
§ 37. Термодинамический смысл свободной энергии	115
§ 38. Уравнение Гиббса — Гельмгольца	116
§ 39. Энтропия и ее термодинамический смысл	117
§ 40. Статистический смысл энтропии	119
§ 41. Энтропия и второе начало термодинамики	120
§ 42. Реальный газ	123
§ 43. Теплоемкость	126

Часть III

Квантовая статистика равновесных состояний

Глава 7. Некоторые сведения из квантовой механики	130
§ 44. Квантовые свойства излучения	130
§ 45. Волновые свойства частиц	131
§ 46. Квантование излучения	133
§ 47. Принцип неразличимости	136
§ 48. Число состояний квантовой частицы в элементе объема μ -пространства	137
§ 49. Квантование в случае частиц	139
Глава 8. Большое каноническое распределение	140
§ 50. Каноническое распределение в квантовой статистике	140
§ 51. Энтропия и третье начало термодинамики	144
§ 52. Принцип максимума энтропии	146
§ 53. Вывод большого канонического распределения Гиббса	148
§ 54. Термодинамический смысл параметров Ω^* , μ , T	150
Глава 9. Статистика Бозе — Эйнштейна	157
§ 55. Бозоны	157
§ 56. Распределение Бозе — Эйнштейна	158
§ 57. Фотоны	161
§ 58. Законы теплового излучения	165
§ 59. Фононы	169
Глава 10. Статистика Ферми — Дирака	174
§ 60. Фермионы	174
§ 61. Распределение Ферми — Дирака	175
§ 62. Электронный газ в потенциальном ящике	177
§ 63. Невырожденный электронный газ	179
§ 64. Вырожденный электронный газ	181
§ 65. Теплоемкость газов при учете квантовых эффектов	183

Часть IV

Статистическая физика неравновесных состояний

<i>Глава 11. Уравнение Больцмана</i>	190
§ 66. Функция распределения в неравновесном случае	190
§ 67. Уравнение непрерывности	191
§ 68. Кинетическое уравнение Больцмана	192
§ 69. Взаимодействие с термостатом	194
§ 70. Уравнение Больцмана в квантовом случае	196
<i>Глава 12. Функция распределения в диффузионном приближении (приближение Лоренца)</i>	199
§ 71. Функция распределения при малом времени релаксации	199
§ 72. Уравнение диффузии	201
§ 73. Функция распределения в диффузионном приближении	208
§ 74. Основные уравнения диффузионного приближения	211
<i>Глава 13. Столкновения</i>	212
§ 75. Учет взаимодействия столкновениями	212
§ 76. Член столкновений в форме Больцмана	218
§ 77. Приближение времени релаксации	223
§ 78. Эффективные сечения рассеяния	226
§ 79. Длина свободного пробега	229
§ 80. Разогрев электронного газа	231
<i>Глава 14. Флуктуации</i>	240
§ 81. Значение флуктуаций	240
§ 82. Флуктуации числа частиц и объема	241
§ 83. Флуктуации энергии и температуры	247
§ 84. Флуктуации других термодинамических величин	249
§ 85. Шумовые токи	251
<i>Приложения</i>	260
1. Интеграл вероятности при малых и больших значениях аргумента	260
2. Вычисление некоторых часто встречающихся интегралов	261
3. Теорема о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы	262
4. Переход к системе отсчета, связанной с центром масс	268
Предметный указатель	270
Рекомендуемая литература	272

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящая книга написана на основе лекций, которые автор читал студентам факультета электронной техники Московского энергетического института в течение ряда лет. Несмотря на то что статистическая физика стала необходимой дисциплиной для студентов целого ряда высших технических учебных заведений, до настоящего времени не было выпущено учебного пособия, предназначенного специально для этой категории читателей.

Опыт преподавания основ статистической физики в МЭИ убедил меня в том, что существующие университетские курсы слишком сложны для студентов вузов. Они, по-видимому, сложны и для инженеров, желающих пополнить свое образование. Более доступны учебные пособия, предназначенные для педагогических вузов, но даже они не совсем подходят. Дело, во-первых, в том, что в этих курсах широко используются уравнения Гамильтона для вывода теоремы Лиувилля, с помощью которой обосновывается распределение Гиббса. Этот путь оказывается трудным хотя бы потому, что далеко не все вузовские программы по теоретической механике предусматривают знакомство с уравнениями Гамильтона. Другая причина, по которой желателен специальный курс, состоит в следующем. Для многих специальностей, главным образом тех, которые связаны с электроникой, очень существенно знакомство с основами статистической физики неравновесных состояний (кинетики), так как при этом создается база, на которую можно опираться при изучении специальных дисциплин, где так или иначе затрагиваются вопросы прохождения электрического тока в газах, полупроводниках и металлах. Вопросы кинетики в более простых курсах почти не рассматриваются.

Таким образом, при написании этой книги имелся в виду читатель, подготовка которого соответствует вузовскому курсу математики и общей физики.

Хотя главной целью курса является ознакомление с основными методами и понятиями статистической физики, но материал всюду иллюстрируется примерами, прикладное значение которых довольно очевидно и чаще всего связано с электроникой. При изложении выдерживался давно оправдавший себя принцип: от конкретного — к абстрактному, от простого — к сложному.

В книге не говорится об очень многих важных применениях статистической физики, например к изучению магнитных явлений или к выяснению условий равновесия фаз и т. д. Это обусловлено прежде всего ограниченностью времени, отводимого на изучение данного предмета. Несмотря на такие большие пробелы, можно думать, что овладение материалом, изложенным в данном пособии, позволит читателю свободно ориентироваться в широком классе важных прикладных задач и одновременно подготовит его к изучению более трудных книг по статистической физике.

Первая часть, посвященная основам теории вероятностей, носит вспомогательный характер и может быть опущена теми, кому известны сведения из этой области в объеме практически любого курса теории вероятностей.

В книге использовался также материал, изложенный в ряде учебных пособий и монографий (см. перечень рекомендуемой литературы).

Я очень благодарен профессору В. А. Фабриканту, просмотревшему рукопись, за его благожелательную критику. Сделанные им замечания, которые были направлены в основном на достижение большей простоты и ясности изложения, учитывались мною при окончательной обработке рукописи.

Автор

ВВЕДЕНИЕ

В статистической физике рассматриваются задачи, которые, как правило, описывают явления, определяющиеся поведением большого числа частиц. Для решения этих задач используются методы теории вероятностей (статистики). Статистическая физика весьма успешно применяется в самых разных разделах физики. В молекулярной физике с ее помощью объясняют тепловые явления, в электромагнетизме — диэлектрические, проводящие и магнитные свойства тел, в оптике она позволила создать теорию теплового излучения, молекулярного рассеяния света и т. д. Трудно сколько-нибудь полно перечислить все те области, в которых статистическая физика нашла свое применение, тем более что в последние годы круг ее приложений продолжает расширяться.

Помимо вопросов, представляющих большой практический интерес, в статистической физике рассматриваются и проблемы, имеющие фундаментальное, мировоззренческое значение. Не все они до конца решены, хотя в целом статистическая физика выступает сейчас как наука не менее обоснованная, чем другие разделы физики.

Статистическая физика — относительно молодая наука. Хотя ряд задач, например объяснение свойств газов исходя из представления о движении молекул, рассматривались Ньютоном, Бернулли, Ломоносовым и рядом других ученых еще в XVIII в., но, по-видимому, более правильно отнести ее возникновение как самостоятельного раздела физики ко второй половине XIX в.

В 1857 г. вышла работа немецкого физика Р. Клаузиуса «О природе дви-



Д. Бернулли (1700—1782)



М. В. Ломоносов (1711—1765)



Р. Клаузиус (1822—1888)



Д. Максвелл (1831—1879)



Л. Больцман (1844—1906)



Г. Лоренц (1853—1928)

жения, которое мы называем теплом». В ней ясно указывалось, что тепловая энергия — это кинетическая энергия хаотического движения молекул. Клаузиусу принадлежит также заслуга введения понятия длины свободного пробега. Он дал правильное молекулярно-кинетическое объяснение явлениям теплопроводности и внутреннего трения. В 1859 г. появилась работа английского физика Д. К. Максвелла, в которой он получил носящий его имя закон распределения молекул газа по скоростям.

Дальнейшее развитие молекулярно-кинетической теории газов связано с именем австрийского физика Л. Больцмана. Им получена формула, описывающая распределение молекул газа во внешнем поле (распределение Больцмана), и доказана теорема о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы*. Больцман сумел выяснить вероятностный смысл энтропии. Наконец, одним из главных его достижений можно считать вывод кинетического уравнения (уравнения Больцмана), позволяющего описывать неравновесные состояния газов. Доказанная с помощью кинетического уравнения теорема для функции, обозначенной им H , позволила дать статистическое толкование второго начала термодинамики. Взгляды Больцмана, с которыми боролись многие современные ему физики, получили признание лишь после его смерти в 1906 г.

Другой подход рассматривался американским физиком Д. В. Гибсом — современником Больцмана. В трудах Гиббса статистическая физика получила фундаментальное обоснование, пригодное для произвольных, а не только газообразных систем. Распре-

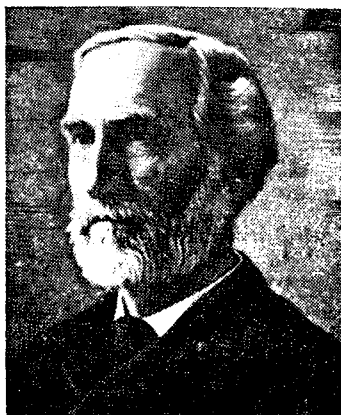
* Первые сведения о характере распределения кинетической энергии при поступательном движении были получены до Больцмана (см.: Слюродинский Я. А. Температура. Изд. «Знание», № 11, М., 1977).

деление Гиббса рассматривается в настоящее время как фундаментальный принцип, который можно сравнить по его роли в статистической физике с той ролью, которую играют уравнения Ньютона в классической механике или уравнения Максвелла в электродинамике. Книга Гиббса «Основные принципы статистической механики», вышедшая в 1902 г., сыграла в физике такую же роль, как и «Трактат» Максвелла, посвященный электродинамике.

Распределение Гиббса позволило наиболее общим способом связать статистику с термодинамикой и тем самым завершить молекулярно-кинетическое обоснование этой феноменологической науки, начатое Больцманом. При этом обнаружили некоторые изъяны классической статистической физики, проявившиеся, например, в невозможности создания последовательной теории теплового излучения, в вопросе о значении энтропии (третье начало термодинамики), в необъяснимости парадокса Гиббса. Они были устранены лишь на следующем этапе развития статистической физики, связанном с появлением квантовой механики.

Теория теплового излучения, созданная М. Планком в 1900 г., явилась началом квантовой механики и успешно объяснила свойства теплового излучения, наблюдаемые на опыте. Был устранен принципиальный дефект классической теории теплового излучения («ультрафиолетовая катастрофа»). Индийский физик Д. М. Бозе, рассматривая тепловое излучение как газ фотонов, ввел в 1924 г. представление об их неразличимости, что позволило ему получить формулу Планка отличным от Планка способом. В дальнейшем Эйнштейн развил эту идею, и в результате была создана квантовая статистика, носящая название статистики Бозе — Эйнштейна.

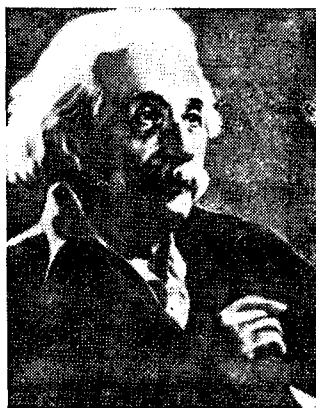
Другая квантовая статистика появилась в 1926 г. Она была создана



Д. Гиббс (1839—1903)



М. Планк (1858—1947)



А. Эйнштейн (1879—1955)



Э. Ферми (1901—1954)



П. Дирак (р. 1902)

итальянским физиком Э. Ферми и работавшим независимо от него английским физиком П. А. М. Дираком. В исследованиях этих ученых помимо принципа неразличимости учитывался также и принцип Паули, что привело к появлению новой квантовой статистики, названной статистикой Ферми — Дирака. Она применима к частицам с полужелым спином и, в частности, к электронам.

Последующее развитие квантовой статистики вызвало появление математического аппарата, значительно отличающегося от того, какой применяется в классической статистике. Это, в частности, связано с другим по сравнению с классическим способом описания состояний системы. Специальным, но очень важным в прикладном отношении классом физических систем, описываемым методом, близким к классическому, являются системы, которые называют квазиклассическими.

Как уже упоминалось выше, статистическая теория неравновесных состояний газов была заложена Больцманом, написавшим свое знаменитое кинетическое уравнение. Это уравнение использовалось голландским физиком Г. А. Лоренцем в его электронной теории проводимости, опубликованной в 1903 г. Им была предложена простая приближенная форма решения, которая широко используется и в настоящее время.

Бурное развитие всех областей физики в последние десятилетия XX в. сказалось, в частности, на статистической физике неравновесных состояний, выросшей в большой и сложный раздел науки.

Значительный вклад в статистическую физику внесли такие известные советские ученые, как Н. Н. Боголюбов, Л. Д. Ландау и целый ряд других.

Настоящая книга призвана помочь тем, кто, не имея специального физического образования, хочет овладеть основами статистической физики. На наш взгляд, проще всего это сделать, если следовать последовательности изложения, отражающей исторический путь развития этой науки, кратко изложенный выше.

ГЛАВА I

СЛУЧАЙНЫЕ СОБЫТИЯ И ВЕРОЯТНОСТЬ

§ 1. Понятие вероятности

Все основные понятия теории вероятностей можно пояснить на простом примере, имеющем в статистической физике и самостоятельный интерес. Рассмотрим молекулу A , хаотически перемещающуюся внутри сосуда, который имеет форму ящика (рис. 1.1).

Случайным событием называют явление, которое в опыте, поставленном для его наблюдения, либо имеет, либо не имеет места. Так, например, попадание молекулы A в некоторый момент времени в выделенный внутри ящика объем $\Delta\tau$ (рис. 1.1) является случайным событием. Если бы молекулу A можно было сфотографировать, то на снимке она оказалась бы либо в $\Delta\tau$, и тогда рассматриваемое событие имело место, либо вне $\Delta\tau$, и тогда событие места не имело. *Эксперимент по наблюдению случайного события называют испытанием.*

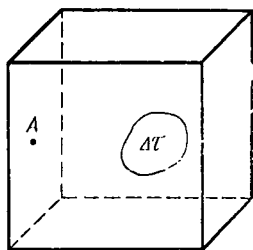


Рис. 1.1

Обычно под вероятностью некоторого случайного события понимают отношение числа испытаний m , при которых данное событие имело место, к полному числу M проведенных испытаний при условии, что число M достаточно велико. Если вероятность того, что событие A произойдет, обозначить $W(A)$, то

$$W(A) = m/M \quad \text{или иначе} \quad W(A) = \lim_{M \rightarrow \infty} (m/M).$$

Почему же накладывается требование, чтобы число M испытаний было достаточно велико? И насколько велико оно должно быть? То, что необходимо большое M , ясно уже из соображений точности определения значения вероятности. Допустим, что мы фотографировали молекулу в ящике и остановились после того, как получился первый снимок, указавший на попадание молекулы внутри $\Delta\tau$. Если

общее число фотографий оказалось при этом 127, то было бы преждевременным сделать заключение, что $W(A) = 1/127$. Действительно, сделав еще 60 фотографий, мы могли бы, например, получить, что интересующее нас событие в дополнительных испытаниях не имело места ни одного раза и, следовательно, по новым измерениям вероятность равна $1/187$. Для получения достаточно точного результата следует вести испытания до тех пор, пока отношения m/M не будут отличаться друг от друга на малые величины, определяемые той точностью, с которой желательно знать вероятность события A . Строго говоря, поскольку событие A наступает случайно, нельзя исключить из рассмотрения случай, в котором отношение m/M , полученное экспериментально, не дает правильного значения вероятности. Хотя такие случаи принципиально возможны, но они представляют собой очень маловероятные события и вероятность их тем меньше, чем больше число испытаний.

Приведем любопытный исторический пример, иллюстрирующий это положение. Один из основоположников теории вероятностей французский ученый Лаплас интересовался вопросом рождаемости мальчиков и девочек. Изученные им материалы, включавшие данные по ряду европейских городов, а также в целом по Франции, показывали, что отношение числа родившихся мальчиков m к числу всех родившихся M близко к 0,5116. Анализ же данных по Парижу привел к значению 0,5102. Учитывая, что число проанализированных им рождений мальчиков m было очень велико, Лаплас пришел к выводу, что обнаруженное расхождение не может быть случайным. Ему удалось выяснить, что в число рождений по Парижу включались и подкидыши, а окрестное население по преимуществу подкидывало девочек. После исключения данных по подкидышам статистика рождаемости по Парижу хорошо согласовывалась со статистикой других городов.

Нетривиальным является и вопрос о том, как проводятся испытания. Действительно, в примере с молекулой в ящике испытания можно поставить двумя принципиально различными способами.

В первом способе молекулы в ящике мы фотографируем последовательно в различные моменты времени. Легко видеть, что эти моменты должны быть разделены достаточно большими промежутками. Если серия снимков следует с очень большой скоростью, то за время их выполнения молекула не успевает сместиться на заметное расстояние и, составляя отношение m/M на основании такой серии, мы неизбежно приходим к неправильному результату. Интервалы между фотографированиями должны быть, например, такими, чтобы молекула успела переместиться в любую другую точку ящика. С экспериментальной точки зрения критерий правильности выбора интервала между снимками состоит в том, что повторные серии испытаний с увеличенными против первоначальных интервалами времени приводят к тем же самым предельным значениям m/M .

Во втором способе постановки опыта изготавливается M одинаковых ящиков и в каждом из них находится молекула того же вида A . В определенный момент времени одновременно фотографируются все молекулы и значение отношения m/M устанавливается анализом снимков различных ящиков. *Совокупность одинаковых систем, используемых для изучения вероятностных характеристик,*

называется ансамблем. Таким образом, для определения вероятности можно было использовать ансамбль ящиков с молекулами.

Оба способа приводят к одинаковым результатам, если только в первом выдержано условие об интервалах времени между испытаниями, а во втором все системы ансамбля действительно строго идентичны.

Из определения вероятности следует, что ее значения заключены между 0 и 1. Действительно, m и M — положительные числа и, кроме того, минимально возможное значение числа m равно 0, а максимально возможное — полному числу испытаний M . Событие, которое имеет место в каждом испытании и вероятность которого поэтому равна единице, называется достоверным. Примером может служить событие, состоящее в обнаружении молекулы A , заведомо помещенной в ящик, где-то внутри него. Естественно, что на каждой фотографии всего ящика молекула A будет обнаружена, т. е. это событие имеет место в каждом испытании и, следовательно, достоверно. В противоположном случае, когда событие не имеет места ни в одном испытании и, следовательно, вероятность его равна нулю, оно называется невозможным. В качестве примера можно привести событие, состоящее в том, что молекула A не будет обнаружена в ящике: если молекула находится внутри, то такое событие невозможно.

§ 2. Полная группа несовместимых событий

Для построения и применения теории вероятностей большое значение имеет понятие о полной группе несовместимых событий.

Два события называются несовместимыми, если реализация одного исключает возможность реализации другого. Рассмотрим пример. В ящике, который выбран для наблюдения за молекулой A , выделены два объема: $\Delta\tau_1$ и $\Delta\tau_2$. Если объемы не пересекаются, как это показано на рис. 1.2, а, то событие 1, состоящее в том, что в момент t молекула A окажется в $\Delta\tau_1$, и событие 2, состоящее в том, что в тот же момент времени t она окажется в $\Delta\tau_2$, несовместимы. Очевидно, что в случае пересекающихся объемов (рис. 1.2, б) эти же два события совместимы, поскольку попадание молекулы в момент t в заштрихованную область пересечения $\Delta\tau$ означает, что она находится одновременно и в том, и в другом.

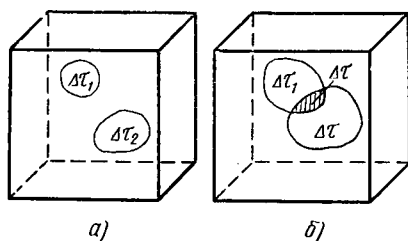


Рис. 1.2

Прикладная ценность понятия несовместимых событий обусловлена теоремой: вероятность осуществления одного из двух несовместимых событий равна сумме вероятностей осуществления

каждого из них. Эта теорема легко доказывается при рассмотрении приведенного выше примера. Пусть попадание молекулы в первый из двух непересекающихся объемов характеризуется вероятностью

$$W(1) = m_1/M,$$

где m_1 — число попаданий в первый объем при M испытаниях. Аналогично, вероятность попадания во второй

$$W(2) = m_2/M.$$

Событие, состоящее в том, что молекула попала хотя бы в один из двух объемов, осуществилось $m_1 + m_2$ раза. Теперь по общему определению можно найти, что вероятность осуществления хотя бы одного из двух событий равна

$$W = \frac{m_1 + m_2}{M} = \frac{m_1}{M} + \frac{m_2}{M} = W(1) + W(2),$$

что и доказывает теорему. В случае совместимых событий (пересекающихся объемов) нельзя утверждать, что число попаданий в первый или второй объем равно $m_1 + m_2$. Это число меньше, так как имеют место случаи, когда молекула попадает в пересечение объемов, а такие события засчитывались одновременно и в m_1 , и в m_2 .

Полной группой несовместимых событий называется такая их совокупность, в которой осуществление одного достоверно. Рассмотренные в предыдущем примере несовместимые события (рис. 1.2, а) не образуют полной группы, так как молекула может оказаться вне обоих объемов Δt_1 и Δt_2 , т. е. возможна ситуация, когда не реализовалось ни одно из них. Если, однако, дополнить события 1 и 2 событием 3, состоящим в том, что молекула будет обнаружена внутри ящика в оставшемся за вычетом Δt_1 и Δt_2 пространстве, то новая группа из трех событий образует полную группу. Действительно, поскольку объемы не пересекаются, то события несовместимы, кроме того, осуществление какого-либо из них достоверно, так как молекула находится либо в Δt_1 , либо в Δt_2 , либо вне их.

События называются равновероятными, если вероятность осуществления любого из них имеет одно и то же значение. Для пояснения этого понятия предположим, что ящик разделен на две равные части 1 и 2 (рис. 1.3), и рассмотрим группу, состоящую из двух событий: попадания молекулы А в 1 и попадания ее в 2. Объемы не пересекаются, и, следовательно, события несовместимы. Группа полная, так как объемы 1 и 2 полностью исчерпывают объем ящика. Наконец, из полной эквивалентности обоих объемов очевидно, что вероятность попадания в 1 равна вероятности попадания в 2. Таким образом, в этом примере события 1 и 2 образуют полную группу несовместимых равновероятных событий. Следует подчеркнуть, что вывод о равновероятности событий опирается на вполне конкретные физические представления о характере и условиях движения молекулы. Так, например, если молекула обладает магнитным моментом и у левой стенки ящика помещен магнит, создаю-

щий неоднородное магнитное поле, то вероятность обнаружения молекулы в объеме l окажется выше, т. е. события не будут равновероятными.

На рис. 1.4 показаны пять объемов равной величины, на которые мысленно разделен ящик. Равновозможны ли события, соответствующие попаданию молекулы в каждый из них? Ответ зависит от тех условий, которые имеют место при столкновении молекулы со стенкой. Если предположить, что молекула при столкновении на некоторое время прилипает к стенке, то естественно, что она больше времени будет проводить в объемах l и 5 и поэтому вероятности

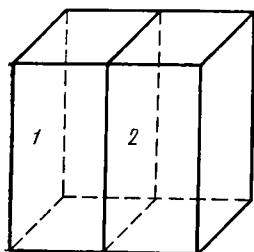


Рис. 1.3

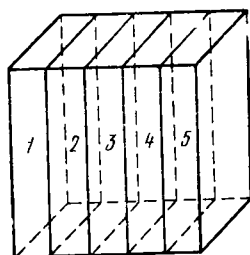


Рис. 1.4

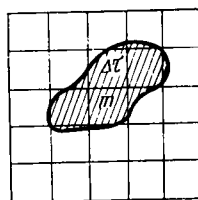


Рис. 1.5

$W(1)$ и $W(5)$, хотя и будут равны между собой, окажутся большими, чем остальные. Условия же движения в каждом из объемов $2, 3, 4$ совершенно одинаковы, и поэтому вероятности $W(2), W(3)$ и $W(4)$ равны между собой. В реальной ситуации чаще всего осуществляются условия, при которых столкновения со стенкой происходят так, что они эквивалентны абсолютно упругому удару. При этом вероятности всех пяти событий оказываются одинаковыми. В дальнейшем всегда будет иметься в виду именно такой характер столкновений, так что *события, состоящие в обнаружении молекулы в некоторый момент времени t в равновеликих объемах, равновероятны.*

Ценность понятия о полной группе равновероятных несовместимых событий состоит в том, что оно позволяет теоретически найти значение вероятности того или иного события. Рассмотрим пример определения вероятности того, что молекула окажется в объеме Δt , выделенном внутри ящика.

Мысленно разобьем ящик на n одинаковых параллелепипедов (рис. 1.5) настолько малых размеров, что объем Δt с большой точностью можно составить из некоторого их числа m . Как было показано выше, события, состоящие в том, что в момент времени t молекула A окажется в одном из параллелепипедов, образуют полную группу несовместимых равновероятных событий. Вероятность того, что молекула A окажется в каком-то определенном параллелепипеде, одна и та же для всех параллелепипедов (условие равновероятности) и может быть найдена из условия полноты и несовместимости событий группы. Вероятность того, что молекула A находится

внутри сосуда, равна единице (достоверное событие). С другой стороны, по правилу сложения вероятностей несовместимых событий эта же вероятность может быть представлена в виде суммы вероятностей всех событий группы, т. е. $1 = nW$. Отсюда вытекает, что

$$W = 1/n.$$

Интересующая нас вероятность $W(\Delta\tau)$ равна сумме вероятностей попадания в любой из параллелепипедов, составляющих $\Delta\tau$. Поскольку их общее число m , то, снова используя теорему сложения, найдем

$$W(\Delta\tau) = m \cdot \frac{1}{n} = \frac{m}{n}. \quad (2.1)$$

Если умножим числитель и знаменатель на объем одного параллелепипеда, то в числителе получится $\Delta\tau$, а в знаменателе — объем всего ящика. Таким образом, *вероятность того, что молекула, находящаяся в сосуде объема V , в момент t окажется в элементе объема $\Delta\tau$, равна*

$$W(\Delta\tau) = \Delta\tau/V. \quad (2.2)$$

В формулу (2.2) не входит число параллелепипедов n , так что окончательный результат не зависит от величины объемов, на которые был мысленно разбит объем сосуда. Их можно было считать бесконечно малыми, и, следовательно, точно составить объем $\Delta\tau$, так что формула (2.2) абсолютно точна в отличие от приближенной формулы (2.1).

§ 3. Независимые события

В вычислениях, которые приходится проводить с вероятностями, часто используется свойство независимости случайных событий. *События называются независимыми, если осуществление одного из них не влияет на вероятность осуществления второго.* Рассмотрим пример. Пусть первое событие состоит в том, что в объем $\Delta\tau_1$ в момент t попадает молекула A , а второе событие — в том, что в тот же момент времени в объем $\Delta\tau_2$ попадает другая молекула B . Если независимо от того, попала молекула A в $\Delta\tau_1$ или нет, вероятность попадания молекулы в $\Delta\tau_2$ равна одной и той же величине $\Delta\tau_2/V$, то события независимы. Так, например, будет, если молекулы не взаимодействуют между собой. В этом случае даже при совпадении объемов $\Delta\tau_1$ и $\Delta\tau_2$ события независимы. Однако наличие взаимодействия изменяет это положение. Так, при взаимном отталкивании молекул вероятность появления молекулы B в объеме $\Delta\tau$, одновременно с A меньше, чем при отсутствии A . Реально все молекулы взаимодействуют между собой, но силы взаимодействия очень быстро убывают с увеличением расстояния между ними, так что на расстояниях порядка нескольких диаметров молекул взаимодействием можно полностью пренебречь. Это позволяет при малых концентрациях (газы), когда среднее расстояние между молекула-

или, так как $N! = e^S$,

$$N! = e^{N \ln N - N + \frac{1}{2} \ln N + 1} = e N^N e^{-N} \sqrt{N}.$$

Приводящийся в курсах анализа строгий вывод показывает, что более точный результат имеет вид

$$N! = \sqrt{2\pi} N^N e^{-N} \sqrt{N}, \quad (6.2)$$

т. е. получается небольшая разница в величине постоянного множителя ($e = 2,718 \dots$, $\sqrt{2\pi} = 2,506 \dots$).

Формула (6.2) дает тем меньшую относительную погрешность, чем больше значение N . Приведем два примера. При $N=4$ точное значение $4!$ есть 24, а по формуле Стирлинга получается

$$\sqrt{2\pi} \sqrt{4} 4^4 e^{-4} \approx 23,7.$$

При $N=6$ точное значение $N!$ есть 720, а по формуле (6.2) получается 716. В первом примере относительная погрешность равна 1,2%, а во втором — 0,55%. При больших значениях N относительная погрешность быстро уменьшается.

ГЛАВА 2

СЛУЧАЙНЫЕ ВЕЛИЧИНЫ И ИХ ХАРАКТЕРИСТИКИ

§ 7. Случайная величина

В приложениях теории вероятностей к вопросам статистической физики приходится оперировать представлением о случайной величине. *Величина, которая может принимать различные числовые значения с определенной вероятностью, называется случайной.* Фактически нам уже пришлось иметь дело с этим понятием в предыдущей главе. Действительно, число молекул в элементе объема Δt , выделенном в сосуде объема V , представляет собой соответствующий пример, так как это число принимает значения 0, 1, 2, ..., N и каждое из них реализуется с определенной вероятностью $W(n)$, определяемой формулой (5.1) биномиального распределения. Таким образом, число молекул в элементе объема Δt есть случайная величина. Такая случайная величина носит название дискретной, так как она принимает значения, отличающиеся друг от друга на конечную величину (в данном примере — целочисленные значения 0, 1, 2, ..., N).

Встречаются и непрерывные случайные величины, которые принимают непрерывный ряд значений. Пожалуй, простейшим примером непрерывной случайной величины может служить координата молекулы A в сосуде V . Поместим начало координат в одном из углов прямоугольного сосуда так, как это показано на рис. 2.1.

Тогда координата молекулы z_A вдоль оси z может принимать любые значения в интервале от $z=0$ до $z=a$, где a — размер сосуда в направлении оси z .

Для непрерывной случайной величины неправильно интересоваться вероятностью данного ее значения. Правильная постановка вопроса состоит в том, чтобы выяснить, какова вероятность того, что случайная величина приняла значение, лежащее в интервале от z до $z+dz$. Если интервал dz бесконечно мал, то бесконечно мала и соответствующая вероятность dW , которая, следовательно, должна быть пропорциональна интервалу dz . Для искомой вероятности можно написать следующее выражение:

$$dW = w(z) dz, \quad (7.1)$$

где $w(z)$ — некоторая функция, называемая *плотностью вероятности*. Ее размерность обратна размерности случайной величины z , поскольку вероятность dW есть величина безразмерная. Таким образом, *плотность вероятности для некоторой случайной величины, значения которой обозначены z , есть такая функция $w(z)$, которая, будучи умножена на dz , дает вероятность того, что значение случайной величины лежит в интервале от z до $z+dz$* . Если интервал dz равен нулю, то равна нулю и соответствующая вероятность, поэтому не имеет смысла интересоваться вероятностью отдельного значения непрерывной случайной величины.

Для пояснения введенного понятия обратимся к примеру, в котором непрерывной случайной величиной является координата z молекулы A . Необходимо найти плотность вероятности для этой случайной величины. Координата молекулы попадает в интервал dz , если, как это видно из рис. 2.1, сама молекула оказывается в объеме $d\tau$, ограниченном двумя плоскостями, проведенными через точки z и $z+dz$ перпендикулярно оси z . Обозначим площадь основания сосуда S , тогда объем $d\tau = S dz$. Поскольку объем всего сосуда $V = aS$, то для вероятности получается

$$dW = \frac{d\tau}{V} = \frac{S dz}{aS} = \frac{1}{a} dz.$$

Из последнего равенства видно, что плотность вероятности для координаты молекулы

$$w(z) = 1/a.$$

Как и следовало ожидать, размерность плотности вероятности обратна длине, поскольку сама случайная величина z имеет размерность длины.

То, что плотность вероятности оказалась постоянной величиной, связано с конкретными особенностями данной задачи, в которой сосуд прямоуглен и все положения молекулы A внутри сосуда считаются равновероятными. Если бы сосуд был помещен в поле действия каких-то внешних сил (например, учитывалось бы действие силы тяжести) или обладал не прямоугольной, а какой-то дру-

гой формой, то плотность вероятности не была бы постоянной величиной.

Так, например, в коническом сосуде (рис. 2.2), пренебрегая действием силы тяжести, для вероятности dW можно найти

$$dW = \frac{d\tau}{V} = \frac{\pi r^2 dz}{(1/3) \pi R^2 H},$$

где r — радиус кругового сечения конуса на высоте z от основания, и, следовательно, $\pi r^2 dz$ — объем слоя конуса, заключенного между

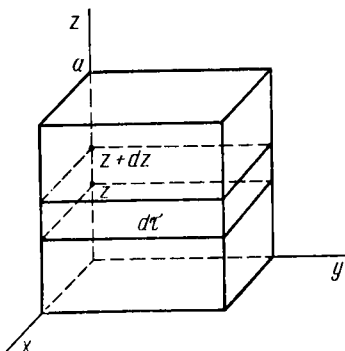


Рис. 2.1

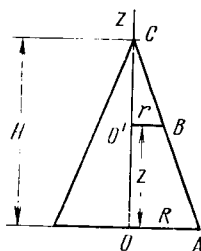


Рис. 2.2

плоскостями, проходящими перпендикулярно его оси на расстоянии z и $z+dz$ от основания. Поскольку из подобия треугольников COA и $CO'B$ следует $\frac{r}{R} = \frac{H-z}{H}$, то

$$r^2 = \frac{(H-z)^2}{H^2} R^2.$$

Если еще учесть, что объем конуса $V = (1/3) \pi R^2 H$, то

$$dW = 3 \frac{(H-z)^2}{H^3} dz,$$

т. е. плотность вероятности

$$w(z) = 3 \frac{(H-z)^2}{H^3}.$$

Часто приходится иметь дело со случайными векторными величинами, т. е. с векторами, имеющими различную длину и направление, которые они принимают с определенной вероятностью. Простейшим примером векторной случайной величины является радиус-вектор молекулы A , помещенной в сосуд объема V . Введем декартову систему координат, по осям которой отложим компоненты x_A , y_A , z_A случайного вектора $\mathbf{r}_A$, и построим около точек x , y , z бесконечно малый прямоугольный объем $d\tau = dx dy dz$ (рис. 2.3).

Какова вероятность того, что конец вектора $\mathbf{r}_A$ окажется внутри выделенного объема $d\tau$? Поскольку объем бесконечно мал, то вероятность dW должна быть ему пропорциональна, т. е.

$$dW = w(x, y, z) d\tau. \quad (7.2)$$

Величина w , вообще говоря, зависящая от координат x, y, z , носит название плотности вероятности векторной случайной величины $\mathbf{r}$.

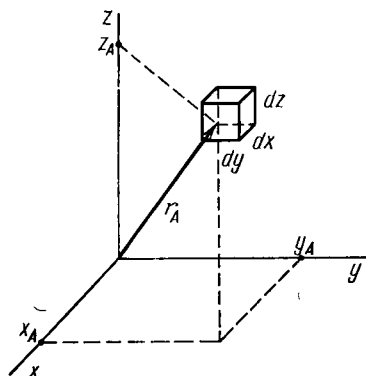


Рис. 2.3

Таким образом, произведение плотности вероятности w векторной случайной величины на элемент объема $d\tau$ дает вероятность того, что конец вектора $\mathbf{r}$ окажется внутри $d\tau$, или, иначе, что одновременно выполняются следующие условия: x -, y - и z -компоненты $\mathbf{r}$ заключены в интервалах от x до $x+dx$, от y до $y+dy$, от z до $z+dz$ соответственно.

В рассматриваемом примере плотность вероятности w равна обратной величине объема сосуда. Действительно, еще в § 2 было установлено, что вероятность попадания молекулы A в элемент объема

$d\tau$, т. е. вероятность того, что конец ее радиус-вектора окажется в этом элементе, равна

$$dW = d\tau/V.$$

Сопоставляя это с равенством (7.2), можно заключить, что

$$w = 1/V. \quad (7.3)$$

Если компоненты случайного вектора независимы, то в этом важном частном случае плотность вероятности $w(x, y, z)$ представляется в виде произведения трех плотностей вероятности:

$$w(x, y, z) d\tau = w_x(x) dx \cdot w_y(y) dy \cdot w_z(z) dz, \quad (7.4)$$

так что вероятность попадания компоненты x в интервал dx равна $w_x(x)dx$ и не зависит от того, какие значения принимают другие компоненты.

Формула (7.4) имеет простой вероятностный смысл и означает, что вероятность того, что вектор $\mathbf{r}$ окажется в $d\tau$, равна произведению вероятностей трех независимых событий, а именно того, что компонента x попадет в интервал dx , компонента y — в dy , а z — в dz . Полученная выше формула (7.3) иллюстрирует этот случай. Поскольку объем сосуда, имеющего форму прямоугольного параллелепипеда, равен произведению его сторон, то

$$V = cba,$$

где c, b, a — длины сторон вдоль осей x, y, z соответственно. Используя это соотношение, можно для плотности вероятности написать

$$w = \frac{1}{V} = \frac{1}{c} \cdot \frac{1}{b} \cdot \frac{1}{a},$$

откуда видно, что

$$w_x = \frac{1}{c}; \quad w_y = \frac{1}{b}; \quad w_z = \frac{1}{a}.$$

§ 8. Среднее значение

Знание вероятностей отдельных значений дискретной случайной величины или плотности вероятности для непрерывной случайной величины позволяет находить ее среднее значение, или, как говорят иначе, *математическое ожидание*. Общее правило получим, рассматривая следующий конкретный пример. Пусть в сосуде V выделен объем Δt и интересующая нас случайная величина есть число молекул, находящихся в Δt в некоторый момент t . Предположим, что проведено большое количество опытов M , в каждом из которых регистрировалось число молекул в Δt . Пусть m_1 раз зарегистрировано значение n_1 , m_2 раз — значение n_2 и т. д., тогда среднее значение числа молекул в Δt найдем по формуле

$$\begin{aligned} \langle n \rangle &= \frac{m_1 n_1 + m_2 n_2 + \dots}{m_1 + m_2 + \dots} = \frac{m_1 n_1 + m_2 n_2 + \dots}{M} = \\ &= \frac{m_1}{M} n_1 + \frac{m_2}{M} n_2 + \dots \end{aligned}$$

Если число испытаний достаточно велико, то отношения m_1/M , m_2/M и т. д. становятся равными вероятностям соответствующих значений n , т. е.

$$\langle n \rangle = w(n_1) n_1 + w(n_2) n_2 + \dots = \sum_i w(n_i) n_i, \quad (8.1)$$

где сумма берется по всем возможным значениям случайной величины n_i ($n_i = 0, 1, \dots, N$, здесь N — число молекул в сосуде).

Когда рассматривается непрерывная случайная величина z , то поскольку вероятность того, что ее значение лежит в интервале dz , есть $w(z)dz$, для нахождения среднего значения нужно просуммировать выражения $zw(z)dz$ по всем значениям z , т. е. по всем интервалам dz . Это означает, что *правило для определения среднего значения* непрерывной случайной величины записывается в следующем виде:

$$\langle z \rangle = \int zw(z) dz, \quad (8.2)$$

где интегрирование (суммирование) ведется по всем возможным значениям случайной величины.

Вернемся к среднему числу частиц в объеме $\Delta\tau$. Пусть полное число частиц в сосуде объема V равно N . Среднее значение определяется формулой (8.1), в которой под $w(n_i)$ следует понимать вероятность того, что в $\Delta\tau$ окажется n_i частиц, т. е. выражение (5.1). Таким образом,

$$\langle n \rangle = \sum_{n_i=0}^N n_i \frac{N!}{n_i! (N-n_i)!} \left(\frac{\Delta\tau}{V} \right)^{n_i} \left(1 - \frac{\Delta\tau}{V} \right)^{N-n_i}.$$

При вычислении написанной суммы следует обратить внимание на то, что фактически суммирование ведется от $n_i=1$, так как слагаемое с $n_i=0$ равно нулю (необходимо учесть, что $0!=1$). В связи с этим, сократив на n_i , можно написать

$$\langle n \rangle = \sum_{n_i=1}^N \frac{N!}{(n_i-1)! (N-n_i)!} \left(\frac{\Delta\tau}{V} \right)^{n_i} \left(1 - \frac{\Delta\tau}{V} \right)^{N-n_i}.$$

Если обозначить $n_i-1=k$, где k принимает значения 0, 1, ..., $N-1$, то выражение для $\langle n \rangle$ можно записать в виде

$$\langle n \rangle = \sum_{k=0}^{N-1} \frac{N!}{k! (N-1-k)!} \frac{\Delta\tau}{V} \left(\frac{\Delta\tau}{V} \right)^k \left(1 - \frac{\Delta\tau}{V} \right)^{N-1-k}.$$

Общий множитель $N(\Delta\tau/V)$ выносится за знак суммы, и тогда

$$\langle n \rangle = N \frac{\Delta\tau}{V} \sum_{k=0}^{N-1} \frac{(N-1)!}{k! (N-1-k)!} \left(\frac{\Delta\tau}{V} \right)^k \left(1 - \frac{\Delta\tau}{V} \right)^{N-1-k}.$$

По формуле бинома Ньютона в полном соответствии с тем, что имело место при аналогичных вычислениях в § 5, имеем

$$\sum_{k=0}^{N-1} \frac{(N-1)!}{k! (N-1-k)!} \left(\frac{\Delta\tau}{V} \right)^k \left(1 - \frac{\Delta\tau}{V} \right)^{N-1-k} = \left[\frac{\Delta\tau}{V} + \left(1 - \frac{\Delta\tau}{V} \right) \right]^{N-1} = 1.$$

Таким образом,

$$\langle n \rangle = N \frac{\Delta\tau}{V}, \quad (8.3)$$

т. е. среднее число частиц в объеме $\Delta\tau$ равно полному числу частиц в сосуде N , умноженному на вероятность $(\Delta\tau/V)$ попадания частицы в $\Delta\tau$.

Вычисление среднего значения непрерывной случайной величины проведем на примере z -координаты молекулы, находящейся в прямоугольном сосуде. Как было показано ранее, плотность вероятно-

сти в этом случае равна $w(z) = 1/a$. Среднее значение z вычисляется по (8.2):

$$\langle z \rangle = \int_0^a z \frac{1}{a} dz = \frac{1}{a} \frac{z^2}{2} \Big|_0^a = \frac{a}{2}, \quad (8.4)$$

т. е. мы получили результат, интуитивно ясный с самого начала.

В приложениях часто бывает важно знать среднее значение функции от случайной величины, например квадрата (или какой-либо другой степени) от числа частиц в объеме Δt или квадрата координаты молекулы z^2 . Применяя приведенные выше рассуждения не к самой случайной величине n_i , а к некоторой ее функции $\psi(n_i)$, легко показать, что среднее значение следует определить формулой

$$\langle \psi(n_i) \rangle = \sum_i \psi(n_i) w(n_i). \quad (8.5)$$

Среднее значение функции непрерывной случайной величины вычисляется с помощью аналогичного по смыслу правила:

$$\langle \psi(z) \rangle = \int \psi(z) w(z) dz. \quad (8.6)$$

Интеграл берется по всем возможным значениям случайной величины z .

Таким образом, *среднее значение (математическое ожидание) функции от случайной величины вычисляется как сумма произведений этой функции на вероятность значения ее аргумента*, т. е. по формуле (8.5) для дискретной случайной величины и по формуле (8.6) для непрерывной.

Используем сформулированное правило для вычисления очень важной характеристики, называемой *дисперсией*. *Дисперсия — это математическое ожидание квадрата отклонения случайной величины от своего среднего значения*, т. е.

$$D(n_i) = \langle (n_i - \langle n_i \rangle)^2 \rangle, \quad D(z) = \langle (z - \langle z \rangle)^2 \rangle. \quad (8.7)$$

Важность этой характеристики вытекает из того, что ею определяется степень разброса случайной величины, т. е. в каком-то смысле дисперсия служит мерой случайности. Если какую-либо неслучайную величину рассматривать как случайную, принимающую с вероятностью единица одно и то же значение, то ясно, что отклонение от среднего равно для нее нулю, а следовательно, равно нулю и дисперсия. Таким образом, дисперсия неслучайной величины равна нулю, а у случайной она тем больше, чем шире разброс ее значений.

Формулы (8.7) могут быть представлены в более удобном для расчетов виде, который ниже получен только на примере непрерывной случайной величины, так как в дискретном случае следует лишь заменить интегрирование на суммирование.

В соответствии с определением дисперсии

$$D(z) = \int (z - \langle z \rangle)^2 w(z) dz = \int (z^2 - 2z \langle z \rangle + \langle z \rangle^2) w(z) dz = \\ = \int z^2 w(z) dz - \int 2z \langle z \rangle w(z) dz + \int \langle z \rangle^2 w(z) dz.$$

Поскольку $\langle z \rangle^2$ есть просто число, то последний интеграл равен

$$\int \langle z \rangle^2 w(z) dz = \langle z \rangle^2 \int w(z) dz.$$

Имеет место условие нормировки плотности вероятности случайной величины

$$\int w(z) dz = 1.$$

Оно вытекает из того, что принятые случайной величиной значения из различных интервалов dz образуют полную группу несовместимых событий. Условие нормировки означает, что с вероятностью единица случайная величина примет какое-либо из возможных значений.

Предпоследний интеграл в выражении для дисперсии преобразуется следующим образом:

$$\int 2z \langle z \rangle w(z) dz = 2 \langle z \rangle \int z w(z) dz = 2 \langle z \rangle \langle z \rangle = 2 \langle z \rangle^2.$$

Так как первый интеграл имеет смысл среднего значения квадрата случайной величины и должен быть обозначен $\langle z^2 \rangle$, то окончательный результат с учетом условия нормировки записывается в виде

$$D(z) = \langle z^2 \rangle - 2 \langle z \rangle^2 + \langle z \rangle^2 = \langle z^2 \rangle - \langle z \rangle^2. \quad (8.8)$$

Аналогичная формула имеет место и для дискретной случайной величины:

$$D(n_i) = \langle n_i^2 \rangle - \langle n_i \rangle^2.$$

На примере дисперсии легко показать, что среднее значение функции от случайной величины не равно значению этой функции, когда в качестве ее аргумента берется среднее значение самой случайной величины. Действительно, в данном случае приходится вычислять среднее значение функции $f(z) = z^2$. Ее среднее значение есть $\langle z^2 \rangle$ (знак усреднения относится ко всей функции), и это не равно квадрату среднего значения $\langle z \rangle^2$. Если бы такое равенство имело место, то дисперсия обращалась бы в ноль. Покажем, что это не так, на уже рассмотренном в настоящем параграфе примере.

Рассчитаем дисперсию координаты молекулы, находящейся в прямоугольном сосуде. Чтобы воспользоваться (8.8), вычислим $\langle z^2 \rangle$:

$$\langle z^2 \rangle = \int_0^a z^2 \frac{1}{a} dz = \frac{a^2}{3}.$$

Поскольку $\langle z \rangle = a/2$, то по (8.8) имеем

$$D(z) = \frac{a^2}{3} - \frac{a^2}{4} = \frac{a^2}{12}.$$

Для приложений очень важны следующие свойства средних значений и дисперсии.

а) Если складываются две функции $f_1(x, y, z)$ и $f_2(x, y, z)$, где $\mathbf{r} = \{x, y, z\}$ — случайный вектор, то *среднее значение суммы функций равно сумме их средних значений*.

Действительно, когда $\mathbf{r}$ — непрерывный случайный вектор, то

$$\begin{aligned} \langle [f_1(x, y, z) + f_2(x, y, z)] \rangle &= \int (f_1 + f_2) w(x, y, z) d\tau = \\ &= \int f_1 w(x, y, z) d\tau + \int f_2 w(x, y, z) d\tau = \langle f_1 \rangle + \langle f_2 \rangle. \end{aligned}$$

Аналогичным образом это свойство доказывается и для дискретных случайных величин.

б) Если функция от случайного вектора $\mathbf{r}$ умножается на постоянное число a , то среднее значение произведения равно среднему значению f_1 , умноженному на a . Иначе это свойство формулируют так: *постоянный множитель можно выносить из-под знака усреднения*.

Доказательство проводится следующим образом:

$$\langle a f_1 \rangle = \int a f_1 w d\tau = a \int f_1 w d\tau = a \langle f_1 \rangle$$

(аналогично для дискретной случайной величины).

в) Если имеется несколько (например, три) функций $f_1(x)$, $f_2(y)$, $f_3(z)$ от компонент x , y , z случайного вектора $\mathbf{r} = \{x, y, z\}$ и если случайные величины x , y , z независимы, так что

$$w(x, y, z) d\tau = w_x(x) dx \cdot w_y(y) dy \cdot w_z(z) dz,$$

то *среднее значение произведения $f_1(x) \cdot f_2(y) \cdot f_3(z)$ равно произведению их средних значений*.

Действительно,

$$\begin{aligned} \langle f_1 \cdot f_2 \cdot f_3 \rangle &= \iiint f_1(x) f_2(y) f_3(z) w_x(x) w_y(y) w_z(z) dx dy dz = \\ &= \int f_1(x) w_x(x) dx \cdot \int f_2(y) w_y(y) dy \cdot \int f_3(z) w_z(z) dz = \\ &= \langle f_1 \rangle \cdot \langle f_2 \rangle \cdot \langle f_3 \rangle. \end{aligned}$$

г) *Дисперсия суммы нескольких независимых случайных величин равна сумме их дисперсий*.

Пусть x , y и z — независимые случайные величины, тогда, по определению,

$$D(x + y + z) = \langle (x + y + z)^2 \rangle - \langle (x + y + z) \rangle^2.$$

Возведем первую скобку в квадрат, а во второй используем свойство а):

$$D(x+y+z) = \langle (x^2 + y^2 + z^2 + 2xy + 2xz + 2yz) \rangle - \\ - (\langle x \rangle + \langle y \rangle + \langle z \rangle)^2.$$

Вторую скобку возведем в квадрат, а к первой применим свойство а):

$$D(x+y+z) = (\langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle + \langle z^2 \rangle + \langle 2xy \rangle + \langle 2xz \rangle + \langle 2yz \rangle - \\ - \langle x \rangle^2 - \langle y \rangle^2 - \langle z \rangle^2 - 2\langle x \rangle \langle y \rangle - 2\langle x \rangle \langle z \rangle - 2\langle y \rangle \langle z \rangle).$$

По свойству б) множитель 2 выносится из-под знака среднего, так что, например, $\langle 2xy \rangle = 2\langle xy \rangle$. Более того, поскольку величины x, y, z независимы, то по свойству в)

$$\langle xy \rangle = \langle x \rangle \langle y \rangle, \quad \langle xz \rangle = \langle x \rangle \langle z \rangle, \quad \langle yz \rangle = \langle y \rangle \langle z \rangle$$

и тогда видно, что все члены, содержащие произведения средних значений различных случайных величин, взаимно уничтожаются. Следовательно,

$$D(x+y+z) = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 + \langle y^2 \rangle - \langle y \rangle^2 + \langle z^2 \rangle - \langle z \rangle^2 = \\ = D(x) + D(y) + D(z),$$

что и требовалось доказать.

Приведенные свойства позволяют в целом ряде случаев упростить вычисления средних значений и дисперсии. В качестве примера рассмотрим вновь число частиц в объеме $\Delta\tau$. Если сопоставить каждой молекуле случайную величину n_A , принимающую значение 1, когда молекула находится в $\Delta\tau$, и 0, когда она оказывается вне его, то число частиц в $\Delta\tau$ можно рассматривать как сумму этих случайных величин для всех молекул газа. По свойству а) среднее значение числа частиц равно сумме математических ожиданий n_A . Последняя величина подсчитывается по общей формуле

$$\langle n_A \rangle = 1 \cdot \frac{\Delta\tau}{V} + 0 \cdot \left(1 - \frac{\Delta\tau}{V}\right) = \frac{\Delta\tau}{V}.$$

Поскольку математическое ожидание для всех молекул одинаково, то их сумма вычисляется умножением полученного выражения на общее число молекул N . Таким образом,

$$\langle n \rangle = N \frac{\Delta\tau}{V}.$$

Столь же просто вычисляется дисперсия числа частиц в $\Delta\tau$. Сначала следует найти $\langle n_A^2 \rangle$:

$$\langle n_A^2 \rangle = 1^2 \cdot \frac{\Delta\tau}{V} + 0^2 \cdot \left(1 - \frac{\Delta\tau}{V}\right) = \frac{\Delta\tau}{V},$$

а затем дисперсию этой величины:

$$D_{n_A} = \langle n_A^2 \rangle - \langle n_A \rangle^2 = \frac{\Delta\tau}{V} - \left(\frac{\Delta\tau}{V}\right)^2 = \frac{\Delta\tau}{V} \left(1 - \frac{\Delta\tau}{V}\right).$$

Дисперсия общего числа частиц в $\Delta\tau$ определится с помощью свойства g). Она равна

$$D = N \cdot D_{nA} = N \frac{\Delta\tau}{V} \left(1 - \frac{\Delta\tau}{V}\right). \quad (8.9)$$

Прямое вычисление этой величины оказывается значительно более громоздким.

§ 9. Распределение Пуассона

В предыдущей главе говорилось о том, что использование биномиального распределения для вычисления вероятностей при больших значениях общего числа молекул N неудобно, и была получена формула Стирлинга, облегчающая вычисление факториалов больших чисел. Используя формулу Стирлинга, можно упростить биномиальное распределение и свести его к другим, более удобным для вычислений.

В настоящем параграфе рассматривается случай, когда при большом значении числа N основной интерес представляют малые значения числа молекул n в объеме $\Delta\tau$, т. е. предполагается, что большие значения n настолько маловероятны, что ими можно пренебречь. Пусть, например, в сосуде находится N молекул, где N порядка 10^{19} , и выделен объем $\Delta\tau$, настолько малый по сравнению с общим объемом сосуда V , что в нем может встретиться $n=0, 1, 2, 3$ молекулы и очень маловероятно, что число молекул превысит, скажем, $n=10$. Для этого объем должен быть таким, чтобы среднее число молекул в нем, равное по (8.3) $\langle n \rangle = N(\Delta\tau/V)$, было много меньше выбранного нами предельного числа $n=10$, например $\langle n \rangle = 3$. Конечно, число 3 выбрано произвольно и с тем же успехом могло бы быть заменено любым другим достаточно малым по сравнению с общим числом молекул N , однако при относительно больших $\langle n \rangle$ удобнее пользоваться другой аппроксимацией биномиального распределения, которая будет приведена в следующем параграфе и которая заведомо непригодна при малых значениях $\langle n \rangle$ (при $\langle n \rangle \leq 3$).

Точное значение вероятности по формуле биномиального распределения (5.1) имеет вид

$$W(n) = \frac{N!}{n! (N-n)!} \left(\frac{\Delta\tau}{V}\right)^n \left(1 - \frac{\Delta\tau}{V}\right)^{N-n}.$$

Воспользовавшись тем, что N и $N-n$ — очень большие числа, заменим их факториалы по формуле Стирлинга:

$$W(n) = \frac{N^N e^{-N} N^{1/2} \sqrt{2\pi}}{n! (N-n)^{N-n} e^{-N+n} (N-n)^{1/2} \sqrt{2\pi}} \left(\frac{\Delta\tau}{V}\right)^n \left(1 - \frac{\Delta\tau}{V}\right)^{N-n}.$$

Разделив и числитель, и знаменатель на $\sqrt{2\pi} N^{N-n} N^{1/2} e^{-N}$, можно получить

$$W(n) = \frac{N^n (\Delta\tau/V)^n (1 - \Delta\tau/V)^{N-n}}{n! (1 - n/N)^{N-n} e^n (1 - n/N)^{1/2}}. \quad (9.1)$$

Стоящий в знаменателе множитель

$$(1 - n/N)^{N-n} = \frac{(1 - n/N)^N}{(1 - n/N)^n}$$

преобразуется следующим образом. Как известно из анализа, выражение $(1 - n/N)^N$ при $N \rightarrow \infty$ (т. е. практически при достаточно больших N) равно e^{-n} . Выражение $(1 - n/N)^n$, поскольку n/N — очень малая величина, близко к 1. Действительно, если $n \ll \sqrt{N}$, например $n = 0,3 \sqrt{N}$, то

$$\left(1 - \frac{n}{N}\right)^n = \left(1 - \frac{0,3}{\sqrt{N}}\right)^{0,3\sqrt{N}} = \left[\left(1 - \frac{0,3}{\sqrt{N}}\right)^{\sqrt{N}}\right]^{0,3} = (e^{-0,3})^{0,3} = e^{-0,09} = 0,91.$$

Таким образом,

$$(1 - n/N)^{N-n} \simeq e^{-n}.$$

Естественно, что при сделанных предположениях приближенно равен единице и другой множитель из знаменателя (9.1):

$$(1 - n/N)^{1/2} \simeq 1.$$

Для завершения вычислений остается рассмотреть выражение, встречающееся в числителе (9.1):

$$\left(1 - \frac{\Delta\tau}{V}\right)^{N-n} = \frac{\left(1 - \frac{N(\Delta\tau/V)}{N}\right)^N}{(1 - \Delta\tau/V)^n}. \quad (9.2)$$

Если $n\Delta\tau \ll V$, то по аналогии с предыдущим знаменатель в (9.2) равен единице. Величина $N(\Delta\tau/V)$, равная среднему значению числа молекул в $\Delta\tau$, которое мы обозначим $\langle n \rangle$, по предположению много меньше N и поэтому

$$\left(1 - \frac{\langle n \rangle}{N}\right)^N = e^{-\langle n \rangle}.$$

Для интересующей нас вероятности оказывается, таким образом, справедливо следующее выражение:

$$W(n) = \frac{[N(\Delta\tau/V)]^n e^{-\langle n \rangle}}{n! e^{-n} e^n} = \frac{\langle n \rangle^n e^{-\langle n \rangle}}{n!}. \quad (9.3)$$

Формула (9.3) носит название распределения Пуассона. Она определяет вероятность того, что в $\Delta\tau$ окажется n молекул (при среднем значении числа молекул в $\Delta\tau$, равном $\langle n \rangle$), и справедлива, если общее число молекул в сосуде много больше, чем $\langle n \rangle^2$.

Поскольку распределение Пуассона есть предельный случай биномиального при $\langle n \rangle^2 \ll N$, или, иначе, при $\langle n \rangle/N = \Delta\tau/V \rightarrow 0$, то дисперсия случайной величины, подчиняющейся распределению Пуассона, получается из (8.9) таким же предельным переходом, т. е. оказывается равной среднему значению числа n :

$$D = \langle n \rangle. \quad (9.4)$$

§ 10. Распределение Гаусса

Другая полезная аппроксимация может быть использована, когда велико не только общее число молекул N , но и число молекул n в элементе объема $\Delta\tau$, а также число молекул $N-n$, оставшихся вне этого объема. Такой случай очень часто реализуется на практике, так как для того, чтобы он имел место, достаточно, если среднее число молекул в элементе $\Delta\tau$

$$\langle n \rangle = N\Delta\tau/V \quad (10.1)$$

велико, но не слишком близко к полному их числу N , т. е. объем $\Delta\tau$ должен быть не слишком мал по сравнению с V , но и не слишком близок к полному объему. Как будет видно из дальнейшего, распределение Гаусса оказывается уже достаточно точным, если $\langle n \rangle$ и $N-\langle n \rangle$ больше 3, и его точность тем выше, чем больше $\langle n \rangle$ и $N-\langle n \rangle$.

Вероятность того, что в элементе объема $\Delta\tau$ окажется n частиц, при условии, что среднее число частиц $\langle n \rangle$ в $\Delta\tau$ и среднее число частиц $N-\langle n \rangle$ вне этого объема достаточно велики, дается формулой, носящей название распределения Гаусса и имеющей следующий вид:

$$W(n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi D}} e^{-(n-\langle n \rangle)^2/(2D)}. \quad (10.2)$$

Чаще всего распределение Гаусса (10.2) применяется, когда число молекул в $\Delta\tau$ очень велико. На практике почти никогда не требуется знать, какова вероятность наличия в $\Delta\tau$ ровно n молекул, а обычно интересуются вероятностью δW того, что число молекул заключено в интервале значений от n до $n+\delta n$. Если величина δn достаточно мала (много меньше, чем $\sqrt{D}$), то вероятность $W(n)$, подсчитанная по (10.2) для любого n из интервала δn , оказывается практически одной и той же. В связи с этим вероятность δW получается умножением вероятности $W(n)$, взятой для какого-то (все равно какого) значения n из рассматриваемого интервала, на величину интервала δn , т. е.

$$\delta W = \frac{1}{\sqrt{2\pi D}} e^{-(n-\langle n \rangle)^2/(2D)} \delta n. \quad (10.3)$$

Формула (10.3) показывает, что при большом числе молекул переменная n может считаться непрерывной случайной величиной и вероятность того, что ее значения заключены между n и $n+\delta n$, определяется формулой (10.3), т. е. соответствующая плотность вероятности равна

$$w(n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi D}} e^{-(n-\langle n \rangle)^2/(2D)}.$$

Если необходимо определить вероятность W того, что n заключено в интервале от n_1 до n_2 , и интервал не предполагается малым по

сравнению с $\sqrt{D}$, то необходимо учитывать изменение плотности вероятности в этом интервале и использовать правило, обычное для непрерывных случайных величин:

$$W = \int_{n_1}^{n_2} w(n) dn = \int_{n_1}^{n_2} \frac{1}{\sqrt{2\pi D}} e^{-(n-\langle n \rangle)^2/(2D)} dn.$$

Точно так же при определении среднего значения функции $f(n)$ от числа молекул n следует воспользоваться правилом вычисления средних значений, справедливым для непрерывных случайных величин:

$$\langle f(n) \rangle = \int f(n) w(n) dn = \int f(n) \frac{1}{\sqrt{2\pi D}} e^{-(n-\langle n \rangle)^2/(2D)} dn.$$

Пределы в последнем интеграле по смыслу переменной n не могут быть меньше 0 и больше N , однако поскольку с самого начала предполагалось, что большие отклонения n от среднего значения маловероятны и, как будет показано в § 13 следующей главы, при больших $\langle n \rangle$ это действительно так, то без ущерба для точности вычислений можно заменить эти пределы соответственно на минус и плюс бесконечность, так что окончательно

$$\langle f(n) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} f(n) \frac{1}{\sqrt{2\pi D}} e^{-(n-\langle n \rangle)^2/(2D)} dn. \quad (10.4)$$

Следует отметить, что распределение Гаусса часто встречается на практике и описывает поведение очень многих непрерывных случайных величин, т. е. оно справедливо не только для рассмотренного выше случая, но и в целом ряде других. На это имеются свои причины. Дело в том, что при большом числе испытаний распределение Гаусса оказывается предельным для целого ряда распределений. Существует теорема, называемая в силу ее важности центральной предельной теоремой теории вероятностей, которая устанавливает весьма общие условия, достаточные для того, чтобы предельное распределение было гауссовым, или, как его называют иначе, н о р м а л ь н ы м. Широкое распространение нормального закона распределения вероятностей дало повод для шуточного замечания, что физики считают повсеместное распространение нормального закона математической теоремой, а математики — экспериментально установленным фактом. Необходимо, конечно, иметь в виду, что распределение Гаусса хотя и встречается часто, но не является единственно возможным.

Если непрерывная случайная величина подчиняется нормальному распределению, то вероятность dW того, что значения этой случайной величины z заключены в интервале от z до $z+dz$, определяется формулой

$$dW(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi D}} e^{-(z-\langle z \rangle)^2/(2D)} dz, \quad (10.5)$$

где $\langle z \rangle$ — среднее значение, а D — дисперсия случайной величины z .

В заключение проведем сравнение аппроксимирующей формулы Гаусса (10.2) с биномиальным распределением. На рис. 1.6 приведено биномиальное распределение для случая, когда $N=6$, а $\Delta\tau/V=0,5$. Результаты расчета тех же величин по (10.2) показаны крестиками ($\langle n \rangle = N\Delta\tau/V=3$, $D=N\Delta\tau/\{V[1-(\Delta\tau/V)]\}=1,51$). Видно, что даже в этом случае, когда $\langle n \rangle$ и $N-\langle n \rangle$ совсем не так уже велики, получаются близкие результаты. При больших значениях $\langle n \rangle$ и $N-\langle n \rangle$ различие между расчетом по точной формуле биномиального распределения и формуле Гаусса оказывается совсем незначительным.

§ 11. Вероятность как мера неожиданности

Вероятность какого-либо события может служить мерой его неожиданности. Качественно это довольно очевидно. Если вероятность мала, то событие осуществляется редко и, следовательно, относится к категории неожиданных. Наоборот, если вероятность близка к единице, то событие случается часто и с этой точки зрения относится к заурядным.

В теории информации за меру неожиданности события условилось принимать натуральный логарифм его вероятности w , взятый с обратным знаком: $-\ln w$.

Выбранная таким образом мера неожиданности хорошо передает многие из наших интуитивных представлений о свойствах, которыми она должна обладать. Действительно, вероятность — величина, меньшая единицы, и, следовательно, ее логарифм, взятый со знаком минус, положителен, т. е. неожиданность — величина положительная. Если событие достоверно, то вероятность равна единице, а ее логарифм равен нулю, так что неожиданность осуществления достоверного события равна нулю. Наконец, если событие состоит из двух независимых простых, то, поскольку его вероятность равна произведению вероятностей, неожиданность сложного события равна сумме неожиданностей простых событий, из которых оно состоит.

Для иллюстрации рассмотрим пример. Пусть в сосуде содержится три молекулы и в нем выделен объем, составляющий 0,1 от полного объема, т. е. $\Delta\tau/V=0,1$. Какова неожиданность того, что в этом объеме окажутся все три молекулы? Вероятность интересующего нас события в соответствии с биномиальным распределением (см. также табл. 1) равна

$$W(3) = (\Delta\tau/V)^3 = 10^{-3}.$$

Отсюда следует, что его неожиданность

$$-\ln W(3) = 3 \ln 10 = 6,9.$$

Этот же результат можно было получить несколько иначе. Рассматриваемое событие состоит в осуществлении трех независимых

событий, а именно попадания каждой из трех молекул в $\Delta\tau$. Неожиданность попадания одной молекулы, поскольку вероятность этого события равна $\Delta\tau/V=0,1$, есть

$$-\ln W = \ln 10 = 2,3.$$

Неожиданность попадания трех молекул в три раза больше, т. е. получаем тот же результат.

Поскольку отношение $\Delta\tau/V$ мало, то попадание молекул в $\Delta\tau$ — маловероятное событие и поэтому гораздо менее удивительно, если все три молекулы окажутся вне $\Delta\tau$. Какова неожиданность этого события? Поскольку соответствующая вероятность равна

$$W(0) = (1 - \Delta\tau/V)^3 = 0,9^3,$$

то, учитывая, что $\Delta\tau \ll 1$, для неожиданности найдем

$$-3 \ln(1 - \Delta\tau/V) \simeq 3(\Delta\tau/V) = 0,3.$$

Ее числовое значение в этом случае получилось значительно меньше, чем в предыдущем.

Если в результате измерения обнаружено, что событие осуществилось и, например, все три молекулы оказались в $\Delta\tau$, то это означает, что событие стало достоверным и его неожиданность равна нулю. Уменьшение неожиданности, явившееся следствием измерения, можно рассматривать как меру информации, которая при этом была получена. Так как конечная неожиданность — ноль, то уменьшение неожиданности равно ее первоначальному значению, поэтому выражение $-\ln W(A)$ является также мерой количества информации, полученной в опыте, который показывает, что событие A осуществилось.

§ 12. Энтропия и хаотичность

Выше была введена мера неожиданности для случайного события. Пусть рассматривается некоторая полная группа несовместимых событий. Каждое из этих событий обладает своей неожиданностью, и возникает вопрос о характеристике, общей для всей системы. Такая характеристика, называемая энтропией или информационной энтропией, вводится как среднее по всей системе значение неожиданностей, т. е. неожиданность каждого i -го события умножается на вероятность этого события W_i и все полученные результаты складываются. Таким образом, обозначив энтропию S , можем записать математическое выражение, определяющее эту величину,

$$S = - \sum_{i=1}^N W_i \ln W_i, \quad (12.1)$$

где суммирование распространено на все события, составляющие полную группу. Энтропия характеризует степень неопределенности или хаотичности, которая имеет место в данной ситуации. Для по-

яснения этого смысла энтропии обратимся к уже рассматривавшемуся ранее примеру, в котором молекула A , находящаяся в сосуде объема V , может попасть или не попасть в выделенный объем $\Delta\tau$.

Предположим вначале, что объем $\Delta\tau$ очень мал по сравнению с V . Интуитивно ясно, что в этом случае неопределенность ситуации очень мала, так как почти наверняка молекула окажется вне $\Delta\tau$. Энтропия отражает это представление. Действительно, вероятность попадания в $\Delta\tau$ есть $W_1 = \Delta\tau/V$, а вероятность непадения $W_2 = 1 - W_1 = 1 - (\Delta\tau/V)$. Для энтропии, следовательно, имеем

$$S = -\frac{\Delta\tau}{V} \ln \frac{\Delta\tau}{V} - \left(1 - \frac{\Delta\tau}{V}\right) \ln \left(1 - \frac{\Delta\tau}{V}\right).$$

Если $\Delta\tau/V$ очень мало, то в первом слагаемом один сомножитель стремится к нулю, а второй — к $-\infty$. Поскольку, однако, возрастные $-\ln(\Delta\tau/V)$ с уменьшением $\Delta\tau/V$ очень медленные, то при $(\Delta\tau/V) \rightarrow 0$ произведение стремится к нулю*. Во втором слагаемом первый сомножитель стремится к единице, а второй — к нулю, так что при малом $\Delta\tau/V$ он тоже очень мал. Таким образом, при малом $\Delta\tau/V$ значение энтропии мало.

Легко убедиться, что точно такое же положение имеет место, когда объем $\Delta\tau$ близок к V . В этом случае почти наверняка молекула A окажется в $\Delta\tau$. Неопределенность ситуации мала, и значение энтропии оказывается снова близким к нулю.

Когда же достигается наибольшая неопределенность? Попробуем ответить на этот вопрос, выяснив, при каких условиях энтропия достигает своего максимального значения, и рассматривая ее как функцию вероятности $W_1 = \Delta\tau/V$. По общему правилу нахождения максимума функции продифференцируем S по вероятности и приравняем производную нулю, тогда получим

$$\begin{aligned} \frac{dS}{dW_1} &= \frac{d}{dW_1} [-W_1 \ln W_1 - (1 - W_1) \ln (1 - W_1)] = \\ &= -\ln W_1 - 1 + \ln(1 - W_1) + 1 = 0. \end{aligned} \quad (12.2)$$

Из этого равенства вытекает, что $W_1 = (1 - W_1)$ или

$$W_1 = \Delta\tau/V = 1/2. \quad (12.3)$$

Таким образом, наиболее неопределенное положение достигается тогда, когда $\Delta\tau$ составляет половину объема V .

Итак, мерой неопределенности или хаотичности ситуации, характеризваемой некоторой полной группой несовместимых событий с вероятностями W_i , служит функция этих вероятностей (12.1), называемая информационной энтропией.

* По правилу Лопиталья имеем

$$\lim_{x \rightarrow 0} (x \ln x) = \lim_{x \rightarrow 0} \left[\frac{\frac{d \ln x}{dx}}{\frac{d}{dx} \left(\frac{1}{x} \right)} \right] = \lim_{x \rightarrow 0} \left[\frac{(1/x)}{-(1/x^2)} \right] = \lim_{x \rightarrow 0} (-x) = 0.$$

ГЛАВА 3

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МАКСВЕЛЛА

**§ 13. Распределение частиц в пространстве
при отсутствии внешних силовых полей**

Если внешние силовые поля отсутствуют, то частицы, например молекулы идеального газа, распределяются по объему сосуда равномерно. Действительно, в § 2 были изложены соображения, по которым можно считать, что вероятность того, что молекула находится в объеме $\Delta\tau$, являющемся частью объема сосуда V , равна $\Delta\tau/V$ и не зависит от формы и положения этого объема. Среднее число молекул в $\Delta\tau$ при общем числе N определяется соотношением (8.3)

$$\langle n \rangle = N\Delta\tau/V$$

и, таким образом, оказывается одинаковым для любых равных по величине объемов $\Delta\tau$. Другими словами, среднее значение концентрации, т. е. числа молекул в единице объема ($\Delta\tau=1$), есть величина постоянная.

Из равенства средних значений концентрации еще не следует, что в любой момент времени числа молекул в объеме $\Delta\tau$ и равно-великом ему объеме $\Delta\tau'$ равны друг другу. Наоборот, истинное число молекул n , как правило, отличается от $\langle n \rangle$ и различно для этих двух несовпадающих объемов. Отклонения числа молекул от среднего значения носят название ф л у к т у а ц и й. Нетрудно показать, что в большинстве интересных с практической точки зрения случаев флуктуации очень малы и с ними можно не считаться. Чтобы убедиться в этом, рассмотрим пример.

Пусть в сосуде объемом $V=10 \text{ см}^3$ находится идеальный газ с общим числом молекул $N=2,69 \cdot 10^{20}$, что соответствует нормальным условиям (температуре 0°C и атмосферному давлению). Мысленно выделим часть этого объема $\Delta\tau$, составляющую один процент от V , т. е. $\Delta\tau=0,1 \text{ см}^3$. Среднее число молекул в $\Delta\tau$ равно $\langle n \rangle = 0,01N = 2,69 \cdot 10^{18}$, а среднее число молекул вне этого объема $N - \langle n \rangle \simeq 2,66 \cdot 10^{20}$. Как было показано в § 10, при таких больших значениях чисел $\langle n \rangle$ и $N - \langle n \rangle$ число молекул n в объеме $\Delta\tau$

может рассматриваться как непрерывная случайная величина, плотность вероятности которой определяется распределением Гаусса (10.3). Легко рассчитать вероятность любого отклонения от среднего значения. Подсчитаем, например, вероятность того, что в приведенном примере число молекул в $\Delta\tau$ будет отличаться от среднего значения больше чем на 0,01%. Другими словами, нас интересует вероятность того, что n окажется либо меньше $\langle n \rangle (1 - 10^{-4})$, либо больше $\langle n \rangle (1 + 10^{-4})$. Соответствующая вероятность равна

$$W = \int_{-\infty}^{\langle n \rangle (1 - 10^{-4})} \frac{1}{\sqrt{2\pi D}} e^{-(n - \langle n \rangle)^2 / (2D)} dn + \\ + \int_{\langle n \rangle (1 + 10^{-4})}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi D}} e^{-(n - \langle n \rangle)^2 / (2D)} dn.$$

Если обозначить $n - \langle n \rangle = \Delta n$, то

$$W = \int_{-\infty}^{-10^{-4}\langle n \rangle} \frac{1}{\sqrt{2\pi D}} e^{-\Delta n^2 / (2D)} d(\Delta n) + \int_{10^{-4}\langle n \rangle}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi D}} e^{-\Delta n^2 / (2D)} d(\Delta n).$$

Подынтегральная функция четна, и поэтому оба интеграла, которые берутся в симметричных пределах, равны друг другу, так что

$$W = 2 \int_{10^{-4}\langle n \rangle}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi D}} e^{-\Delta n^2 / (2D)} d(\Delta n).$$

Аналогичные интегралы часто встречаются в статистике, и поэтому целесообразно остановиться на их вычислении подробнее. Прежде всего введем новую переменную $x = \Delta n / \sqrt{D}$ и обозначим

$$x_0 = 10^{-4} \langle n \rangle / \sqrt{D},$$

тогда

$$W = \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \int_{x_0}^{\infty} e^{-x^2/2} dx.$$

Функция

$$\Phi(x_0) = \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{x_0} e^{-x^2/2} dx \quad (13.1)$$

носит название интеграла вероятности или функции ошибок, и таблицы ее значений приводятся в справочниках по математике*. $\Phi(x_0)$ определяет вероятность того, что случайная величина x , распределенная по закону

* См., например, [12], с. 81.

Гаусса, по абсолютной величине окажется меньше x_0 . Если $x_0 = \infty$, то, как ясно из смысла интеграла вероятности,

$$\Phi(\infty) = \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{\infty} e^{-x^2/2} dx = 1.$$

Теперь можно написать

$$W = \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{\infty} e^{-x^2/2} dx - \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{x_0} e^{-x^2/2} dx = 1 - \Phi(x_0). \quad (13.2)$$

Поэтому, когда имеются таблицы функции ошибок, то легко подсчитать W . Если $x_0 \leq 1$ или, наоборот, $x_0 \gg 1$, то значение интеграла вероятности определяется и без помощи таблиц. Как показано в приложении 1, при $x_0 \leq 1$

$$\Phi(x_0) \simeq \frac{2}{\sqrt{2\pi}} x_0, \quad (13.3)$$

а при $x_0 \geq 2$ интеграл вероятности оценивается формулой

$$\Phi(x_0) \simeq 1 - \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{x_0} e^{-x_0^2/2}. \quad (13.4)$$

Применим полученные результаты для вычисления интересующей нас вероятности. Поскольку дисперсия, как это следует из формулы, приведенной в конце § 10, равна

$$D = N \frac{\Delta v}{V} \left(1 - \frac{\Delta v}{V}\right) = \langle n \rangle \left(1 - \frac{\langle n \rangle}{N}\right) \approx \langle n \rangle,$$

то

$$x_0 = 10^{-4} \langle n \rangle / \sqrt{D} = 10^{-4} \sqrt{\langle n \rangle}.$$

При $\langle n \rangle = 2,69 \cdot 10^{18}$ это даст $x_0 = 1,64 \cdot 10^5$, так что с очень высокой точностью применимо соотношение (13.4). Из (13.2) с помощью (13.4) находим

$$W = \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{x_0} e^{-x_0^2/2}, \quad (13.5)$$

т. е. числовое значение W имеет порядок $e^{-1,35 \cdot 10^{10}} = 10^{-0,58 \cdot 10^{10}}$.

Трудно представить себе, насколько мала вероятность рассмотренного события. Для иллюстраций можно сравнить ее с вероятностью того, что обезьяна, посаженная за пишущую машинку, напечатала бы в нужном порядке и без ошибок полный текст «Войны и мира» (пример, предложенный Э. Борелем). В одном из изданий романа три тома его содержали 2330 страниц. Если принять, что на странице помещается 45 строк, а число знаков в строке, включая пробелы, 50, то общее число знаков в книге примерно равно $5,25 \cdot 10^8$. Поскольку предполагается, что обезьяна нажимает все клавиши наугад, то вероятность того, что будет нажата данная конкретная клавиша, равна $1/50$ (общее число клавиш равно 50). Считая, что все знаки печатаются независимо, легко получить для искомой вероятности следующее значение:

$$W = (1/50)^{5,25 \cdot 10^8} = 10^{-8,9 \cdot 10^7},$$

т. е. она в $10^{0,57 \cdot 10^{10}}$ раз больше, чем вероятность рассмотренного нами незначительного повышения концентрации молекул в объеме Δt !

Таким образом, при отсутствии внешних сил средняя концентрация частиц одинакова по всему сосуду и истинную концентрацию можно считать равной ее среднему значению, так как даже очень малое отклонение от среднего значения из-за большого числа частиц обладает ничтожной вероятностью.

Для справедливости сделанного вывода очень существенно, чтобы число частиц было велико. Если, например, считать, что объем $\Delta\tau = 10^{-3}$ мкм³ = 10^{-15} см³, то среднее число частиц в нем окажется равным $\langle n \rangle = 2,69 \cdot 10^4$, т. е. много меньше, чем в предыдущем случае. Дисперсия имеет значение $D = \langle n \rangle$. Вероятность отклонения концентрации от ее среднего значения на величину, большую 0,01%, определится выражением (13.1), но с другим значением параметра x_0 , а именно

$$x_0 = 10^{-4} \langle n \rangle / \sqrt{D} = 10^{-4} \sqrt{\langle n \rangle} = 1,64 \cdot 10^{-2}.$$

Поскольку значение x_0 оказывается много меньше единицы, то с помощью (13.2) и (13.3) найдем

$$W = 1 - \sqrt{\frac{2}{\pi}} x_0 = 0,984,$$

т. е. событие практически достоверно. Однако отклонения концентрации больше чем на 10% от среднего значения будут маловероятны. Действительно, в этом случае

$$x_0 = \frac{10^{-1} \langle n \rangle}{\sqrt{D}} = 10^{-1} \sqrt{\langle n \rangle} = 16,4$$

и по (13.5)

$$W = \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{16,4} e^{-16,4^2/2} = 1,9 \cdot 10^{-60}.$$

Таким образом, в малых объемах, содержащих сравнительно небольшое число частиц, относительные флуктуации могут быть заметными. В некоторых явлениях они играют очень важную роль. В частности, флуктуациями плотности воздуха объясняется рассеяние солнечного света атмосферой и голубой цвет неба. Последний связан с тем, что солнечное излучение с более короткой длиной волны (синее) рассеивается более эффективно, чем красное, обладающее большей длиной волны.

§ 14. Плотность вероятности для импульсов молекул

Выяснив вопрос о распределении частиц (молекул) в пространстве, мы можем поинтересоваться возможными значениями их скорости v или импульса $p = m_0 v$ (m_0 — масса частицы). Фактически в газе встречаются молекулы с самыми разными значениями импульса, и поэтому с точки зрения теории вероятностей необходимо

лишь знать вероятность тех или иных его значений. Другими словами, в статистике импульс молекул, находящихся в сосуде, рассматривается как непрерывная случайная величина и для ее характеристики необходимо знать соответствующую плотность вероятности, которую мы обозначим ω_p .

Для дальнейшего удобно ввести представление о пространстве импульсов. Отложим по осям прямоугольной декартовой системы координат компоненты импульса молекулы (рис. 3.1).

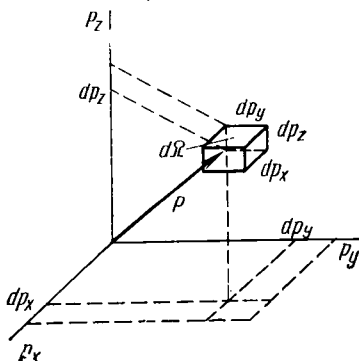


Рис. 3.1

Если нас интересует вероятность dW того, что компоненты импульса какой-то определенной молекулы заключены соответственно в интервалах

$$p_x \div (p_x + dp_x); \quad p_y \div (p_y + dp_y); \\ p_z \div (p_z + dp_z),$$

то с помощью пространства импульсов эти условия можно сформулировать наглядно. Наложенные требования с геометрической точки зрения означают, что конец вектора импульса, проведенного из начала координат, попадает внутрь элементарного прямоугольного объема $d\Omega$ в пространстве импульсов, изображенного на рис. 3.1. Поскольку стороны объема равны соответственно dp_x , dp_y и dp_z , то

$$d\Omega = dp_x dp_y dp_z. \quad (14.1)$$

Интересующая нас вероятность dW может быть представлена в виде $dW = \omega_p d\Omega$, где ω_p — плотность вероятности импульса, которую нужно найти.

Чтобы установить вид ω_p , оказывается, как это впервые показал Максвелл, достаточно использовать следующие предположения:

- а) все направления в пространстве равноправны и поэтому любое направление движения частицы, т. е. любое направление импульса, одинаково вероятно. Это свойство иногда называют свойством изотропности и плотности вероятности ω_p ;
- б) движения по трем взаимно перпендикулярным осям независимы, т. е. значение x — компоненты импульса p_x — не зависит от того, каково значение его компонент p_y или p_z .

Второе условие менее очевидно, чем первое, и оказывается просто неверным, если учитывать движение со скоростью, близкой к скорости света, т. е. эффекты теории относительности. Действительно, поскольку по теории относительности движение со скоростью, большей скорости света, невозможно, то это означает, что компоненты скорости вдоль различных осей связаны между собой неравенством

$$v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \leq c^2.$$

Так, например, если $v_x \approx c$, то это возможно только при $v_y \approx v_z \approx 0$. Таким образом, нужно быть готовым к тому, что выводы, полученные на основе принятых предположений, не будут удовлетворять требованиям теории относительности.

Чтобы приблизиться к решению поставленной задачи, рассмотрим плотность вероятности для одной из компонент импульса, например p_x . Вероятность dW_{p_x} того, что компонента p_x заключена в интервале $p_x \div (p_x + dp_x)$, может быть записана в виде

$$dW_{p_x} = w_{p_x} dp_x, \quad (14.2)$$

где w_{p_x} — плотность вероятности для p_x . Поскольку из свойства изотропности вытекает одинаковая вероятность значений компонент p_x и $-p_x$, то плотность вероятности w_{p_x} — четная функция, т. е. она зависит от квадрата p_x :

$$w_{p_x} = \varphi(p_x^2). \quad (14.3)$$

По тому же свойству изотропности плотности вероятности двух других компонент выражаются аналогичным образом:

$$w_{p_y} = \varphi(p_y^2); \quad w_{p_z} = \varphi(p_z^2), \quad (14.3')$$

где φ — одна и та же функция. Используя независимость компонент, легко выразить плотность вероятности w_p через плотности вероятностей w_{p_x} , w_{p_y} , w_{p_z} . Действительно, вероятность того, что импульс p попадет в элемент объема пространства импульсов $d\Omega = dp_x dp_y dp_z$, равна

$$dW = w_p d\Omega. \quad (14.4)$$

С другой стороны, это событие эквивалентно тому, что компонента p_x оказалась в интервале $p_x \div (p_x + dp_x)$, компонента p_y — в интервале $p_y \div (p_y + dp_y)$ и p_z — в $p_z \div (p_z + dp_z)$. Из-за независимости перечисленных событий вероятность (14.4) может быть представлена в виде произведения:

$$w_p d\Omega = w_{p_x} dp_x \cdot w_{p_y} dp_y \cdot w_{p_z} dp_z = \varphi(p_x^2) \cdot \varphi(p_y^2) \cdot \varphi(p_z^2) dp_x dp_y dp_z.$$

Если учесть (14.1), то из последнего равенства вытекает

$$w_p = \varphi(p_x^2) \cdot \varphi(p_y^2) \cdot \varphi(p_z^2).$$

Поскольку плотность вероятности w_p не должна зависеть от направления импульса (свойство изотропности), то, следовательно, она зависит только от его величины, т. е.

$$w_p = \psi(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) = \psi(p^2),$$

где ψ — некоторая, тоже неизвестная пока, функция. Из последнего и предыдущего равенства вытекает следующее соотношение:

$$\psi(p^2) = \varphi(p_x^2) \cdot \varphi(p_y^2) \cdot \varphi(p_z^2). \quad (14.5)$$

Условие (14.5) позволяет определить вид неизвестных функций φ и ψ , т. е. найти плотности вероятности w_p и w_{p_x} . Чтобы сделать это, прологарифмируем (14.5):

$$\ln \psi = \ln \varphi(p_x^2) + \ln \varphi(p_y^2) + \ln \varphi(p_z^2).$$

Продифференцируем теперь это тождество по p_x :

$$\frac{\psi'}{\psi} 2p_x = \frac{\varphi'}{\varphi} 2p_x, \quad (14.6)$$

где штрихом обозначена производная соответствующей функции по ее сложному аргументу, т. е.

$$\psi'(z) = \frac{d\psi}{dz}, \quad \varphi'(z) = \frac{d\varphi}{dz}.$$

После сокращения на $2p_x$ из (14.6) получаем

$$\frac{\psi'(p^2)}{\psi(p^2)} = \frac{\varphi'(p_x^2)}{\varphi(p_x^2)}. \quad (14.7)$$

Совершенно аналогично, дифференцируя по p_y или p_z , можно получить еще два похожих соотношения:

$$\frac{\psi'(p^2)}{\psi(p^2)} = \frac{\varphi'(p_y^2)}{\varphi(p_y^2)}, \quad \frac{\psi'(p^2)}{\psi(p^2)} = \frac{\varphi'(p_z^2)}{\varphi(p_z^2)}. \quad (14.7')$$

Из (14.7) и (14.7') вытекает, что

$$\frac{\varphi'(p_x^2)}{\varphi(p_x^2)} = \frac{\varphi'(p_y^2)}{\varphi(p_y^2)} = \frac{\varphi'(p_z^2)}{\varphi(p_z^2)}.$$

Поскольку первое отношение зависит только от p_x , второе — только от p_y , а третье — от p_z , то написанное равенство, выполняющееся тождественно для всех p_x , p_y и p_z , может иметь место только в том случае, когда эти отношения на самом деле не зависят от соответствующих аргументов, т. е. являются постоянными числами. Обозначим постоянную — β и тогда получим дифференциальное уравнение, определяющее функцию φ ,

$$\varphi'/\varphi = -\beta.$$

Решение этого уравнения имеет вид

$$\varphi(p_x^2) = C e^{-\beta p_x^2},$$

где C — вторая неопределенная константа. Если известна функция φ , то ψ определяется равенством (14.5).

Таким образом, из условия изотропности и условия независимости движения по взаимно перпендикулярным осям следует, что

вероятность dW_{p_x} того, что компонента импульса p_x окажется заключенной в интервале dp_x , определяется соотношением

$$dW_{p_x} = C e^{-\beta p_x^2} dp_x \quad (14.8)$$

(аналогично для других компонент), а вероятность dW того, что импульс окажется в объеме $d\Omega$, — соотношением

$$dW = C^3 e^{-\beta p^2} d\Omega, \quad (14.9)$$

где C и β — некоторые постоянные, которые должны быть определены с помощью дополнительных условий.

§ 15. Условие нормировки

Одно из условий для определения постоянных C и β вытекает из требования, чтобы интеграл от плотности вероятности по всем возможным значениям аргумента (имеющий смысл вероятности того, что импульс молекулы имеет какое-то из возможных значений) был равен единице. Это условие носит название условия нормировки и записывается следующим образом:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} w_{p_x} dp_x = \int_{-\infty}^{+\infty} C e^{-\beta p_x^2} dp_x = 1. \quad (15.1)$$

Нормировочное соотношение (15.1) можно рассматривать как уравнение, из которого постоянная C определяется через постоянную β :

$$C = \left[\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta p_x^2} dp_x \right]^{-1}. \quad (15.2)$$

Из (15.2), в частности, видно, что постоянная β должна быть положительна, так как в противном случае интеграл в (15.2) расходится и постоянная C оказывается равной нулю. Вычисление интеграла, входящего в (15.2), приведено в приложении 2. Результат оказывается следующим:

$$C = 1/\sqrt{\beta/\pi}. \quad (15.3)$$

Таким образом, значение нормировочной постоянной определяется через параметр β с помощью соотношения (15.3).

§ 16. Связь параметра β распределения Максвелла с температурой

Для того чтобы завершить определение плотности вероятности импульсов молекул, остается найти значение параметра β . Поскольку эта величина зависит от условий, в которых находится газ, то ее можно найти лишь рассмотрев конкретную физическую ситуа-

цию. Пусть, например, имеется идеальный одноатомный газ. Его внутренняя энергия U определяется соотношением

$$U = \frac{3}{2} \frac{M}{\mu} RT, \quad (16.1)$$

где M — масса газа, μ — его молярная масса, R — универсальная (молярная) газовая постоянная и T — абсолютная температура. Обычно на опыте измеряется теплоемкость при постоянном объеме C_V , которая для одноатомного газа оказывается постоянной и равной

$$C_V = \frac{M}{\mu} \frac{3}{2} R.$$

Как известно из термодинамики (см. гл. 5), теплоемкость связана с внутренней энергией соотношением

$$U = \int_0^T C_V dT,$$

из которого в данном случае вытекает соотношение (16.1).

Внутренняя энергия идеального одноатомного газа — это среднее значение кинетической энергии поступательного движения всех его молекул, так как для такого газа взаимодействием молекул между собой (т. е. их взаимной потенциальной энергией) можно пренебречь.

Кинетическая энергия отдельной молекулы равна

$$\epsilon = p^2 / (2m_0), \quad (16.2)$$

где m_0 — масса молекулы. Используя свойства средних значений, среднее значение энергии можно представить следующим образом:

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{\langle p^2 \rangle}{2m_0} = \frac{1}{2m_0} (\langle p_x^2 \rangle + \langle p_y^2 \rangle + \langle p_z^2 \rangle).$$

Из свойства изотропности вытекает, что средние значения квадратов всех компонент одинаковы, так что

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{3}{2} \frac{1}{m_0} \langle p_x^2 \rangle = \frac{3}{2} \frac{1}{m_0} \langle p_y^2 \rangle = \frac{3}{2} \frac{1}{m_0} \langle p_z^2 \rangle.$$

Величина

$$\langle p_x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} p_x^2 C e^{-\beta p_x^2} dp_x.$$

Поскольку C определяется соотношением (15.3), а интеграл — формулой, выведенной в приложении 2, то для величины $\langle p_x^2 \rangle$ получаем

$$\langle p_x^2 \rangle = \sqrt{\frac{\beta}{\pi}} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \beta^{-3/2} = \frac{1}{2\beta}.$$

Если заданы масса M газа и его молярная масса μ , то число молей равно M/μ и, следовательно, общее число молекул газа

$$N = (M/\mu) N_A,$$

где N_A — постоянная Авогадро, т. е. число молекул в одном моле.

Среднее значение энергии газа есть сумма средних значений энергии всех его молекул, и поэтому внутренняя энергия идеально-го одноатомного газа равна

$$U = N \langle \epsilon \rangle = N \frac{3}{2} \frac{\langle p_x^2 \rangle}{m_0} = \frac{3}{2} \frac{N}{m_0} \frac{1}{2\beta} = \frac{M}{\mu} N_A \frac{3}{2} \frac{1}{2m_0\beta}.$$

Сравнивая последнее соотношение с (16.1), находим

$$\beta = N_A / (2Rm_0T).$$

Отношение универсальной газовой постоянной к постоянной Авогадро есть постоянная Больцмана k , и поэтому параметр β , входящий в плотность вероятности значений импульсов (14.8) или (14.9), носящей название плотности вероятности Максвелла, равен

$$\beta = 1/(2m_0kT), \quad (16.3)$$

т. е. определяется абсолютной температурой.

§ 17. Плотность вероятности Максвелла для импульсов

Из результатов, полученных в предыдущих параграфах, вытекает, что плотности вероятности значений импульсов (плотности вероятности Максвелла) выражаются такими формулами:

$$\begin{aligned} w_{p_x} dp_x &= (1/\sqrt{2\pi m_0 kT}) e^{-p_x^2/(2m_0 kT)} dp_x; \\ w_{p_y} dp_y &= (1/\sqrt{2\pi m_0 kT}) e^{-p_y^2/(2m_0 kT)} dp_y; \\ w_{p_z} dp_z &= (1/\sqrt{2\pi m_0 kT}) e^{-p_z^2/(2m_0 kT)} dp_z; \\ w_p d\Omega &= (1/\sqrt{(2\pi m_0 kT)^3}) e^{-p^2/(2m_0 kT)} d\Omega. \end{aligned} \quad (17.1)$$

Рассмотрим более подробно одну из компонент импульса, например p_x . Сопоставляя плотность вероятности этой случайной величины с (10.5), легко убедиться, что она подчиняется распределению Гаусса, или, как принято говорить иначе, нормальному распределению. Среднее значение компоненты равно нулю, а ее дисперсия совпадает со средним значением p_x^2 :

$$D = \langle p_x^2 \rangle = m_0 kT. \quad (17.2)$$

На рис. 3.2 изображена зависимость плотности вероятности w_{p_x} от p_x . Соответствующая кривая в силу четности w_{p_x} симметрична относительно оси ординат. Максимальное значение достигается при $p_x=0$ и определяется температурой газа

$$w_{p_x}|_{p_x=0} = 1/\sqrt{2\pi m_0 kT}. \quad (17.3)$$

При

$$p_x = \sqrt{m_0 kT}, \quad (17.4)$$

т. е. при среднеквадратичном значении x -компоненты импульса, значение плотности вероятности уменьшается в $\sqrt{e} = 1,65$ раза по сравнению со значением в максимуме и при больших значениях p_x быстро стремится к нулю.

Если нагреть газ до более высокой температуры, то плотность вероятности изменится. В соответствии с (17.3) максимальное значение окажется меньше, а по (17.4) сама кривая станет более широкой.

Выберем на оси абсцисс отрезок dp_x , малый по сравнению с $\sqrt{m_0 kT}$, тогда на протяжении этого отрезка плотность вероятности w_{p_x} почти не изменит своего значения. Вероятность того, что значение x -компоненты импульса лежит в интервале dp_x , определяется выражением

$$dw = w_{p_x} dp_x$$

и, следовательно, изображается площадью, ограниченной осью абсцисс кривой распределения и ординатами, соответствующими началу и концу интервала dp_x (двойная штриховка на рис. 3.2).

Подобная геометрическая интерпретация относится к произвольному, а не только к бесконечно малому интервалу dp_x . Так, например, вероятность того, что компонента p_x больше $-p_1$, но меньше $+p_2$, изображается заштрихованной на рис. 3.2 площадью. Полная площадь под кривой распределения, естественно, равна единице, так как соответ-

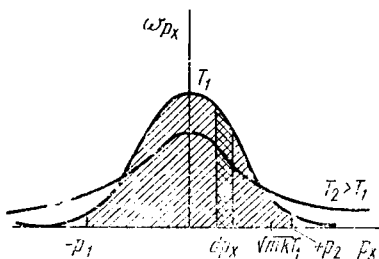


Рис. 3.2

ствует вероятности достоверного события ($-\infty < p_x < +\infty$).

Имея в своем распоряжении плотность вероятности Максвелла, можно решать задачи двух типов.

Во-первых, можно находить средние значения различных функций от импульса частицы. Так, например, для любой четной степени компоненты

$$\langle p_x^{2n} \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi m_0 kT}} \int_{-\infty}^{+\infty} p_x^{2n} e^{-p_x^2/(2m_0 kT)} dp_x.$$

Соответствующий интеграл вычислен в приложении 2, и с его помощью получаем

$$\langle p_x^{2n} \rangle = (m_0 k T)^n \cdot 1 \cdot 3 \cdot 5 \dots (2n - 1),$$

т. е.

$$\langle p_x^2 \rangle = m_0 k T; \quad \langle p_x^4 \rangle = 3 (m_0 k T)^2; \quad \langle p_x^6 \rangle = 15 (m_0 k T)^3. \quad (17.5)$$

Для любой нечетной степени p_x среднее значение равно нулю, так как эта функция одинаково часто принимает положительные и отрицательные значения.

Во-вторых, можно находить вероятности тех или иных событий. В виде примера найдем вероятность того, что компонент импульса частицы вдоль положительного направления оси x окажется больше, чем значение, соответствующее движению со скоростью $0,1 c$ (c — скорость света). Другими словами, нас интересует площадь под кривой распределения Максвелла от точки $p_x = 0,1 m_0 c$ и до бесконечно удаленной точки, т. е.

$$W = \int_{0,1 m_0 c}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi m_0 k T}} e^{-p_x^2 / (2m_0 k T)} dp_x.$$

Если ввести переменную $\xi = p_x / \sqrt{m_0 k T}$, то

$$W = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{0,1 m_0 c / \sqrt{m_0 k T}}^{\infty} e^{-\xi^2 / 2} d\xi = \frac{1}{2} \left[1 - \Phi \left(\frac{0,1 m_0 c}{\sqrt{m_0 k T}} \right) \right],$$

и при условии, что

$$\xi_0 = 0,1 m_0 c / \sqrt{m_0 k T} \gg 2, \quad (17.6)$$

можно воспользоваться формулой (13.4), т. е.

$$W = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{\xi_0} e^{-\xi_0^2 / 2}.$$

Легко убедиться, что почти во всех практических случаях неравенство (17.6) выполняется. Условия для его выполнения тем менее благоприятны, чем меньше масса частиц и чем выше температура, при которой они находятся. Для атомарного водорода ($m_0 = 1,67 \cdot 10^{-24}$ г) при температуре $T = 3000$ К $\xi_0 = 6 \cdot 10^3$ и, следовательно, $W \sim e^{-2 \cdot 10^7}$, т. е. очень малая величина.

При взрыве атомной бомбы температура продуктов реакции и, в частности, нейтронов может достигать 10 млн. град. Поскольку масса нейтрона $m_n \approx 1,7 \cdot 10^{-27}$ кг, то параметр ξ_0 оказывается равным 10^2 , так что и в этом случае вероятность скоростей, близких к скорости света, весьма мала.

В газовом разряде относительно просто создать условия, при которых электроны плазмы обладают очень высокой температурой, достигающей $T = 20000$ К. Поскольку масса электрона $m_e = 9 \times$

$\times 10^{-29}$ кг, то для этого случая $\xi_0 \approx 50$ и опять-таки вероятность W очень мала.

Приведенные оценки показывают, почему тот факт, что распределение Максвелла не включает эффектов теории относительности и теоретически допускает значения скоростей, больших скорости света, с практической точки зрения оказывается несущественным.

В заключение отметим (в некоторых случаях это может быть удобно), что задачу о нахождении вероятности некоторого события формально можно рассматривать как нахождение среднего значения функции, которая в некоторой области равна единице, а во всем остальном пространстве — нулю. Проиллюстрируем это положение примером, на котором попутно выясним связь между плотностями вероятности w_{p_x} и w_p . Предположим, что нас интересует вероятность того, что частица движется вдоль оси x в положительном направлении, и не интересует, какое движение совершается при этом вдоль осей y и z . Искомая вероятность совпадает с вероятностью положительного значения x -компоненты импульса, и для ее вычисления можно найти среднее значение функции, которая равна единице при $p_x > 0$ и нулю при $p_x < 0$:

$$\varphi(p_x) = \begin{cases} 1 & \text{при } p_x \geq 0, \\ 0 & \text{при } p_x < 0. \end{cases}$$

С помощью функции $\varphi(p_x)$ для вероятности записываем

$$W = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(p_x) w_{p_x} dp_x = \int_0^{\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi m_0 kT}} e^{-p_x^2/(2m_0 kT)} dp_x = \frac{1}{2}.$$

Решение этого же вопроса легко получить и исходя из плотностей вероятности w_p . Выпишем интеграл от w_p в пространстве импульсов:

$$W = \int \varphi(p_x) w_p d\Omega = \int_{-\infty}^{+\infty} dp_y \int_{-\infty}^{+\infty} dp_z \int_{-\infty}^{+\infty} dp_x \frac{\varphi(p_x)}{(2\pi m_0 kT)^{3/2}} \times \\ \times e^{-(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/(2m_0 kT)}.$$

Интеграл разбивается на произведение трех интегралов:

$$W = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-p_y^2/(2m_0 kT)} \frac{dp_y}{\sqrt{2\pi m_0 kT}} \times \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-p_z^2/(2m_0 kT)} \frac{dp_z}{\sqrt{2\pi m_0 kT}} \times \\ \times \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-p_x^2/(2m_0 kT)} \frac{\varphi(p_x)}{\sqrt{2\pi m_0 kT}} dp_x.$$

Поскольку первые два интеграла по условию нормировки равны единице, то очевидно, что получается тот же результат, что и при

использовании плотности вероятности w_{p_x} . Ясно, что так будет случаться всегда, когда отыскивается среднее значение функции, зависящей только от компоненты p_x . Если же нужно найти среднее значение функции, зависящей от всех трех компонент p_x, p_y, p_z , то необходимо пользоваться плотностью вероятности w_p .

§ 18. Распределение по скоростям

В практических приложениях часто требуется найти вероятность тех или иных значений скорости частиц или среднее значение какой-либо величины, зависящей от скорости. Эти задачи могут быть решены с помощью плотности вероятности Максвелла для импульсов, если предварительно пересчитать скорости в импульсы, как, например, это было сделано в предыдущем параграфе, где фактически определялась вероятность того, что скорость частицы больше 0,1 с.

Удобно, однако, иметь и плотность вероятности Максвелла для скорости, чтобы не делать предварительного пересчета. Обозначим плотность вероятности для x -компоненты скорости v_x через w_{v_x} , тогда вероятность того, что v_x лежит в интервале dv_x , определяется формулой

$$dW = w_{v_x} dv_x.$$

Эту же вероятность можно выразить и через плотность вероятности x -компоненты импульса, если только выбрать интервал dp_x так, чтобы он соответствовал dv_x :

$$dW = w_{p_x} dp_x.$$

Поскольку импульс и скорость связаны соотношением $p_x = m_0 v_x$, то ясно, что соответствие имеет место, если $dp_x = m_0 dv_x$. Подставив в плотность вероятности w_{p_x} значение p_x , выраженное через скорость, найдем

$$dW = w_{v_x} dv_x = w_{p_x}(m_0 v_x) m_0 dv_x = \frac{m_0}{\sqrt{2\pi m_0 kT}} e^{-m_0 v_x^2 / (2kT)} dv_x.$$

Таким образом, вероятность того, что x -компонента скорости v_x лежит в интервале значений от v_x до $v_x + dv_x$, определяется следующей формой распределения Максвелла:

$$dW = w_{v_x} dv_x = \sqrt{\frac{m_0}{2\pi kT}} e^{-m_0 v_x^2 / (2kT)} dv_x. \quad (18.1)$$

Аналогичные выражения имеют место и для других компонент:

$$\begin{aligned} w_{v_y} dv_y &= \sqrt{\frac{m_0}{2\pi kT}} e^{-m_0 v_y^2 / (2kT)} dv_y, \\ w_{v_z} dv_z &= \sqrt{\frac{m_0}{2\pi kT}} e^{-m_0 v_z^2 / (2kT)} dv_z. \end{aligned} \quad (18.1)$$

В силу независимости значений компонент скорости вдоль различных осей *плотность вероятности для случайного вектора скорости получается перемножением выписанных плотностей вероятности:*

$$\mathcal{W}_v dv_x dv_y dv_z = \left(\frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-m_0 v^2 / (2kT)} dv_x dv_y dv_z. \quad (18.2)$$

Обратим внимание на то, что плотность вероятности $\mathcal{W}_{v_x}$ не получается подстановкой $m_0 v_x$ вместо p_x в плотность вероятности для x -компоненты импульса, а необходим еще и дополнительный множитель m_0 , связанный с переходом от dp_x к dv_x . При переходе к новым переменным всегда нужно преобразовывать вероятность dW , а не отдельно взятую плотность вероятности.

§ 19. Распределение по модулю импульса и по энергии

В некоторых случаях удобнее иметь дело с импульсом, заданным не проекциями на прямоугольные оси импульсного пространства, а модулем импульса и углами θ и φ , характеризующими его направление (рис. 3.3). Это соответствует переходу к сферической системе координат, в которой вектор определяется своей длиной, углом θ с осью p_z , совпадающей по направлению с осью z в обычном пространстве, и углом φ между проекцией вектора $\mathbf{p}$ на плоскость $p_x O p_y$ и осью p_x . Элемент объема в сферических координатах (рис. 3.3) имеет следующее значение:

$$d\Omega = dp \cdot p d\theta \cdot p \sin \theta d\varphi = p^2 \sin \theta dp d\theta d\varphi. \quad (19.1)$$

Вероятность того, что вектор импульса оканчивается в $d\Omega$, определяется произведением преобразованной к новым координатам плотности вероятности $\mathcal{W}$ и преобразованного элемента объема (19.1):

$$dW = \frac{1}{(2\pi m_0 kT)^{3/2}} e^{-p^2 / (2m_0 kT)} p^2 \sin \theta dp d\theta d\varphi. \quad (19.2)$$

Предположим, что нас интересует вероятность dW того, что модуль импульса частицы заключен в интервале от p до $p+dp$, и не интересует направление этого импульса. Если через $\mathcal{W}_p$ обозначить плотность вероятности для модуля импульса, то по определению плотности вероятности

$$dW = \mathcal{W}_p dp.$$

Поскольку, с другой стороны, эта вероятность равна вероятности того, что импульс частицы окажется внутри шарового слоя радиуса p и толщины dp (рис. 3.4), то dW есть сумма $\mathcal{W}_p d\Omega$ по всем элементам объема $d\Omega$, составляющим шаровой слой. Так как слой бесконечно тонок, то во всех его точках импульс имеет одинаковое значение модуля, а поэтому и плотность вероятности $\mathcal{W}_p$ постоянна.

Тогда вероятность dW равна плотности вероятности w_p , умноженной на объем шарового слоя $4\pi p^2 dp$, так что

$$dW = \frac{4\pi p^2}{(2\pi m_0 kT)^{3/2}} e^{-p^2/(2m_0 kT)} dp.$$

Таким образом, плотность вероятности значений модуля импульса w_p определяется соотношением

$$w_p dp = \frac{4\pi p^2}{(2\pi m_0 kT)^{3/2}} e^{-p^2/(2m_0 kT)} dp. \quad (19.3)$$

Формулу (19.3) легко получить и формально. Напишем интеграл

$$dW = \int w_p d\Omega,$$

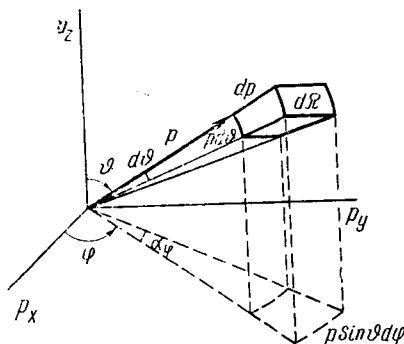


Рис. 3.3

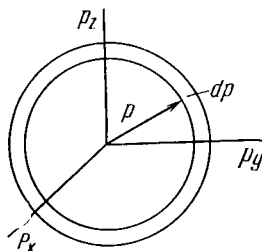


Рис. 3.4

в котором интегрирование ведется по шаровому слою толщины dp . Используя (19.2), получим

$$dW = \int_p^{p+dp} dp \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \frac{1}{(2\pi m_0 kT)^{3/2}} e^{-p^2/(2m_0 kT)} p^2 \sin \theta,$$

или

$$dW = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_p^{p+dp} \frac{p^2}{(2\pi m_0 kT)^{3/2}} e^{-p^2/(2m_0 kT)} dp.$$

Первый интеграл равен 2π , а второй — 2. Последний в случае, когда верхний предел бесконечно близок к нижнему, равен произведению подынтегральной функции на dp . Мы снова приходим к (19.3).

От распределения (19.3) для модуля импульса можно перейти к распределению по энергии. Частица идеального газа обладает только кинетической энергией, которая равна $\epsilon = p^2/(2m_0)$.

Выражая импульс через энергию в (19.3), получаем

$$dW = w_p dp = w_\varepsilon d\varepsilon = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{(kT)^{3/2}} e^{-\varepsilon/(kT)} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon,$$

где учтено, что поскольку $p = \sqrt{2m_0\varepsilon}$, то

$$dp = \sqrt{\frac{m_0}{2}} \frac{d\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon}}.$$

Таким образом, вероятность того, что энергия частицы заключена в интервале значений от ε до $\varepsilon + d\varepsilon$, определяется соотношением

$$w_\varepsilon d\varepsilon = \frac{2\sqrt{\varepsilon}}{\sqrt{\pi}(kT)^{3/2}} e^{-\varepsilon/(kT)} d\varepsilon. \quad (19.4)$$

Рассмотрим подробнее плотность вероятности для модуля импульса. Так как модуль импульса — положительная величина, то w_p имеет смысл только для положительных значений аргумента.

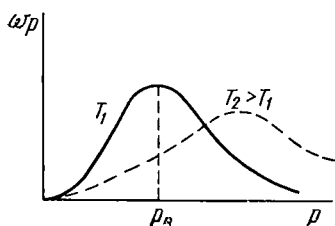


Рис. 3.5

График этой функции представлен на рис. 3.5. При $p=0$ получаем $w_p=0$ и для малых значений p , когда экспонента практически равна единице, плотность вероятности пропорциональна квадрату импульса, так что начальный участок графика представляет собой параболу. При больших значениях импульса ($p \gg \sqrt{2m_0kT}$) из-за экспоненциального множителя w_p быстро убывает. Легко найти значение импульса, при котором достигается максимум.

Дифференцируя плотность вероятности по p и приравнявая производную нулю, получим уравнение, определяющее, как принято говорить, наиболее вероятное значение импульса:

$$\frac{dw_p}{dp} = \frac{4\pi}{(2\pi m_0 kT)^{3/2}} \left[2p e^{-p^2/(2m_0 kT)} - \frac{p^3}{m_0 kT} e^{-p^2/(2m_0 kT)} \right] = 0.$$

Отсюда наиболее вероятное значение импульса равно

$$p_n = \sqrt{2m_0 kT}. \quad (19.5)$$

Для плотности вероятности в максимуме получаем

$$w_p(p_n) = \frac{4}{\sqrt{\pi} e p_n} = \frac{0,59}{\sqrt{m_0 kT}}, \quad (19.6)$$

т. е. максимальное значение плотности вероятности обратно пропорционально квадратному корню из температуры. Если газ нагреть до более высокой температуры T' , то плотность вероятности

изменится (рис. 3.5 — пунктирная кривая). Максимум оказывается сдвинутым вправо и несколько более низким, кривая становится более широкой.

С помощью плотности вероятности (19.3) можно находить средние значения функций от величины импульса. Найдем, например, среднее значение модуля импульса. По общему правилу имеем

$$\langle p \rangle = \int_0^{\infty} p w_p dp = \int_0^{\infty} \frac{4\pi p^3}{(2\pi m_0 kT)^{3/2}} e^{-p^2/(2m_0 kT)} dp.$$

Если ввести новую переменную интегрирования $x = p^2/(2m_0 kT)$, то

$$\langle p \rangle = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{2m_0 kT} \int_0^{\infty} x e^{-x} dx.$$

Поскольку интеграл по x равен единице*, то окончательно получаем

$$\langle p \rangle = \sqrt{8m_0 kT/\pi}, \quad (19.7)$$

или для среднего значения скорости

$$\langle v \rangle = \sqrt{8kT/(\pi m_0)}. \quad (19.8)$$

Для среднего значения квадрата импульса следует написать

$$\langle p^2 \rangle = \int_0^{\infty} p^2 \frac{4\pi p^2}{(2\pi m_0 kT)^{3/2}} e^{-p^2/(2m_0 kT)} dp.$$

Если представить этот интеграл в виде

$$\langle p^2 \rangle = \frac{4\pi}{(2\pi m_0 kT)^{3/2}} \int_0^{\infty} p^4 e^{-p^2/(2m_0 kT)} dp,$$

то, сравнивая его с формулой, приведенной в приложении 2, и учитывая, что подынтегральная функция четная, так что интеграл от 0 до ∞ равен половине интеграла от $-\infty$ до $+\infty$, можем записать

$$\langle p^2 \rangle = \frac{4\pi}{(2\pi m_0 kT)^{3/2}} \frac{3}{8} \sqrt{\pi} (2m_0 kT)^{5/2} = 3m_0 kT. \quad (19.9)$$

Этот результат еще проще получить следующим образом. Так как

$$\langle p^2 \rangle = \langle p_x^2 \rangle + \langle p_y^2 \rangle + \langle p_z^2 \rangle,$$

$$\int_0^{\infty} x e^{-x} dx = - \int_0^{\infty} x d(e^{-x}) = - x e^{-x} \Big|_0^{\infty} + \int_0^{\infty} e^{-x} dx = 0 + (-e^{-x}) \Big|_0^{\infty} = 1.$$

то, используя соотношение (17.2), по которому $\langle p_x^2 \rangle = m_0 kT$, и аналогичные ему для $\langle p_y^2 \rangle$ и $\langle p_z^2 \rangle$, сразу приходим к (19.9).

Сопоставляя (19.5), (19.7), (19.9), видим, что можно говорить о трех характерных средних значениях импульса и соответствующих им значениях скорости:

наиболее вероятном

$$p_a = \sqrt{2m_0 kT} \cong 1,41 \sqrt{m_0 kT}, \quad v_a \approx 1,41 \sqrt{kT/m_0};$$

среднем

$$p_c = \langle p \rangle = \sqrt{\frac{8m_0 kT}{\pi}} \cong 1,59 \sqrt{m_0 kT}, \quad v_c = \langle v \rangle \approx 1,59 \sqrt{kT/m_0}$$

и среднем квадратичном

$$p_k = \sqrt{\langle p^2 \rangle} = \sqrt{3m_0 kT} \approx 1,73 \sqrt{m_0 kT}, \quad v_k \approx 1,73 \sqrt{kT/m_0}.$$

Плотность вероятности для модуля импульса удобно использовать при решении одной из очень часто встречающихся задач: найти вероятность того, что у частицы величина импульса превышает p_0 , или, другими словами, энергия превышает ϵ_0 , где $\epsilon_0 = p_0^2/(2m_0)$.

Так, например, для того чтобы протекала реакция ядерного синтеза, при которой два ядра атомов тяжелого водорода сливаются, образуя ядро атома гелия, атомы водорода должны иметь достаточно большую энергию. Действительно, слияние возможно лишь после сближения на расстояние порядка размеров ядра гелия, т. е. на расстояние порядка 10^{-10} м. При учете так называемого туннельного эффекта оказывается достаточным сближение до 10^{-9} м. Из-за кулоновских сил отталкивания такое сближение возможно лишь для ядер, обладающих достаточно большой кинетической энергией. Поскольку потенциальная энергия двух ядер равна

$$\epsilon_n = e^2/(4\pi\epsilon_0 r),$$

где e — заряд ядра атома водорода (положительный заряд, равный заряду электрона), а $r \sim 10^{-9}$ м — расстояние наибольшего сближения, то начальная кинетическая энергия, которая при сближении переходит в потенциальную, должна быть не меньше чем $2 \cdot 10^{-15}$ Дж. Если выяснить, какова вероятность того, что энергия частицы превышает эту величину, то можно затем оценить, насколько интенсивно при данной температуре водородной плазмы будет проходить реакция синтеза (см. задачу 1 в конце главы).

Другой пример можно взять из области физики газового разряда. Для того чтобы существовала устойчивая плазма, находящиеся в ней электроны должны обладать энергией, достаточной для ионизации нейтральных атомов и превращения их в ионы и новые свободные электроны. Таким путем компенсируется убыль электронов за счет их рекомбинации. Если энергия ионизации равна $\epsilon_{и}$, то возникает вопрос о том, какова вероятность того, что

у электрона энергия будет больше, чем $\varepsilon_{\text{н}}$ (см. задачу 2), или импульс больше, чем $p_0 = \sqrt{2m_0\varepsilon_{\text{н}}}$.

Вероятность соответствующего события определяется интегралом

$$W = \int_{p_0}^{\infty} w_p dp = \int_{p_0}^{\infty} \frac{4\pi p^2}{(2\pi m_0 kT)^{3/2}} e^{-p^2/(2m_0 kT)} dp.$$

Если ввести переменную $x = p/\sqrt{2m_0 kT}$, то

$$W = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_{p_0/\sqrt{2m_0 kT}}^{\infty} x^2 e^{-x^2} dx = -\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{p_0/\sqrt{2m_0 kT}}^{\infty} x d(e^{-x^2}).$$

Интегрированием по частям получим

$$\begin{aligned} W &= -\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{p_0/\sqrt{2m_0 kT}}^{\infty} x d(e^{-x^2}) = -\frac{2}{\sqrt{\pi}} x e^{-x^2} \Big|_{p_0/\sqrt{2m_0 kT}}^{\infty} + \\ &+ \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{p_0/\sqrt{2m_0 kT}}^{\infty} e^{-x^2} dx = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{p_0}{\sqrt{2m_0 kT}} e^{-p_0^2/(2m_0 kT)} + \\ &+ \left[1 - \Phi\left(\frac{p_0}{\sqrt{2m_0 kT}}\right) \right], \end{aligned} \quad (19.10)$$

где Φ — функция ошибок, определенная соотношением (13.1). Если аргумент функции ошибок много больше единицы (3 или более), то, как следует из (13.4), можно оставить только первое слагаемое, т. е.

$$W \simeq \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{p_0}{\sqrt{2m_0 kT}} e^{-p_0^2/(2m_0 kT)}. \quad (19.11)$$

§ 20. Функция распределения

Знание плотности вероятности Максвелла позволяет находить среднее число частиц, обладающих определенными значениями импульса, скорости или энергии. Пусть, например, в сосуде выбран элемент объема $d\tau$ и нас интересует, каково среднее число находящихся в нем молекул с импульсами из элемента объема в импульсном пространстве $d\Omega$. Если концентрация молекул n , то среднее число их в объеме $d\tau$ есть $n d\tau$. Поскольку вероятность того, что импульс молекулы принадлежит $d\Omega$, равна $w_p d\Omega$, то среднее число молекул из объема $d\tau$, обладающих данным значением импульса, получается умножением их числа на соответствующую вероятность, т. е.

$$dN = n d\tau \cdot w_p d\Omega. \quad (20.1)$$

В статистике *функцией распределения* принято называть такую функцию f , которая, будучи умножена на элемент объема $d\tau$ в обычном пространстве ($d\tau = dx dy dz$) и на элемент объема $d\Omega$ в пространстве импульсов ($d\Omega = dp_x dp_y dp_z$), дает среднее число частиц, находящихся в $d\tau$ и обладающих импульсом из $d\Omega$, т. е.

$$dN = f d\tau d\Omega. \quad (20.2)$$

Из сравнения (20.1) и (20.2) видно, что для идеального газа, находящегося в сосуде при отсутствии внешних силовых полей, функция распределения равна произведению концентрации на плотность вероятности значений импульсов: $f = n\omega_p$. Таким образом, в случае максвелловского распределения

$$dN = f d\tau d\Omega = \frac{n}{(2\pi m_0 kT)^{3/2}} e^{-p^2/(2m_0 kT)} d\tau d\Omega. \quad (20.3)$$

§ 21. Поток частиц. Термоэлектронная эмиссия

Для решения целого ряда практических и теоретических вопросов важно уметь рассчитывать так называемую плотность потока частиц. Поясним смысл этой величины. Рассмотрим сосуд, содержащий идеальный газ, в боковой стенке которого проделано малое отверстие площади ds (рис. 3.6). Через отверстие про-

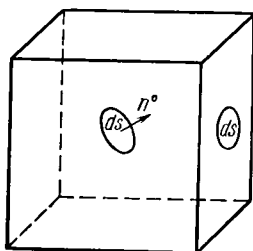


Рис. 3.6

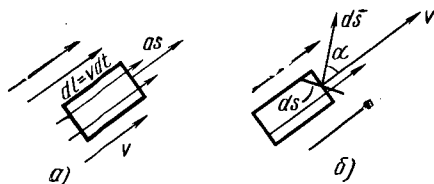


Рис. 3.7

исходит утечка газа. Потокom частиц dJ называют число частиц, пересекающих эту площадку, т. е. вытекающих из сосуда, в единицу времени. Под плотностью потока j понимают отношение потока к площади или поток через единичную площадку: $j = dJ/ds$.

Конечно, не обязательно рассматривать истечение газа из сосуда. Величину потока можно относить к произвольной элементарной площадке ds , мысленно выбранной внутри сосуда. На рис. 3.6 показана такая площадка, и вектором $\mathbf{n}^0$, имеющим единичную длину, отмечено направление нормали к ней. Обычно говорят о векторе элементарной площадки $d\mathbf{s}$, подразумевая, что модуль этого вектора равен ds , а направление совпадает с нормалью к площадке.

Предположим вначале, что вместо беспорядочного хаотического движения частицы идеального газа совершают упорядоченное движение со скоростью v (импульсом $p = m_0 v$). Выберем (рис. 3.7, а) элементарную площадку, перпендикулярную направлению движения частиц, так, чтобы вектор ds был параллелен v , и рассчитаем поток dJ . За время dt частицы проходят путь, равный $dl = v dt$. Поэтому, если построить прямоугольный цилиндр, опирающийся на основание ds и имеющий высоту dl , то за dt все содержащиеся в нем частицы пересекут основание. Если n — концентрация частиц в бесконечно малом цилиндре, объем которого равен

$$d\tau = ds \cdot dl = ds \cdot v \cdot dt,$$

то за время dt через основание пройдет $nd\tau = nv ds dt$ частиц. Отсюда по определению потока следует

$$dJ = \frac{n d\tau}{dt} = nv ds, \quad (21.1)$$

а для плотности потока

$$j = \frac{dJ}{ds} = nv. \quad (21.2)$$

Посмотрим, как изменятся формулы (21.1) и (21.2), если нормаль к площадке не совпадает с направлением движения частиц. На рис. 3.7, б показана площадка ds , у которой нормаль составляет угол α с направлением скорости v . Проекция площадки на плоскость, перпендикулярную направлению движения, как это видно из рис. 3.7, б, равна $ds_n = ds \cos \alpha$.

Число частиц, пересекающих ds и ds_n за время dt , одно и то же, так что, используя полученный выше результат, для потока dJ через ds можно написать

$$dJ = nv ds_n = nv \cos \alpha ds. \quad (21.3)$$

В векторном виде последнее уравнение выглядит следующим образом:

$$dJ = n v ds, \quad (21.4)$$

где учтено, что скалярное произведение векторов v и ds равно $v ds \cos \alpha$. Введем теперь понятие о векторе плотности потока как о векторе, модуль которого равен плотности потока частиц, а направление совпадает с направлением их движения, т. е.

$$j = n v. \quad (21.5)$$

Тогда соотношение (21.4) записывается в виде

$$dJ = j ds. \quad (21.6)$$

Формулу (21.3), непосредственно вытекающую из (21.5) и (21.6),

$$dJ = j ds = n v ds = nv \cos \alpha ds$$

можно трактовать несколько иначе, чем это делалось выше. Если обозначить через j_n проекцию потока на направление нормали к площадке ds , то, поскольку $j_n = j \cos \alpha = nv \cos \alpha$, получаем

$$dJ = j_n ds = nv \cos \alpha ds = nv_n ds,$$

где v_n — проекция скорости движения частиц на нормаль к ds . Величина j_n называется нормальной составляющей потока к площадке ds .

Перейдем теперь к случаю идеального газа, в котором имеются частицы, движущиеся во всевозможных направлениях. Определение плотности потока может быть сведено к только что изложенному, если ввести понятие об элементарной плотности потока dj . Рассмотрим только те частицы газа, импульс которых принадлежит элементу пространства импульсов $d\Omega$, т. е. частицы с практически одним и тем же значением импульса (скорости). Число таких частиц в единице объема выражается через функцию распределения следующим образом:

$$dN = f d\Omega = n w_p d\Omega.$$

Тогда плотность их потока по (21.5) определится соотношением

$$dj = (n w_p d\Omega) \mathbf{v} = (\mathbf{p}/m_0) n w_p d\Omega. \quad (21.7)$$

Таким образом, *элементарной плотностью потока dj частиц, обладающих импульсом $\mathbf{p}$, называется вектор, направление которого совпадает с $\mathbf{p}$, а величина равна числу частиц с импульсом из $d\Omega$, пересекающих в единицу времени единичную площадку, перпендикулярную направлению их движения, т. е. вектор, определяемый формулой (21.7).*

В случае, когда распределение по импульсам оказывается максвелловским, для элементарной плотности потока получаем

$$dj = \frac{\mathbf{p}}{m_0} \frac{n}{(2\pi m_0 kT)^{3/2}} e^{-p^2/(2m_0 kT)} d\Omega. \quad (21.8)$$

Поток частиц с импульсом из $d\Omega$ через некоторую произвольную площадку ds по (21.6) равен

$$dj ds = \frac{n w_p d\Omega}{m_0} \mathbf{p} ds = \frac{n w_p d\Omega}{m_0} p_n ds,$$

где p_n — составляющая импульса, нормальная к площадке.

Соотношение (21.8) позволяет рассчитывать плотность потока частиц в различных конкретных случаях. Рассмотрим, например, электронный газ в полупроводнике. В первом приближении можно не учитывать взаимодействие электронов между собой и считать их идеальным газом, который в равновесном состоянии подчиняется распределению Максвелла. Очевидно, что результирующая плотность потока равна сумме элементарных плотностей потоков (21.8) для всех возможных значений импульса, т. е.

$$\mathbf{j} = \int d\mathbf{j} = \int n w_p \frac{\mathbf{p}}{m_0} d\Omega, \quad (21.9)$$

где интеграл берется по всему импульсному пространству.

Выберем произвольную площадку и направим ось z декартовой системы координат перпендикулярно этой площадке. Пусть она обладает единичной площадью, тогда z -компонента плотности потока численно равна числу частиц, пересекающих площадку в единицу времени. Если электронный газ находится в равновесии, так что распределение по импульсам максвелловское, то

$$j_z = \frac{n}{m_0} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{p_z}{(2\pi m_0 kT)^{3/2}} e^{-p^2/(2m_0 kT)} dp_x dp_y dp_z.$$

Видно, что результат оказывается равным нулю, поскольку подынтегральная функция нечетна по p_z , т. е. число частиц с данным импульсом, пересекающих площадку слева направо, равно числу частиц, пересекающих ее справа налево.

Другой результат получится, если интересоваться потоком электронов, пересекающих площадку слева направо, т. е. обладающих положительным значением z -компоненты импульса. Интегрирование теперь ведется только по положительным значениям p_z и по всем (положительным и отрицательным) значениям p_x и p_y . Представляя выражение для плотности потока в виде

$$\begin{aligned} j_z &= \frac{n}{m_0} \int_{-\infty}^{+\infty} dp_x \int_{-\infty}^{+\infty} dp_y \int_0^{+\infty} dp_z \frac{p_z}{(2\pi m_0 kT)^{3/2}} e^{-(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/(2m_0 kT)} = \\ &= \frac{n}{m_0} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{(2\pi m_0 kT)^{1/2}} e^{-p_x^2/(2m_0 kT)} dp_x \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{(2\pi m_0 kT)^{1/2}} \times \\ &\quad \times e^{-p_y^2/(2m_0 kT)} dp_y \int_0^{\infty} \frac{p_z}{(2\pi m_0 kT)^{1/2}} e^{-p_z^2/(2m_0 kT)} dp_z \end{aligned}$$

и учитывая, что интегралы по p_y и p_x согласно условию нормировки равны единице, можно написать

$$j_z = \frac{n}{m_0} \int_0^{\infty} \frac{p_z}{(2\pi m_0 kT)^{1/2}} e^{-p_z^2/(2m_0 kT)} dp_z.$$

Последний интеграл просто вычисляется, если сделать замену переменной $y = p_z^2/(2m_0 kT)$. Действительно,

$$j_z = \frac{n}{m_0} \frac{\sqrt{2m_0 kT}}{2\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} e^{-y} dy = \frac{n}{4} \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_0}}. \quad (21.10)$$

Вспомним, что по (19.8) корень представляет собой среднюю скорость движения электронов, так что окончательно

$$j_z = nv_c/4. \quad (21.11)$$

Отметим, что формула (21.11), если не конкретизировать значение средней скорости, вытекает только из свойства изотропности функции распределения. Действительно, можно написать

$$j_z = \frac{n}{m_0} \langle p \cos \theta \rangle^+,$$

где θ — угол между направлением импульса и осью z , а знак плюс означает, что значение функции в угловых скобках равно p_z при p_z положительных и нулю при p_z отрицательных. В случае изотропной функции распределения, когда все направления одинаково вероятны независимо от значения модуля импульса,

$$\langle p \cos \theta \rangle^+ = \langle p \rangle \langle \cos \theta \rangle^+,$$

т. е. среднее равно произведению среднего значения модуля импульса на среднее значение функции, которая равна $\cos \theta$, когда косинус положителен, и нулю, когда он отрицателен. Поскольку полный телесный угол равен 4π и

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi/2} \cos \theta \sin \theta d\theta = -2\pi \int_0^{\pi/2} \cos \theta d(\cos \theta) = \pi,$$

то $\langle \cos \theta \rangle^+ = \pi/(4\pi) = 1/4$ и, следовательно,

$$j_z = \frac{n}{m_0} \frac{\langle p \rangle}{4} = \frac{nv_c}{4}.$$

Если распределение максвелловское, то справедлива формула (19.8) для v_c и поэтому снова получается (21.10).

Рассмотрим теперь явление термоэлектронной эмиссии, которое состоит в том, что из нагретого до высокой температуры металла (или в случае специальных катодов — из полупроводника) вылетают электроны. Этот эффект качественно объясняется так: в металле или полупроводнике всегда имеется некоторое число электронов со столь большой кинетической энергией, что они оказываются в состоянии преодолеть силы, удерживающие их внутри катода. Основной характеристикой катода, определяющей термоэлектронную эмиссию, является величина, носящая название *работы выхода*. Последняя равна работе, которую нужно совершить, чтобы вывести электрон из катода наружу. Не останавливаясь на вопросе о том, чем определяется работа выхода A , мы можем считать ее известной из эксперимента.

Предположим, что ось z перпендикулярна плоской поверхности катода. Для выхода электрона из плоского катода существенно лишь движение вдоль оси z . Отсюда следует, что только те электроны покинут катод, у которых кинетическая энергия движения

вдоль оси z , т. е. $p_z^2/(2m_0)$, больше работы выхода A . Таким образом, через площадку ds на поверхности катода выйдут те электроны, которые движутся по направлению к поверхности (положительное направление оси z) и у которых компонента импульса p_z больше, чем

$$p_{z0} = \sqrt{2m_0 A}. \quad (21.12)$$

Поток этих электронов получим, проводя интегрирование по положительным значениям импульса от p_{z0} до ∞ , т. е.

$$dJ = ds \int_{p_{z0}}^{\infty} \frac{n}{(2\pi m_0 kT)^{1/2}} e^{-p_z^2/(2m_0 kT)} \frac{p_z}{m_0} dp_z.$$

Та же замена переменной, что и в предыдущем случае, приводит к результату

$$dJ = ds \frac{n}{4} \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_0}} \int_{p_{z0}^2/(2m_0 kT)}^{\infty} e^{-y} dy = ds \frac{nv_c}{4} e^{-p_{z0}^2/(2m_0 kT)}.$$

Для плотности потока электронов с катода, т. е. для потока с единицы поверхности, при учете (21.12) получаем

$$j_z = \frac{nv_c}{4} e^{-A/(kT)}. \quad (21.13)$$

Выведенная ранее формула (21.11) для плотности потока электронов, не вылетающих из катода, есть частный случай формулы (21.13) при $A=0$.

Плотность потока электронов просто связана с плотностью электрического тока. Действительно, каждый электрон обладает зарядом $-e$, и поэтому, когда через единичную площадку в единицу времени проходит j электронов, то это означает, что ее пересекает заряд $-ej$, а следовательно, ток через единичную площадку (т. е. плотность тока) определяется соотношением

$$i = -ej.$$

Плотность тока следует считать вектором, который для электронов, обладающих отрицательным зарядом, направлен в сторону, обратную их движению, т. е. против направления плотности потока:

$$\mathbf{i} = -e \mathbf{j}. \quad (21.14)$$

Из (21.14) и (21.13) следует выражение для плотности тока термоэлектронной эмиссии

$$i_z = -\frac{env_c}{4} e^{-A/(kT)}. \quad (21.15)$$

Последнее уравнение, показывающее зависимость тока термоэлектронной эмиссии от свойств катода (n — концентрация электронов,

A — работа выхода) и температуры, до которой он нагрет, носит название формулы Ричардсона [v_c определяется формулой (21.10)]. В общих чертах она хорошо описывает явление термоэлектронной эмиссии, хотя, строго говоря, не вполне точна, так как недостаточно подробно учитывает физические свойства катодов. В случае металлов отступления в основном связаны с тем, что в них электроны подчиняются не максвелловскому распределению по импульсам, а другому, о котором говорится в гл. 10. Впрочем, отклонения, о которых только что упоминалось, носят второстепенный характер, так как основным является экспоненциальный множитель, описывающий быстрое изменение тока термоэлектронной эмиссии в функции от температуры.

При экспериментальной проверке формулы Ричардсона необходимо учитывать, что работа выхода зависит не только от свойств материала катода, но и от состояния его поверхности. Увеличение температуры может приводить к изменению работы выхода, и если такой эффект имеет место, то он затрудняет сравнение экспериментальных данных с формулой (21.15).

§ 22. Экспериментальная проверка распределения Максвелла

Экспериментальная проверка распределения Максвелла проводилась в целом ряде работ. Чаще всего ссылаются на опыт, поставленный Штерном (1920). Экспериментальная установка, использованная в этом опыте, схематически изображена на рис. 3.8 (вид сверху).

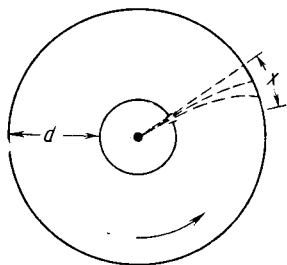


Рис. 3.8

Все устройство располагается в вакуумированном объеме. В центре помещена платиновая нить, покрытая слоем серебра. Нить нагревается током до температуры, при которой серебро начинает испаряться и которая в дальнейшем поддерживается строго постоянной. Часть испарившихся атомов пролетает сквозь щель, имеющуюся в первом цилиндре, окружающем нить, и устремляется ко второму цилиндру. Если цилиндры неподвижны, все атомы, прошедшие сквозь щель, оседают на втором охлаждаемом цилиндре, образуя четкое изображение щели. Однако в эксперименте оба цилиндра вращаются, и поэтому за то время, в течение которого атом серебра, прошедший сквозь щель, летит до внешнего цилиндра, последний успевает повернуться, так что атом оседает в некоторой точке x , находящейся не прямо против щели. Координата x зависит от времени полета, т. е. от скорости атома серебра. Если обозначить импульс атома p , расстояние от внутреннего цилиндра до внешнего d , массу атома m_0 , то время полета $\Delta t = dm_0/p$. За это время внешний цилиндр повернется на угол $\Delta\varphi$, причем $\Delta\varphi = \omega\Delta t$, где ω — угловая скорость вращения ци-

линдров. Координата x связана с углом поворота $\Delta\varphi$ и радиусом внешнего цилиндра R . Если она отсчитывается от точки, лежащей напротив щели, то $x = R\Delta\varphi$. Таким образом, атом серебра, обладающий импульсом p , попадет в точку с координатой x , где

$$x = R\Delta\varphi = R\omega\Delta t = R\omega dm_0/p. \quad (22.1)$$

Если испаряющиеся атомы подчиняются распределению Максвелла, то поток атомов, проходящих сквозь щель и обладающих импульсом в интервале от p до $p+dp$, определяется формулой

$$J = C \frac{p^2}{(2\pi m_0 kT)^{3/2}} e^{-p^2/(2m_0 kT)} dp, \quad (22.2)$$

которая вытекает из (21.8), если учесть цилиндрическую симметрию задачи; C — некоторая постоянная, зависящая от параметров установки (диаметра нити, размера щели, расстояния от нити до щели и т. п.). Используя (22.1) при переходе от значений импульса p к координате x , получим из (22.2) для скорости оседания атомов серебра в интервале dx следующее выражение:

$$\frac{dN}{dt} |J| = C \frac{1}{(2\pi m_0 kT)^{3/2}} \left(\frac{R\omega dm_0}{x} \right)^3 e^{-(R\omega dm_0/x)^2/(2kTm_0)} \frac{dx}{x}. \quad (22.3)$$

Формула (22.3) определяет распределение атомов, осевших на внешнем цилиндре, если ширина пропускающей щели Δ очень мала, а именно должно быть

$$\Delta^2 \ll \frac{(R\omega dm_0)^2}{2kTm_0} = \delta^2.$$

Действительно, параметр δ , имеющий размерность длины, характеризует форму кривой распределения, и, в частности, можно показать, что максимум этой кривой располагается при $x = \delta/4$. Если для оценки принять, что $R = 12$ см, $d = 8$ см, число оборотов в секунду 400, а температура порядка 1000 К, то окажется, что $\delta \approx 6,6$ мм.

Результаты опыта в пределах точности, которую он позволял получить, согласовывались с распределением (22.3), т. е. подтверждали распределение Максвелла. Опыт повторялся рядом исследователей в различных вариантах, принципиально близких к опыту Штерна, с использованием и других атомов, в частности висмута.

Примером другой области, в которой экспериментально устанавливается максвелловское распределение, являются зондовые измерения в плазме газового разряда. Плазма представляет собой газ, в котором некоторая часть атомов ионизована, так что наряду с нейтральными атомами (или молекулами) имеется определенное количество электронов и положительно заряженных ионов. В обычных условиях существования газоразрядной плазмы, когда протекает электрический ток, она является неравновесной систе-

мой. Однако часто условия таковы, что функции распределения электронов и ионов в плазме, не говоря уже о функции распределения нейтральных атомов, близки к максвелловским. Более подробно вопрос об отклонении функции распределения от равновесной рассмотрен в гл. 13.

Для изучения плазмы используют зонды — небольшие электроды, помещенные в исследуемую область. Зонды через прибор, измеряющий электрический ток, и регулируемый источник постоянного напряжения (рис. 3.9) подключены к электроду, потенциал которого условно принимается за ноль. Изменяя напряжение источника, снимают зависимость тока на зонд, регистрируемого токовым прибором, от напряжения источника U , т. е. от потенциала зонда относительно опорного электрода.

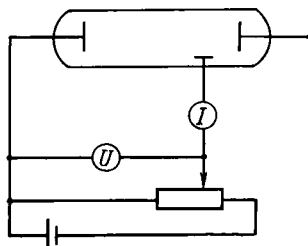


Рис. 3.9

Если зонд помещен в плазму и потенциал его отличается от потенциала плазмы в этой области, то за счет перераспределения электронов и ионов

вокруг зонда образуется облако пространственного заряда, экранирующего его от остальной плазмы. Пусть, например, зонд имеет отрицательный потенциал, тогда он отталкивает электроны и притягивает положительно заряженные ионы, так что вокруг него образуется облако положительного заряда. Вблизи зонда условия в плазме искажаются, но плазма остается невозмущенной там, где пространственного заряда нет. Ширина области пространственного заряда зависит от концентрации электронов и ионов и при небольших давлениях (менее 1 мм рт. ст.) обычно оказывается настолько малой, что электроны проходят эту область, не испытывая столкновений. В этих условиях ток на зонд тесно связан с потоком электронов и ионов, поступающих на внешнюю границу слоя объемного заряда. В случае плоского зонда, т. е. электрода в форме плоской площадки, внешняя граница слоя пространственного заряда приближенно тоже плоская и имеет примерно ту же площадь s , что и зонд.

Зондовая характеристика, т. е. зависимость силы тока на зонде от приложенного к нему потенциала, особенно проста при отрицательных потенциалах зонда относительно исследуемой области. В этом случае ионы притягиваются, а электроны отталкиваются, так что только те электроны попадают на зонд, кинетическая энергия которых достаточна для преодоления потенциального барьера:

$$A = -e(U - U_0), \quad (22.4)$$

где U — потенциал зонда, U_0 — равновесный потенциал плазмы. Сказанное означает, что ток электронов на зонд может быть подсчитан по формуле (21.15), в которой работа выхода положена равной значению, приведенному в (22.4):

$$J_s = is = se \frac{nv_{c.s}}{4} e^{e(U-U_0)/(kT_s)}.$$

Здесь n — плотность электронов в плазме, T_s — их температура, $v_{c.s}$ — средняя скорость электронов. Ионный ток не превышает тока ионов на внешнюю границу области объемного заряда, т. е.

$$I_n = es (nv_{c.n}/4). \quad (22.5)$$

Из последнего выражения видно, что при U , близких к U_0 , ионный ток меньше электронного, так как средняя скорость электронов $v_{c.s}$ много больше средней скорости ионов. Отношение этих скоростей при одинаковой температуре электронов и ионов равно корню квадратному из отношения их масс:

$$v_{c.s}/v_{c.n} = \sqrt{m_{0n}/m_{0s}}.$$

При атомной массе иона порядка 20—50 а.е.м. ионный ток в 50—60 раз меньше электронного.

Если полностью пренебречь ионным током, то ток на зонд

$$I \simeq I_s = \frac{sen}{4} \sqrt{\frac{8kT_s}{\pi m_{0s}}} e^{e(U-U_0)/(kT_s)}. \quad (22.6)$$

При обработке зондовых характеристик принято строить зависимость логарифма тока на зонд от его потенциала. Типичный вид экспериментально снятой зависимости представлен на рис. 3.10. Из (22.6) следует, что

$$\ln I = \frac{e}{kT_s} (U - U_0) + \ln \left(\frac{sen}{4} \sqrt{\frac{8kT_s}{\pi m_{0s}}} \right). \quad (22.7)$$

Таким образом, логарифм тока есть линейная функция потенциала и наклон прямой определяется температурой электронов (тангенс угла наклона равен e/kT_s). По мере увеличения потенциала зонда разность $U - U_0$ уменьшается (напомним, что $U < U_0$). Потенциальный барьер тоже уменьшается, и электрический ток на зонд растет. При достижении условия $U = U_0$ и дальнейшем увеличении потенциала рост электронного тока замедляется, так как все электроны, попадающие на внешнюю границу области объемного заряда, притягиваются к зонду. Рост тока продолжается лишь вследствие увеличения эффективной площади области пространственного заряда при росте U :

$$I_s = env_{cs} s_{эфф}/4. \quad (22.8)$$

На рис. 3.10 видно, каким образом по излому на зондовой характеристике можно найти потенциал плазмы U_0 . Если считать, что в точке излома для плоского зонда $s_{эфф}$ равна площади зонда s , то

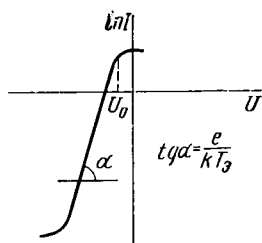


Рис. 3.10

по (22.8) можно найти концентрацию электронов. При очень больших отрицательных потенциалах электронный ток на зонд становится меньше ионного, т. е. ток на зонд меняет знак.

Из изложенного выше ясно, что наличие линейного участка на зависимости логарифма зондового тока от его потенциала свидетельствует о максвелловском распределении электронов по скоростям. Метод снятия зондовых характеристик является одним из распространенных способов исследования плазмы газового разряда. С помощью зондовых характеристик было показано, что в разряде могут реализовываться условия, при которых электроны распределены по закону Максвелла, но с температурой, отличной от температуры нейтральных атомов и ионов. Такая плазма получила название *неизотермической*. При обработке экспериментальных зондовых характеристик неизотермической плазмы температура T_e , определенная по наклону зондовой характеристики, оказывается выше, чем температура газа, измеренная другим способом.

Таким образом, *распределение Максвелла подтверждено экспериментально* (в опытах с молекулярными пучками) и *получило широкое применение в различных прикладных вопросах* (при обработке зондовых характеристик плазмы, расчете тока в некоторых полупроводниковых приборах и т. п.).

Задачи к главе 3

1. Предположим, что для поддержания непрерывной реакции термоядерного синтеза (соединения двух ядер тяжелого водорода в ядро гелия) не менее чем $\gamma = 0,1\%$ от всех ядер тяжелого водорода должны обладать энергией, превышающей $\mathcal{E}_0 = 10^4$ эВ. Какова температура водородной плазмы, при которой возможна самоподдерживающаяся реакция?

Решение. Если искомая температура T удовлетворяет неравенству $\mathcal{E}_0 \gg kT$, то вероятность того, что ядро дейтерия (тяжелого водорода) имеет энергию, большую $\mathcal{E}_0$, определяется формулой (19.11), т. е.

$$\frac{\gamma}{100} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{p_0}{\sqrt{2m_0 kT}} e^{-p_0^2/(2m_0 kT)} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{\mathcal{E}_0}{kT}} e^{-\mathcal{E}_0/(kT)}.$$

Логарифмируя, найдем

$$-\frac{\mathcal{E}_0}{kT} + \frac{1}{2} \ln\left(\frac{\mathcal{E}_0}{kT}\right) + \ln\left(\frac{2}{\sqrt{\pi}}\right) = \ln\left(\frac{\gamma}{100}\right),$$

т. е.

$$T = \frac{\mathcal{E}_0}{k \left[\frac{1}{2} \ln\left(\frac{\mathcal{E}_0}{kT}\right) + \ln\left(\frac{2}{\sqrt{\pi}}\right) - \ln\left(\frac{\gamma}{100}\right) \right]}.$$

Это уравнение можно решать последовательными приближениями, положив, например, в нулевом приближении $\frac{3}{2} kT_0 = \mathcal{E}_0$. В первом приближении

$$T_1 = \frac{\mathcal{E}_0}{k \left[\ln\left(\frac{2}{\sqrt{\pi}}\right) - \ln\left(\frac{\gamma}{100}\right) + \frac{1}{2} \ln\left(\frac{\mathcal{E}_0}{kT_0}\right) \right]},$$

во втором

$$T_2 = \frac{\mathcal{E}_0}{k \left[\ln \left(\frac{2}{\gamma \pi} \right) - \ln \left(\frac{\gamma}{100} \right) + \frac{1}{2} \ln \left(\frac{\mathcal{E}_0}{kT_1} \right) \right]}$$

и т. д. При $\gamma = 0,1\%$.

$$T_0 = 7,7 \cdot 10^7 \text{ К}, \quad T_1 = 1,1 \cdot 10^7 \text{ К}, \quad T_2 = 0,9 \cdot 10^7 \text{ К}.$$

Хотя температура T_0 не удовлетворяет исходному неравенству, но для T_2 оно справедливо, так что искомая температура равна $\sim T_2$.

2. Измерения функции распределения электронов в плазме газового разряда в водороде показали, что она максвелловская с температурой электронов $T = 20\,000 \text{ К}$. Какая доля электронов способна при этом ионизовывать нейтральные атомы водорода, энергия ионизации которых $\mathcal{E}_i = 13,5 \text{ эВ}$?

Решение. По формуле, использованной в предыдущей задаче,

$$\frac{\gamma}{100} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{\mathcal{E}_i}{kT}} e^{-\mathcal{E}_i/(kT)}.$$

Поскольку $\mathcal{E}_i/kT \approx 8$, то $\gamma \approx 0,1\%$.

3. При какой температуре катода следует ожидать заметного ($i \approx 1 \text{ мА/см}^2$) тока термоэлектронной эмиссии из вольфрамового ($A = 4,5 \text{ эВ}$) и оксидного ($A = 1,8 \text{ эВ}$) катодов? Концентрация электронов в металле $n \approx 10^{22} \div 10^{23} \text{ см}^{-3}$, а в полупроводнике $n \approx 10^{18} \div 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

Решение. Из формулы Ричардсона, которую для оценки можно применить как к полупроводникам, так и к металлам, после логарифмирования следует

$$-\frac{A}{kT} + \ln \left(\frac{en v_c}{4} \right) = \ln i, \quad \text{т. е.} \quad T \approx \frac{A}{k \ln \left(\frac{en v_c}{4i} \right)}.$$

Поскольку $v_c = \sqrt{8kT/(\pi m_e)}$ зависит от температуры, то это уравнение решаем последовательными приближениями:

$$T_0 = \frac{A}{k}, \quad T_1 = \frac{A}{k \ln \left(\frac{en}{4i} \sqrt{\frac{8A}{\pi m_e k}} \right)}.$$

Для вольфрама $T_1 \approx 1700 \text{ К} = 1400^\circ \text{ С}$. Для оксидного катода $T_1 \approx 1000 \text{ К} = 700^\circ \text{ С}$.

4. Найти скорость утечки атмосферы и оценить время, за которое атмосфера могла бы покинуть Землю. При решении задачи атмосферу Земли приближенно рассматривать как однородный слой с некоторой эффективной толщиной $H_{\text{эф}}$. В следующей главе показано, что для $H_{\text{эф}}$ справедливо такое выражение: $H_{\text{эф}} = kT/(m_0 g)$. При расчетах принять $T = 300 \text{ К}$, $g \approx 10 \text{ м/с}^2$ (ускорение свободного падения), $m_0 = 5 \cdot 10^{-28} \text{ кг}$ — масса молекулы азота (кислорода).

Решение. Поскольку молекула может покинуть Землю, когда ее скорость превышает вторую космическую $v_0 = 11 \text{ км/с}$, то плотность потока утечки по (21.13) равна

$$j = \frac{n v}{4} e^{-mv_0^2/(2kT)}.$$

$$\text{Так как } v = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_0}} = 4 \cdot 10^2 \text{ м/с, то } j = e^{-730} \cdot \frac{3 \cdot 10^{19} \cdot 4 \cdot 10^2}{4} = \\ = 3 \cdot 10^{-29} \text{ м}^{-2} \text{ с}^{-1}.$$

Полный поток равен

$$J = j4\pi R^2,$$

где R — радиус Земли. Поскольку $J = -\frac{dN}{dt}$, где $N = 4\pi R^2 H_{\text{эфф}} n$ — полное число молекул атмосферы, то

$$j = n \frac{v_c}{4} e^{-m_0 v_0^2 / (2kT)} = -H_{\text{эфф}} \frac{dn}{dt},$$

т. е.

$$\tau = \frac{4H_{\text{эфф}}}{v_c} e^{m_0 v_0^2 / (2kT)} = \frac{4kT}{m_0 g v_c} e^{m_0 v_0^2 / (2kT)}$$

имеет смысл времени, характеризующего продолжительность существования атмосферы. Действительно, предыдущее уравнение для концентрации можно записать в виде $\frac{dn}{dt} = -\frac{n}{\tau}$. Его решение имеет следующую форму: $n = C e^{-t/\tau}$.

Подстановка числовых значений дает

$$\tau = 10^{319} \text{ с.}$$

ГЛАВА 4

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ БОЛЬЦМАНА

§ 23. Неоднородность распределения частиц в пространстве при наличии потенциальных силовых полей

До сих пор рассматривалось поведение идеального газа, не подверженного воздействию внешних силовых полей. Не все полученные результаты оказываются верными в случае, когда такие поля присутствуют. Из опыта хорошо известно, что при действии внешних сил равномерное распределение частиц в пространстве может нарушаться. Это и не удивительно, так как, например, под действием силы тяжести молекулы стремятся опуститься на дно сосуда. Интенсивное тепловое движение препятствует оседанию, и молекулы распределяются так, что их концентрация постепенно уменьшается по мере увеличения высоты.

Задача этой главы состоит в том, чтобы выяснить закон распределения частиц в пространстве при наличии внешних силовых полей. Хотя в рассматриваемом случае можно было бы ожидать нарушения распределения Максвелла по импульсам, так как не выполняется условие изотропности пространства, использованное при его выводе, однако на самом деле распределение Максвелла остается в силе.

Вопрос о характере распределения молекул в пространстве удобно начать рассматривать с графиков зависимости потенциальной энергии молекулы от ее положения. Поскольку практически

удобно строить такой график только при изменении одной из координат, то предполагается, что две другие сохраняют в это время неизменное значение. Так, например, потенциальная энергия молекулы в поле силы тяготения вблизи поверхности Земли определяется уравнением

$$\varepsilon_{\text{п}} = m_0 g z,$$

где g — ускорение свободного падения, а z — высота. Соответствующий график (рис. 4.1) имеет вид прямой. Аналогичный график может быть построен и для любого другого поля, обладающего потенциальной энергией.

Если идеальный газ находится в замкнутом сосуде, из которого молекулы не могут выйти, то зависимость потенциальной энергии от координаты при отсутствии внешних сил представляется графиком, показанным на рис. 4.2. Точки $x = -a/2$ и $x = +a/2$ соответствуют стенкам сосуда. Внутри сосуда, т. е. при $(a/2) > x > (-a/2)$, потенциальная энергия молекул равна нулю, а вне сосуда, т. е. при $|x| > a/2$, — бесконечности, что соответствует бесконечно большой работе, которую нужно совершить, чтобы вынуть молекулу из сосуда через стенку. График типа рис. 4.2 носит название **потенциального ящика**.

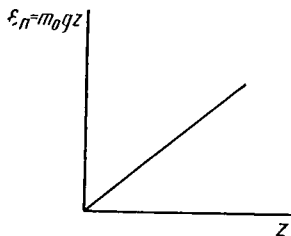


Рис. 4.1

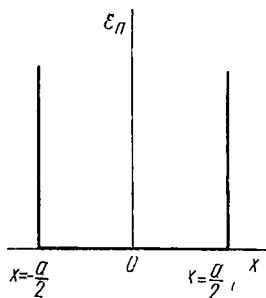


Рис. 4.2

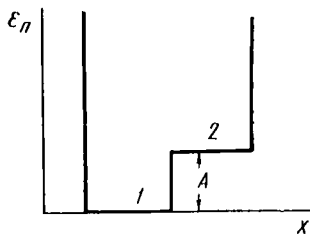


Рис. 4.3

Предположим теперь, что имеются два сосуда, разделенные стенкой с отверстием. В пределах отверстия мы допустим существование сил, которые препятствуют поступлению молекул из сосуда 1 в сосуд 2 и способствуют их обратному переходу. Если для преодоления этих сил и перевода молекулы из первого сосуда во второй необходимо совершить работу A , то величина потенциальной энергии в 2 выше, чем в 1, на величину $\Delta\varepsilon_{\text{п}} = A$. График потенциальной энергии имеет вид потенциального ящика со ступенчатым дном (рис. 4.3; предполагается, что ось x выбрана перпендикулярно стенке и проходит через отверстие).

В каждом из двух сосудов имеет место максвелловское распределение молекул по импульсам, соответствующее некоторой температуре и концентрации. Поскольку сосуды сообщаются, то через отверстие молекулы из первого сосуда могут проникать во второй и, наоборот, из второго в первый.

§ 24. Принцип детального равновесия

В рассмотренном в предыдущем параграфе примере равновесное состояние характеризуется тем, что уход молекул из одного из сообщающихся сосудов во второй компенсируется противоположным процессом их перехода из второго в первый. Другими словами, равновесие носит динамический характер, характер постоянного обмена молекулами.

По примеру, предложенному Я. И. Френкелем, такой обмен можно сравнить с положением, которое существует между двумя городами, например Москвой и Ленинградом, вследствие постоянных переездов ленинградцев в Москву и москвичей в Ленинград. Ясно, что о равновесии населения в этих двух городах можно говорить лишь в том случае, если среднее число переездов из Москвы в Ленинград уравнивается средним числом переездов из Ленинграда в Москву. Более того, условие следует детализировать. Вряд ли можно говорить о равновесии, если из Ленинграда выезжают только женщины, а из Москвы — только мужчины. Даже при равных встречных потоках мужчин и женщин условия все же нельзя признать равновесными, если из Москвы выезжают только молодые женщины, а из Ленинграда — пожилые. Следует потребовать, чтобы возрастной контингент в обоих потоках был в среднем одинаковым.

Таким образом мы приходим к принципу детального равновесия, который состоит в следующем. *В истинном равновесии каждому потоку можно сопоставить ему противоположный, так что равновесие имеет место не только в целом, но и детально по каждой паре противоположных процессов.*

В применении к рассматривавшимся выше сообщающимся сосудам принцип детального равновесия позволяет утверждать, что в равновесии число молекул со значением энергии из некоторого интервала $\epsilon\epsilon$, уходящих из первого сосуда во второй, в среднем равно числу молекул, поступающих обратно из второго сосуда в первый и после перехода обладающих энергией из того же интервала $\epsilon\epsilon$. Это положение позволяет решить вопрос о распределении частиц в пространстве при наличии внешних сил, опираясь на распределение Максвелла.

§ 25. Связь распределения Больцмана с распределением Максвелла

Пусть отверстие в стенке, разделяющей два сосуда, имеет площадь ds и ось x перпендикулярна стенке. Тогда по (21.8) число молекул из интервала импульсов $d\Omega$, поступающих из первого сосуда во второй в единицу времени, равно

$$ds dj_x = \frac{p_x n_1}{m_0 (2\pi m_0 k T_1)^{3/2}} e^{-p^2 / (2m_0 k T_1)} d\Omega ds, \quad (25.1)$$

где n_1 — концентрация молекул в первом сосуде, T_1 — их температура, а p_x — компонента импульса, перпендикулярная плоскости отверстия. Естественно, предполагается, что компонента импульса, во-первых, направлена из сосуда 1 в 2 и, во-вторых, достаточно велика, чтобы молекула могла преодолеть потенциальный барьер, который имеется на ее пути. Поскольку во время прохождения отверстия на молекулу действует сила, направленная в сторону отрицательных x , то компонента импульса p_x уменьшается, а компоненты p_y и p_z не меняются. Если обозначить значение x -компоненты импульса после прохождения отверстия p'_x , то по закону сохранения энергии должно быть

$$\frac{p_x^2}{2m_0} = \Delta \epsilon_n + \frac{(p'_x)^2}{2m_0}, \quad (25.2)$$

т. е. кинетическая энергия после перехода становится меньше, так как увеличивается потенциальная.

По принципу детального равновесия прямой поток должен компенсироваться обратным, для которого аналогично (25.1) можно написать

$$ds \, dj'_x = \frac{p'_x n_2}{m_0 (2\pi m_0 k T_2)^{3/2}} e^{-(p')^2 / (2m_0 k T_2)} d\Omega' ds. \quad (25.3)$$

Здесь n_2 и T_2 — концентрация и температура молекул во втором сосуде, а p' — их импульс, который выбирается в соответствии с уравнением (25.2), так что после перехода молекулы из одного сосуда в другой ее энергия сохраняет свое значение. Хотя направление элементарной плотности потока dj'_x противоположно dj_x (отрицательные x), но для переходов из 2 в 1 противоположно и направление нормали к площадке ds , так что поток, направленный в первый сосуд, все равно положителен.

Из равенства потоков вытекает, что

$$\begin{aligned} & \frac{n_1 p_x}{m_0 (2\pi m_0 k T_1)^{3/2}} e^{-\frac{p^2}{2m_0 k T_1}} dp_x dp_y dp_z = \\ & = \frac{n_2 p'_x}{m_0 (2\pi m_0 k T_2)^{3/2}} e^{-\frac{p'^2}{2m_0 k T_2}} dp'_x dp'_y dp'_z. \end{aligned} \quad (25.4)$$

При переходе значение компонент p_y и p_z не меняется, поэтому все молекулы, у которых y -компонента импульса лежала в интервале dp_y , после перехода окажутся в интервале dp'_y , который равен dp_y . То же самое справедливо для dp_z . Таким образом,

$$dp_y = dp'_y, \quad dp_z = dp'_z. \quad (25.5)$$

Учитывая (25.5), уравнение (25.4) можно переписать в виде

$$\frac{n_1}{(2\pi m_0 k T_1)^{3/2}} e^{-\frac{p^2}{2m_0 k T_1}} d\left(\frac{p_x^2}{2m_0}\right) = \frac{n_2}{(2\pi m_0 k T_2)^{3/2}} e^{-\frac{p'^2}{2m_0 k T_2}} d\left(\frac{p_x'^2}{2m_0}\right). \quad (25.6)$$

Из закона сохранения энергии (25.2) следует, что

$$d\left(\frac{p_x^2}{2m_0}\right) = d\left(\frac{p_x'^2}{2m_0}\right),$$

так как изменение потенциальной энергии $\Delta \varepsilon_{\text{п}}$ при переходе из одного сосуда в другой одно и то же для молекул с любым значением импульса. Это позволяет представить условие (25.6) в виде

$$\frac{n_1}{(2\pi m_0 k T_1)^{3/2}} e^{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m_0 k T_1}} = \frac{n_2}{(2\pi m_0 k T_2)^{3/2}} e^{-\frac{p_x'^2 + p_y'^2 + p_z'^2}{2m_0 k T_2}},$$

или, поскольку $p_y^2 = p_y'^2$, $p_z^2 = p_z'^2$, в форме

$$\frac{n_1}{(2\pi m_0 k T_1)^{3/2}} e^{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m_0 k T_1}} = \frac{n_2}{(2\pi m_0 k T_2)^{3/2}} e^{-\frac{p_x'^2 + p_y'^2 + p_z'^2}{2m_0 k T_2}}.$$

Подставив в правую часть последнего равенства величину кинетической энергии $p_x'^2/(2m_0)$ из соотношения (25.2), найдем

$$\frac{n_1}{(2\pi m_0 k T_1)^{3/2}} e^{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m_0 k T_1}} = \frac{n_2}{(2\pi m_0 k T_2)^{3/2}} e^{-\frac{\Delta \varepsilon_{\text{п}}}{k T_2}} e^{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m_0 k T_2}}. \quad (25.7)$$

Уравнение (25.7) должно быть справедливо не при одном определенном значении модуля импульса, а тождественно для любых. Но тогда ему можно удовлетворить лишь если температуры в первом сосуде (T_1) и во втором (T_2) равны, так как только в этом случае экспоненциальные множители с p^2 сокращаются. После сокращения имеем

$$n_1 = n_2 e^{-\Delta \varepsilon_{\text{п}}/(kT)}, \quad (25.8)$$

где $T = T_1 = T_2$ — общая для обоих сосудов температура.

Распределение (25.8), связывающее концентрации молекул в двух сосудах, называется **б о л ь ц м а н о в с к и м**. Оно справедливо для случая любых потенциальных силовых полей, а не только для того частного примера, который рассматривался при его выводе. Чтобы показать это, можно провести следующее рассуждение. Пусть при перемещении частицы вдоль некоторого направления, например оси x , потенциальная энергия меняется сложным обра-

зом (рис. 4.4). Плавный ход изменения потенциальной энергии $\varepsilon_n(x)$ можно с любой степенью точности аппроксимировать ступенчатой линией, показанной на рис. 4.4 пунктиром, если сделать величину ступенек достаточно малой. Рассмотрим ступеньки с номерами 1, 2, 3, соответствующие положениям частицы x_1, x_2, x_3 . Любые две соседние ступеньки укладываются в приведенную выше модель, и поэтому можно утверждать, что температура газа в пределах любой из них одна и та же, а концентрации n_1, n_2, n_3 связаны соотношениями

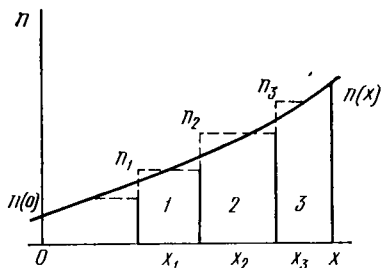


Рис. 4.4

$$n_2 = n_1 e^{-\Delta\varepsilon_{n21}/(kT)}, \quad n_3 = n_2 e^{-\Delta\varepsilon_{n32}/(kT)}, \quad (25.9)$$

где

$$\Delta\varepsilon_{n21} = \varepsilon_n(x_2) - \varepsilon_n(x_1) \quad \text{и} \quad \Delta\varepsilon_{n32} = \varepsilon_n(x_3) - \varepsilon_n(x_2) \quad (25.10)$$

— разности потенциальных энергий при переходе от одной ступеньки к другой. Во второе из равенств (25.9) подставим значение n_2 , которое следует из первого, тогда

$$n_3 = n_1 e^{-\Delta\varepsilon_{n21}/(kT)} e^{-\Delta\varepsilon_{n32}/(kT)} = p_1 e^{(-\Delta\varepsilon_{n21} + \Delta\varepsilon_{n32})/(kT)}.$$

Но по (25.10)

$$\Delta\varepsilon_{n21} + \Delta\varepsilon_{n32} = \varepsilon_n(x_2) - \varepsilon_n(x_1) + \varepsilon_n(x_3) - \varepsilon_n(x_2) = \varepsilon_n(x_3) - \varepsilon_n(x_1),$$

так что

$$n_3 = n_1 e^{-(\varepsilon_n(x_3) - \varepsilon_n(x_1))/(kT)}. \quad (25.11)$$

Таким образом, для ступенек, не находящихся в непосредственном соседстве и не обменивающихся частицами друг с другом, оказывается также справедливым распределение Больцмана. Рассматривая большее число ступенек, можно показать, что имеют место соотношения типа (25.11) для любых двух из них; так, например,

$$n_5 = n_1 e^{-(\varepsilon_n(x_5) - \varepsilon_n(x_1))/(kT)} \quad \text{и т. д.}$$

Если взять ступеньку, которой соответствует координата $x=0$, и ступеньку с координатой x , то, обозначая концентрации на этих ступеньках соответственно $n(0)$ и $n(x)$, получим

$$n(x) = n(0) e^{-(\varepsilon_n(x) - \varepsilon_n(0))/(kT)}. \quad (25.12)$$

Если, наконец, не связывать себя перемещениями только вдоль оси x , а считать, что рассматриваются две произвольные точки в пространстве с радиус-векторами $\mathbf{r}=\mathbf{r}_1$ и $\mathbf{r}=\mathbf{r}_2$, то распределение Больцмана можно записать в следующем общем виде:

$$n(\mathbf{r}_2) = n(\mathbf{r}_1) e^{-(\varepsilon_n(\mathbf{r}_2) - \varepsilon_n(\mathbf{r}_1))/(kT)}. \quad (25.13)$$

Таким образом, из принципа детального равновесия и распределения Максвелла для импульсов следует, что при наличии потенциальных силовых полей для равновесия необходимо, чтобы температура частиц всюду была одинакова, а концентрация изменялась в соответствии с соотношением (25.13), носящим название распределения Больцмана.

§ 26. Барометрическая формула и экспериментальное определение постоянной Больцмана

С помощью распределения Больцмана легко получить барометрическую формулу, описывающую изменение плотности атмосферы с высотой. Если предположить, что атмосфера находится в равновесии и, в частности, что ее температура постоянна (на самом деле это предположение выполняется лишь приближенно), то изменение концентрации с высотой определяется формулой (25.13). Пусть высота над уровнем моря обозначена через z , тогда потенциальная энергия молекулы, обладающей массой m_0 , в поле тяготения Земли равна

$$\varepsilon_n(z) = m_0 g z.$$

Обозначив концентрацию при $z=0$ через n_0 , для концентрации на высоте z можем написать

$$n(z) = n(0) e^{-m_0 g z / (kT)}. \quad (26.1)$$

Это соотношение является одним из возможных видов барометрической формулы.

Поскольку при постоянной температуре давление газа пропорционально его концентрации, то (26.1) эквивалентно следующей форме барометрического уравнения:

$$p(z) = p_0 e^{-m_0 g z / (kT)}, \quad (26.2)$$

где $p(z)$ — давление на высоте z , $p_0 = 1$ атм — давление на уровне моря.

Иногда формулы (26.1) и (26.2) удобно записывать несколько иначе, выражая постоянную Больцмана через газовую постоянную R и постоянную Авогадро N_A $k = R/N_A$, и используя то, что $m_0 N_A = \mu$, где μ — молярная масса. Таким путем получаем:

$$n(z) = n(0) e^{-\mu g z / (RT)}, \quad (26.3)$$

$$p(z) = p_0 e^{-\mu g z / (RT)}. \quad (26.4)$$

Формулы (26.3) и (26.4) удобнее тем, что в них вместо массы молекулы входит молярная масса. Отметим, что поскольку атмосфера представляет собой в основном смесь двух газов — азота N_2 и кислорода O_2 , то написанные выше формулы должны были бы применяться к концентрации и парциальному давлению кислорода и азота отдельно. Поскольку массы молекул N_2 и O_2 и их молярные

массы ($\mu_{\text{H}_2} = 0,028$ кг/моль, $\mu_{\text{O}_2} = 0,032$ кг/моль) близки, то часто пренебрегают этой разницей и пользуются молярной массой воздуха ($\mu = 0,029$ кг/моль). В действительности по закону Больцмана процентный состав атмосферы должен меняться с высотой в сторону обеднения ее кислородом и обогащения более легким азотом.

Уравнение (26.1) можно записать в виде

$$n(z) = n(0) e^{-z/H_{\text{эфф}}}, \quad (26.5)$$

где $H_{\text{эфф}}$ — эффективная высота:

$$H_{\text{эфф}} = \frac{kT}{m_0 g} = \frac{RT}{\mu g}, \quad (26.6)$$

имеющая смысл такого расстояния от поверхности моря, на котором концентрация молекул, а следовательно, и давление уменьшаются в e раз.

При постоянной плотности атмосферы, равной ее плотности на уровне моря, высота атмосферы оказалась бы равной $H_{\text{эфф}}$. Действительно, когда справедлива барометрическая формула, число молекул, находящихся над единицей поверхности Земли на высоте z в слое толщины dz , равно

$$dN = n(z) dz = n(0) e^{-z/H_{\text{эфф}}} dz.$$

Полное число молекул над единицей поверхности определится суммированием по всем слоям от примыкающего к уровню моря и до удаленного в бесконечность, т. е.

$$N = \int dN = \int_0^{\infty} n(z) dz = n(0) \int_0^{\infty} e^{-z/H_{\text{эфф}}} dz = n(0) H_{\text{эфф}}.$$

Если бы атмосфера была однородной, то ее высота получалась бы делением N на $n(0)$, т. е. оказалась бы равной $H_{\text{эфф}}$.

Как уже упоминалось выше, барометрическая формула лишь приближенно описывает изменение давления с высотой, так как в действительности атмосфера не находится в равновесном состоянии. Все же эта формула очень важна, так как позволяет провести ряд полезных оценок и служит основой для других более точных соотношений, применяемых при определении высоты по давлению атмосферы.

Перрен предложил использовать барометрическую формулу для экспериментального определения числового значения постоянной Больцмана. Поскольку постоянная Больцмана связана с молярной газовой постоянной, известной из опытов с разреженными газами, и постоянной Авогадро, то из опыта Перрена получается и значение постоянной Авогадро.

Идея этого замечательного опыта очень проста. Распределение Больцмана, а следовательно, и барометрическая формула справедлива для любых частиц, находящихся в тепловом равновесии с окружающей средой. Если выбрать частицы, обладающие большой

по сравнению с молекулами массой, то по формуле (26.6) эффективная высота, обратно пропорциональная массе частиц, окажется малой. Это дает большие преимущества при проведении опыта. Во-первых, легче измерить изменение концентрации, если изменение происходит на относительно небольших расстояниях, а не так, как в атмосфере, где $H_{\text{эф}} \approx 9$ км. Во-вторых, легче обеспечить равновесные условия, в частности постоянство температуры, так как они должны иметь место в относительно небольшой области пространства. В опыте Перрена в сосуд с жидкостью насыпался порошок очень мелких частиц. Частицы можно рассматривать как крупные молекулы, которые под действием силы тяжести распределяются по высоте неоднородно в соответствии с барометрической формулой. С помощью микроскопа подсчитывается число частиц, находящихся в поле зрения вблизи дна сосуда, а затем на некоторой высоте от дна. При этом используется то свойство микроскопа, что в поле зрения видны лишь частицы, расположенные в узкой зоне вблизи фокальной плоскости. Отношение полученных чисел по барометрической формуле равно

$$n(z)/n(0) = e^{-m'gz/(kT)},$$

где $m'g$ — вес частицы в жидкости, т. е. вес за вычетом выталкивающей силы Архимеда. Из написанной формулы следует

$$k = \frac{m'gz}{T} \ln \left[\frac{n(0)}{n(z)} \right].$$

Если известны размеры частиц (радиус r) и плотность ρ вещества, из которого они состоят, а также плотность ρ_0 жидкости, то

$$m'g = 4/3\pi r^3(\rho - \rho_0)g.$$

Зная температуру T жидкости, по экспериментально найденному значению отношения $n(0)/n(z)$ для выбранной высоты z определяют k .

Из опыта Перрена для постоянной Больцмана получено значение $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К, откуда для постоянной Авогадро следует $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$.

§ 27. Контактная разность потенциалов

В качестве другого примера использования распределения Больцмана возьмем теорию контактной разности потенциалов. В простейшем варианте классической (не квантовой) теории проводников последние рассматриваются как своеобразные сосуды, содержащие газ электронов. Более точно их следовало бы принимать за положительно заряженную ионную решетку, между узлами которой перемещаются электроны, взаимодействующие между собой и с ионами решетки. В целом кристалл, состоящий из положительно заряженной решетки и электронов, нейтрален. Классическая теория применима, например, к полупроводникам с не слишком высокой концентрацией подвижных носителей заряда.

Для того чтобы вывести электрон из проводника наружу, нужно затратить некоторую работу A , называемую работой выхода (точнее, внешней работой выхода или электронным сродством). Расчет работы выхода представляет собой сложную задачу, решаемую методами квантовой механики. Примем, как это уже делалось при рассмотрении явления термоэлектронной эмиссии, что для данного конкретного проводника величина A известна из опыта.

Наличие работы выхода означает, что с энергетической точки зрения проводник в простейшей модели представляет собой потенциальный ящик. На рис. 4.5 по оси ординат отложена энергия

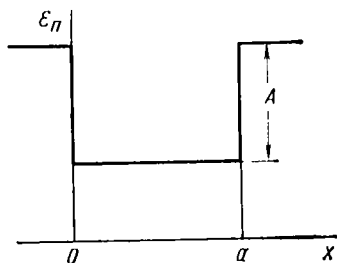


Рис. 4.5

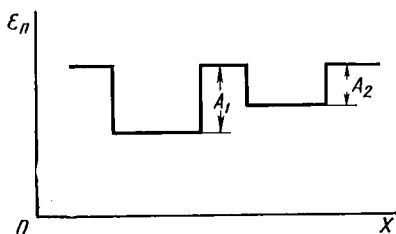


Рис. 4.6

электрона, а по оси абсцисс — его координата x . Если проводник простирается от точки с координатой $x=0$ до точки с координатой $x=a$, то потенциальная энергия электрона при этих значениях x имеет одно значение, а для всех остальных x больше на величину работы выхода A .

Предположим теперь, что имеются два проводника 1 и 2. Концентрацию электронов в одном из них и его работу выхода обозначим n_1 и A_1 , а соответствующие величины для другого — n_2 и A_2 . Если эти проводники находятся на столь большом расстоянии друг от друга, что можно пренебречь обменом электронами между ними, то энергетическая диаграмма выглядит так, как показано на рис. 4.6. Действительно, потенциальная энергия электрона, вышедшего из проводника и находящегося вне его, имеет одно и то же значение независимо от того, из какого проводника электрон вышел. В связи с этим верхний край потенциального ящика, соответствующий уровню потенциальной энергии вне проводника или уровню вакуума, одинаков для них обоих. Глубина же потенциального ящика зависит от работы выхода, и в случае, если $A_1 > A_2$, потенциальный ящик, соответствующий первому проводнику, оказывается глубже, следовательно, его дно располагается ниже (рис. 4.6).

Другое положение имеет место, если проводники сведены настолько близко, что необходимо учитывать обмен электронами. Такой обмен принципиально существует хотя бы из-за эффекта термоэлектронной эмиссии, по которому из обоих проводников

идет электронный ток. Какова же энергетическая диаграмма в этом случае?

Когда расстояние между проводниками много меньше, чем размеры самих образцов, можно считать, что они имеют бесконечные размеры вдоль поверхности контакта, т. е. вдоль осей y и z , и рассматривать зависимость энергии только от координаты x , нормальной к поверхности контакта. Предположим для определенности, что концентрация электронов в первом проводнике (n_1) меньше, чем во втором (n_2). Поскольку работа выхода из первого провод-

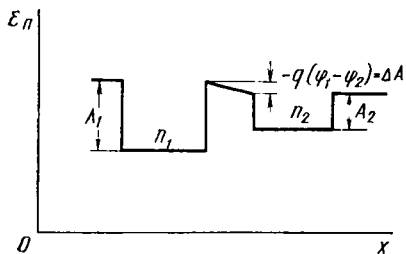


Рис. 4.7

ника выше, а концентрация электронов здесь меньше, то естественно, что ток термоэлектронной эмиссии из него меньше. Это непосредственно следует из формулы (21.15), примененной к плотности тока вдоль оси x в первом и втором проводниках, если учесть, что их температура одинакова, а следовательно одинаковы и средние скорости электронов v_c . Поток электронов из второго проводника в первый превышает

обратный поток, и поэтому первый проводник начинает заряжаться отрицательно, а второй — положительно. Между проводниками возникает разность потенциалов, которая носит название контактной. Потенциальная энергия электрона в отрицательно заряженном проводнике выше, чем в незаряженном, и поэтому в процессе зарядки первый потенциальный ящик на энергетической диаграмме поднимается вверх, а второй опускается вниз. В равновесном состоянии энергетическая диаграмма приобретает вид, показанный на рис. 4.7. На этой диаграмме края потенциальных ящиков находятся на разных уровнях. Разница в положении определяется дополнительной работой, которую нужно совершить против появившейся разности потенциалов при перемещении электрона из второго проводника в первый. Если обозначить электрический потенциал первого проводника φ_1 , а второго — φ_2 , то, поскольку заряд электрона равен $-e$, дополнительная работа

$$\Delta A = -e(\varphi_1 - \varphi_2). \quad (27.1)$$

Применяя закон распределения Больцмана к диаграмме рис. 4.7, можно выразить контактную разность потенциалов $\varphi_1 - \varphi_2$ через работу выхода и концентрации электронов обоих проводников. При этом следует учесть, что частичный переход электронов из второго проводника в первый практически не меняет концентрацию, так как число перешедших электронов очень мало по сравнению с общим числом электронов в каждом из проводников. Кроме того, электрическое поле контактной разности потенциалов сосредоточено в очень узкой области вблизи контакта. В этой области, которая здесь не рассматривается, происходит изменение потен-

диаля и концентрации электронов от значений, соответствующих одному проводнику, до значений, соответствующих другому.

В глубине второго проводника концентрация, как и до приведения в контакт, равна n_2 , а в глубине первого — n_1 . Из диаграммы видно, что разность потенциальных энергий электрона в первом и втором проводнике равна

$$\Delta\varepsilon_n = A_2 + \Delta A - A_1.$$

По закону Больцмана,

$$n_1/n_2 = e^{-\Delta\varepsilon_n/(kT)} = e^{-(A_2 - A_1 + \Delta A)/(kT)}. \quad (27.2)$$

Логарифмируя равенство (27.2) и подставляя значение ΔA из (27.1), найдем

$$\ln\left(\frac{n_1}{n_2}\right) = -\frac{A_2 - A_1 - e(\varphi_1 - \varphi_2)}{kT}.$$

Отсюда для контактной разности потенциалов получаем

$$\varphi_1 - \varphi_2 = \frac{kT}{e} \ln\left(\frac{n_1}{n_2}\right) - \frac{A_1 - A_2}{e}. \quad (27.3)$$

Таким образом, из классической теории следует, что *между двумя проводниками устанавливается контактная разность потенциалов, значение которой по закону Больцмана определяется формулой (27.3), т. е. зависит от работы выхода и концентрации электронов в обоих проводниках.*

При равновесной контактной разности потенциалов ток термоэлектронной эмиссии из одного проводника в другой равен по величине обратному току. В этом легко убедиться прямыми вычислениями, если использовать равенство (27.3). Действительно, плотность тока из первого проводника во второй по (21.15) равна

$$i_{12} = \frac{en_1 v_c}{4} e^{-A_1/(kT)}, \quad (27.4)$$

так как хотя контактная разность потенциалов помогает переходу электронов, но это имеет место лишь по отношению к электронам, попавшим в контактное поле, т. е. уже вышедшим из первого проводника. Плотность обратного тока определяется выражением

$$i_{21} = \frac{en_2 v_c}{4} e^{-(A_2 + \Delta A)/(kT)}, \quad (27.5)$$

так как электронам необходимо преодолеть не только барьер A_2 , но и дополнительный электрический барьер ΔA . Если в (27.4) подставить n_1 из уравнения (27.2), то получим

$$i_{12} = \frac{e v_c n_2}{4} e^{-(A_2 - A_1 + \Delta A)/(kT)} e^{-A_1/(kT)} = \frac{e v_c n_2}{4} e^{-(A_2 + \Delta A)/(kT)},$$

т. е. оказывается, что $i_{12} = i_{21}$, как это и должно быть.

Каково же значение контактной разности потенциалов? Работа выхода имеет значения, лежащие в пределах 0,5—4 эВ, а концентрация электронов может меняться очень сильно. Так, например, в очень чистом кремнии при комнатной температуре концентрация электронов имеет значение, близкое к 10^{10} см⁻³. С другой стороны, используется и кремний с высокой концентрацией электронов, лежащей в диапазоне 10^{19} — 10^{20} см⁻³.

Пусть в контакт приведены два полупроводника разной химической природы, но с примерно равной концентрацией электронов,

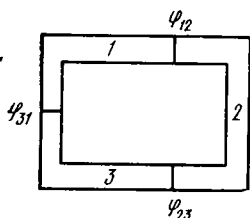


Рис. 4.8

тогда, рассчитывая контактную разность потенциалов по формуле (27.3), легко убедиться, что основную роль играет второй член. Поскольку работа выхода имеет значение порядка нескольких электронвольт, то такую величину обычно имеет и разность работ выхода. После деления на заряд электрона находим, что вклад второго слагаемого в контактную разность потенциалов оказывается величиной порядка одного или нескольких вольт. В первом слагаемом при комнатной температуре ($T=300$ К) $kT=25 \cdot 10^{-3}$ эВ, а следовательно, $kT/e=25$ мВ. Если концентрация в контактирующих полупроводниках отличается не более чем на один-два порядка, то значение множителя $\ln(n_1/n_2)$ не превышает 2,3—4,6. Таким образом, первое слагаемое порядка 100 мВ, т. е. на порядок меньше, чем второе.

Совсем другое положение имеет место при контакте двух кусков полупроводника одной и той же химической природы, но обладающих сильно отличающейся концентрацией электронов, например двух образцов кремния с концентрацией электронов 10^{10} и 10^{18} см⁻³. Работа выхода из обоих образцов одинакова, и поэтому второе слагаемое обращается в ноль. Отношение концентрации электронов велико (10^8), и поэтому логарифмический множитель не мал:

$$\ln(n_2/n_1) = \ln(10^8) = 8 \ln 10 \simeq 8 \cdot 2,3 \simeq 18.$$

Умножая на $kT/e=25$ мВ, получим контактную разность потенциалов, равную 0,45 В.

С помощью формулы (27.3) просто получается закон Вольта, утверждающий, что *в замкнутой цепи, состоящей из некоторого количества разнородных полупроводников, сумма контактных разностей потенциалов равна нулю*. На рис. 4.8 изображена цепь, состоящая из трех различных проводников, включенных последовательно. Для удобства дальнейших рассуждений установим направление обхода контура, например по часовой стрелке. Пусть φ_{12} обозначает контактную разность потенциалов на границе первого и второго проводников, φ_{23} — на границе второго и третьего и φ_{31} — на границе третьего и первого. По (27.3) можно написать:

$$\begin{aligned}\varphi_{12} &= \frac{kT}{e} \ln \left(\frac{n_1}{n_2} \right) - \frac{A_1 - A_2}{e}, & \varphi_{23} &= \frac{kT}{e} \ln \left(\frac{n_2}{n_3} \right) - \frac{A_2 - A_3}{e}, \\ \varphi_{31} &= \frac{kT}{e} \ln \left(\frac{n_3}{n_1} \right) - \frac{A_3 - A_1}{e}.\end{aligned}\quad (27.6)$$

Сумму контактных разностей потенциалов в замкнутой цепи получаем сложением написанных уравнений:

$$\begin{aligned}\varphi_{12} + \varphi_{23} + \varphi_{31} &= \frac{kT}{e} \left[\ln \left(\frac{n_1}{n_2} \right) + \ln \left(\frac{n_2}{n_3} \right) + \ln \left(\frac{n_3}{n_1} \right) \right] - \\ &- \frac{1}{e} (A_1 - A_2 + A_2 - A_3 + A_3 - A_1).\end{aligned}$$

Видно, что член, содержащий работы выхода, обращается в ноль. Если цепь находится в равновесии, так что температура всех проводников одинакова, то обращается в ноль и сумма остальных слагаемых:

$$\ln \left(\frac{n_1}{n_2} \right) + \ln \left(\frac{n_2}{n_3} \right) + \ln \left(\frac{n_3}{n_1} \right) = \ln \left(\frac{n_1 n_2 n_3}{n_2 n_3 n_1} \right) = \ln 1 = 0.$$

Таким образом, сумма контактных разностей потенциалов действительно равна нулю и очевидно, что это справедливо для цепи, состоящей из любого числа разнородных проводников.

§ 28. Метод самосогласованного поля

В некоторых задачах применение формулы Больцмана затруднено тем, что потенциальная энергия, определяющая распределение частиц в пространстве, зависит от их положения. Типичным примером такого случая является распределение заряженных частиц (электронов и ионов) в газовом разряде. То же самое относится к распределению электронов в приконтактной области двух проводников, где, как было выяснено в предыдущем параграфе, контактная разность потенциалов зависит от концентрации электронов. Подобное затруднение возникает тогда, когда, строго говоря, пытаются выйти за рамки применимости закона распределения Больцмана и помимо влияния внешних силовых полей, для которых распределение было выведено, учитывают поля, создаваемые самими частицами, т. е. фактически учитывают силы взаимодействия между ними. Метод учета сил взаимодействия с помощью распределения Больцмана, который излагается в настоящем параграфе, носит название метода самосогласованного поля и чаще всего применяется к заряженным частицам, поскольку для них лучше всего выполняются условия, при которых он справедлив.

Чтобы более наглядно пояснить суть метода самосогласованного поля, целесообразно обратиться к конкретной задаче. В полу-

чивших распространение МОП-транзисторах один из электродов, называемый затвором, устроен следующим образом. На полупроводник Π (рис. 4.9) наносится тонкий слой окисной пленки O , являющейся хорошим изолятором, а на нее напыляется металлический электрод M . Потенциал затвора относительно полупроводника можно менять с помощью внешнего источника, причем из-за наличия окисной пленки ток через систему практически не идет. Пусть, например, мы имеем дело с полупроводником, в котором концентрация свободных электронов равна n_1 (так называемый полупроводник n -типа). Заряд электронов в нем скомпенсирован

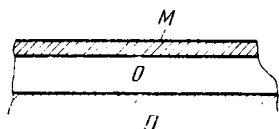


Рис. 4.9

положительным зарядом, связанным с кристаллической решеткой и распределенным равномерно. Если для упрощения задачи не касаться сложных явлений, которые могут иметь место на границе полупроводника с окислом и которые обусловлены структурой этой границы, то следует считать, что концентрация элект

тронов на границе окисел — полупроводник такая же, какая была бы на границе металл — полупроводник при отсутствии окисной пленки.

Предположим, что работа выхода из металла меньше, а концентрация электронов в нем выше, чем в полупроводнике, тогда при отсутствии внешнего напряжения слой полупроводника, прилежащий к контакту, обогащается электронами и заряжается отрицательно, а соответствующий приконтактный слой металла — положительно. Следует при этом иметь в виду, что изменение концентрации электронов в приконтактной области происходит путем обмена через внешнюю цепь, а не через слой окисла.

Из-за большой концентрации электронов в металле перераспределение заряда в нем мало сказывается на величине концентрации, поэтому в полупроводнике на границе с окисной пленкой ее можно считать равной концентрации электронов в металле n_2 .

Таким образом, в полупроводнике имеется слой объемного заряда и концентрация электронов в нем плавно изменяется от той, которая устанавливается на границе, до концентрации, имеющей место в глубине полупроводника. За счет заряда этого слоя образуется разность потенциалов, препятствующая дальнейшему перераспределению электронов. Если между затвором и полупроводником приложено еще и внешнее напряжение U , то слой объемного заряда создает такую разность потенциалов, которая достаточна для компенсации суммы $\varphi_k + U$ — контактной разности потенциалов и приложенного внешнего напряжения. Очень существенна полярность приложенного напряжения, так как в данном примере при плюсе на металле и минусе на полупроводнике она складывается с контактной разностью потенциалов, а при обратной полярности — вычитается.

Перейдем теперь к выяснению ширины области пространственного заряда и распределения электронов в ней. Поскольку тока

через систему нет, то распределение электронов равновесное, т. е. определяется формулой Больцмана

$$n = n_1 e^{e\varphi/(kT)}, \quad (28.1)$$

где n_1 — концентрация в глубине полупроводника, причем потенциал этой области принят за ноль. Как уже отмечалось, написанная формула не дает решения задачи, поскольку потенциал остается неизвестной функцией координат. Для его определения необходимо привлечь законы электростатики (предполагается, что приложенное напряжение постоянно или меняется достаточно медленно). В электростатике выводится уравнение, связывающее потенциал с объемной плотностью заряда ρ . Это уравнение, которое носит название уравнения Пуассона, имеет вид

$$\nabla^2 \varphi = -\frac{\rho}{\epsilon \epsilon_0}, \quad (28.2)$$

где ϵ — диэлектрическая проницаемость полупроводника, ϵ_0 — электрическая постоянная, а символ $\nabla^2 \varphi$ обозначает

$$\nabla^2 \varphi = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2}. \quad (28.3)$$

Плотность заряда ρ связана с концентрацией электронов n и положительным зарядом решетки соотношением

$$\rho = -en + en_1, \quad (28.4)$$

так как $-en$ — это отрицательный заряд электронов, приходящийся на единицу объема, а en_1 — соответствующий положительный заряд кристаллической решетки. Величина n_1 — постоянная, так как заряд решетки распределен в ней однородно и не перераспределяется под действием внешнего поля.

В (28.4) можно подставить концентрацию из (28.1), тогда получим

$$\rho = -en_1 (e^{e\varphi/(kT)} - 1). \quad (28.5)$$

С помощью последнего выражения уравнение Пуассона представляется в форме

$$\nabla^2 \varphi = -\frac{en_1}{\epsilon \epsilon_0} (e^{e\varphi/(kT)} - 1). \quad (28.6)$$

Таким образом, если потенциал электрического поля зависит от электрических зарядов, распределение которых определяется создаваемым ими полем, то для нахождения потенциала необходимо решить уравнение самосогласованного поля типа (28.6), а затем с помощью найденного потенциала по закону Больцмана найти концентрацию подвижных заряженных частиц (электронов).

В уравнение (28.6) не входит внешнее поле, однако решение существенно от него зависит. Дело в том, что для однозначного определения решения в некоторой области пространства необходимо, чтобы были известны значения потенциала или напряженности

электрического поля на границе этой области, т. е. заданы так называемые граничные условия. Если в рассматриваемом примере с помощью внешнего источника э. д. с. между затвором и полупроводником установлена разность потенциалов U , то граничные условия можно взять в следующем виде. В невозмущенной (т. е. достаточно далеко отстоящей от затвора) части полупроводника потенциал равен нулю, а в части полупроводника, примыкающей к окисному слою, потенциал практически совпадает с суммой $\varphi_k + U$ (предполагается, что окисный слой достаточно тонок и разностью потенциалов на нем можно пренебречь).

Уравнение самосогласованного поля нелинейно (искомая величина входит в аргумент экспоненциальной функции), и поэтому его решение представляет известные трудности, которые преодолеваются, как правило, применением вычислительных машин. Существует, однако, ряд случаев, в которых уравнение достаточно просто решается приближенно. Одним из них является тот, в котором потенциал φ мал по сравнению с величиной kT/e . При комнатной температуре сформулированное условие выполняется, если сумма $\varphi_k + U < 25$ мВ. В этом случае, пользуясь малостью аргумента, целесообразно разложить экспоненциальную функцию в ряд и отставить первые два члена ряда, т. е. записать

$$e^{e\varphi/(kT)} \simeq 1 + \frac{e\varphi}{kT}.$$

Уравнение (28.6) становится в этом приближении линейным:

$$\nabla^2 \varphi = \frac{e^2 n_1}{\epsilon \epsilon_0 kT} \varphi, \quad (28.7)$$

а поэтому может быть решено известными из математики методами.

Для выяснения некоторых характерных черт явления, описываемого уравнением (28.7), рассмотрим более детально случай, когда задача сводится к одномерной, т. е. когда затвор и полупроводник имеют бесконечную плоскую поверхность. Распределение потенциала зависит лишь от одной координаты x , перпендикулярной плоскости контакта. Уравнение (28.7) записывается в виде

$$\frac{d^2 \varphi}{dx^2} = \frac{e^2 n_1}{\epsilon \epsilon_0 kT} \varphi, \quad (28.8)$$

так как производные по y и z обращаются в ноль.

Для дальнейшего удобно ввести обозначение

$$\delta = \sqrt{\epsilon \epsilon_0 kT / (e^2 n_1)}, \quad (28.9)$$

где параметр δ имеет размерность длины и носит название длины Дебая. Используя длину Дебая, уравнение (28.8) записываем в виде

$$\frac{d^2 \varphi}{dx^2} = \frac{\varphi}{\delta^2}. \quad (28.10)$$

Общее решение имеет вид

$$\varphi = C_1 e^{-x/\lambda} + C_2 e^{x/\lambda}, \quad (28.11)$$

где C_1 и C_2 — постоянные числа, значения которых определяются с помощью граничных условий.

На достаточно большом удалении от затвора ($x \rightarrow \infty$) полупроводник не возмущен и потенциал равен нулю. Поскольку при $x \rightarrow \infty$ первое слагаемое в (28.11) стремится к нулю, а второе — к бесконечности, то необходимо положить (координата контакта $x=0$)

$$C_1 = (U + \varphi_k), \quad C_2 = 0.$$

Таким образом, решение уравнения (28.11), удовлетворяющее граничным условиям, имеет вид

$$\varphi = (U + \varphi_k) e^{-x/\lambda}. \quad (28.12)$$

Характерно, что потенциал экспоненциально убывает по мере удаления от затвора, так что на расстоянии, равном дебаевской длине, он уменьшается в $e \approx 2,7$ раза. Качественно такое же распределение встречается и в тех случаях, когда приложенный потенциал не мал по сравнению с kT/e . Действительно, если измерять потенциал в единицах kT/e , т. е. ввести безразмерный потенциал $\psi = e\varphi/(kT)$, то уравнение самосогласованного поля приведет к виду

$$\nabla^2 \psi = \frac{e^2 n_1}{kT \epsilon \epsilon_0} (e^\psi - 1), \quad \text{или} \quad \nabla^2 \psi = \frac{1}{\lambda^2} (e^\psi - 1), \quad (28.13)$$

т. е. в качестве параметра, характеризующего распределение потенциала, снова входит дебаевская длина. Хотя закон изменения потенциала теперь получается другой (не экспоненциальный), но из физических соображений ясно, что и в этом случае тоже происходит экранирование подвижными зарядами, причем на расстоянии порядка длины Дебая.

В § 22 при обсуждении зондовых характеристик оговаривалось, что толщина слоя объемного заряда около зонда должна быть мала, чтобы электроны могли проходить его без столкновений. Из изложенного выше следует, что толщина этого слоя имеет порядок дебаевской длины, так что ее легко оценить, если известны концентрация заряженных частиц и температура газа (см. задачу 3 к настоящей главе).

Отметим, что выражение для электронного тока на зонд, выведенное ранее, можно получить, рассуждая иначе и используя распределение Больцмана. В соответствии с больцмановским распределением концентрация электронов непосредственно около зонда равна

$$n_0 = n e^{e(U - U_0)/(kT)}.$$

Те из них, которые движутся по направлению к зонду, попадут на него, так что плотность тока

$$|i| = ej = \frac{en_0 v_c}{4} = \frac{ev_c n}{4} e^{e(U - U_0)/(kT)}.$$

Этот пример иллюстрирует ту тесную связь, которая имеется между распределениями Максвелла и Больцмана.

В заключение необходимо сделать несколько замечаний относительно применимости метода самосогласованного поля. Хотя уравнение (28.13) может использоваться при гораздо больших потенциалах, чем (28.8), но следует иметь в виду, что имеется другое ограничение на его применимость. Используя понятие плотности заряда в уравнении Пуассона, мы подразумеваем, что либо в объемах, в которых потенциал еще относительно мало меняется, содержится много заряженных частиц, либо, если это условие нарушено, нужно брать среднее по времени значение плотности заряда.

В первом случае, оценивая объем величиной δ^3 , должны написать

$$n\delta^3 \gg 1.$$

Если подставить сюда значение дебаевской длины из (28.9), то получим, что уравнение применимо при

$$n \ll (\epsilon \epsilon_0 kT / e^2)^3. \quad (28.14)$$

Так, например, для комнатной температуры ($T=300$ K) в полупроводнике с $\epsilon=10$ это дает $n \ll 10^{15}$ см $^{-3}$.

Во втором случае, когда условие (28.14) нарушено, под ϕ и n можно понимать средние по времени величины. В слабых полях по (28.5)

$$\rho = en_1(1 - e^{e\phi/(kT)}) \simeq -e^2 n_1 \frac{\phi}{kT}, \quad (28.15)$$

т. е. плотность заряда линейно связана с потенциалом и, следовательно, средняя по времени концентрация определяется через средний по времени потенциал тем же условием (28.15). Поэтому уравнение (28.8) можно считать справедливым для средних значений потенциала. В сильных же полях, поскольку среднее значение от экспоненты при нарушении условия (28.14) не совпадает с ее значением, вычисленным для среднего потенциала:

$$\langle e^{e\phi/(kT)} \rangle \neq e^{e\langle \phi \rangle/(kT)},$$

нельзя пользоваться соотношением (28.5), так что уравнение (28.13) не может применяться к вычислению среднего по времени потенциала.

Близкие уравнения и выводы можно получить и для газов. Некоторое отличие связано с тем, что в газах подвижны как отрицательные заряды (электроны), так и положительные (ионы). Мы, однако, на этом останавливаться не будем.

Задачи к главе 4

1. На уровне Земли атмосфера состоит из 78% азота и 22% кислорода (по объему). Каково процентное содержание этих газов на высоте, равной эффективной толщине атмосферы, если можно считать, что атмосфера находится в равновесии при температуре $T=300$ K?

Решение. Эффективная толщина атмосферы по (26.6) при молярной массе воздуха $\mu_B = 0,029$ кг/моль равна

$$H_{\text{эфф}} = \frac{RT}{\mu_B g} = \frac{8,3 \cdot 300 \cdot 10^3}{29 \cdot 9,81} \text{ м} = 8,75 \cdot 10^3 \text{ м} = 8,75 \text{ км}.$$

Концентрация на высоте $H_{\text{эфф}}$ по (26.3)

$$n_{\text{O}_2} = n_{\text{O}_2}(0) e^{-\mu_{\text{O}_2} g H_{\text{эфф}} / (RT)}, \quad n_{\text{N}_2} = n_{\text{N}_2}(0) e^{-\mu_{\text{N}_2} g H_{\text{эфф}} / (RT)}.$$

Отсюда процентное содержание кислорода

$$\begin{aligned} p_{\text{O}_2} &= 100 \frac{n_{\text{O}_2}}{n_{\text{O}_2} + n_{\text{N}_2}} = \frac{100 n_{\text{O}_2}(0)}{n_{\text{O}_2}(0) + n_{\text{N}_2}(0) e^{-(\mu_{\text{N}_2} - \mu_{\text{O}_2}) g H_{\text{эфф}} / (RT)}} \simeq \\ &\simeq \frac{100 n_{\text{O}_2}(0)}{n_{\text{O}_2}(0) + n_{\text{N}_2}(0)} \left(1 + \frac{n_{\text{N}_2}(0)}{n_{\text{O}_2}(0) + n_{\text{N}_2}(0)} \frac{(\mu_{\text{N}_2} - \mu_{\text{O}_2}) g H_{\text{эфф}}}{RT} \right) = 20\%, \end{aligned}$$

где использовано, что

$$\frac{\mu_{\text{O}_2} - \mu_{\text{N}_2}}{RT} g H_{\text{эфф}} = \frac{\mu_{\text{O}_2} - \mu_{\text{N}_2}}{\mu_B} \frac{\mu_B g H_{\text{эфф}}}{RT} = \frac{\mu_{\text{O}_2} - \mu_{\text{N}_2}}{\mu_B} = \frac{4}{29} \ll 1.$$

Процентное содержание азота

$$p_{\text{N}_2} = 100 - p_{\text{O}_2} = 80\%.$$

2. В опыте Перрена используются частицы с плотностью $\rho = 2,6 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ и диаметром $2r = 0,1 \text{ мкм}$, взвешенные в воде. Каково отношение концентрации частиц на дне и на расстоянии 1 мм от дна при температуре $T = 300 \text{ К}$?

Решение. Эффективная масса частицы

$$m' = \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho - \rho_0) = 8 \cdot 10^{-5} \text{ г}.$$

Отношение концентраций равно

$$e^{m' g H / (kT)} = e^2 = 7,5.$$

3. В плазме концентрация электронов и ионов равна $n = 10^{12} \text{ см}^{-3}$. Температура ионов и нейтральных молекул 300 К. Оцените порядок толщины слоя объемного заряда около зонда.

Решение. По порядку величины толщина слоя объемного заряда равна длине Дебая. В данном случае

$$\delta = \sqrt{\epsilon \epsilon_0 kT / (e^2 n)} = \sqrt{\epsilon_0 kT / (e^2 n)} \simeq 7 \text{ мкм}$$

(диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 1$, заряд электрона $-e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$, $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}$, $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$).

§ 29. Функция распределения Максвелла — Больцмана

В § 20 было выяснено, что при отсутствии внешних полей функция распределения f , которая определяет среднее число частиц dN , находящихся в объеме пространства импульсов $d\Omega$ и объеме обычного пространства $d\tau$, дается выражением (20.3), которое для удобства ссылок мы перепишем еще раз:

$$dN = f d\tau d\Omega = \frac{n}{(2\pi m_0 kT)^{3/2}} e^{-p^2/(2m_0 kT)} d\Omega d\tau. \quad (29.1)$$

Выясним теперь, как выглядит равновесная функция распределения при наличии силовых полей. В этом случае распределение частиц в пространстве неоднородно и число частиц, находящихся в элементе объема пространства $d\tau$, равно

$$n(\mathbf{r}) d\tau, \quad (29.2)$$

где $n(\mathbf{r})$ — концентрация. Распределение по импульсам по-прежнему остается максвелловским, так что вероятность dW того, что импульс частицы заключен в $d\Omega$, определяется по (17.1) формулой

$$dW = \frac{1}{(2\pi m_0 kT)^{3/2}} e^{-p^2/(2m_0 kT)} d\Omega. \quad (29.3)$$

Число молекул dN , находящихся в объеме $d\tau$ и обладающих импульсом из $d\Omega$, может быть найдено умножением (29.2) на вероятность соответствующего значения импульса (29.3), т. е.

$$dN = n(\mathbf{r}) d\tau dW = \frac{n(\mathbf{r})}{(2\pi m_0 kT)^{3/2}} e^{-p^2/(2m_0 kT)} d\tau d\Omega. \quad (29.4)$$

Последнее выражение отличается от (29.1) только тем, что теперь концентрация не является постоянным числом, а меняется от точки к точке. Поскольку зависимость концентрации от координаты в равновесном случае определяется распределением Больцмана (25.13), то соотношение (29.4) можно переписать в виде

$$dN = n(\mathbf{r}_1) e^{\epsilon_n(\mathbf{r}_1)/(kT)} \frac{1}{(2\pi m_0 kT)^{3/2}} e^{-\epsilon_n(\mathbf{r})/(kT)} e^{-p^2/(2m_0 kT)} d\tau d\Omega, \quad (29.5)$$

где $n(\mathbf{r}_1)$ — концентрация молекул в некоторой точке $\mathbf{r}_1$, а $\epsilon_n(\mathbf{r}_1)$ — их потенциальная энергия в этой же точке.

Другая форма соотношения получится, если множитель, не зависящий от текущих координат $\mathbf{r}$ и импульса $\mathbf{p}$, обозначить C_N и объединить экспоненциальные множители:

$$dN = C_N e^{-[\epsilon_n(\mathbf{r}) + p^2/(2m_0)]/(kT)} d\tau d\Omega. \quad (29.6)$$

Постоянный коэффициент C_N равен

$$C_N = n(r_1) e^{\epsilon_n(r_1)/(kT)} \frac{1}{(2\pi m_0 kT)^{3/2}}.$$

Для его вычисления необходимо знать концентрацию молекул хотя бы в одной точке пространства. Существует другой способ определения этой величины, который часто более удобен.

Если известно полное число частиц N , находящихся в рассматриваемой системе, то, поскольку интеграл от функции распределения по всем значениям импульса и координат должен быть равен полному числу частиц, получаем уравнение, определяющее C_N :

$$N = C_N \int e^{-[\epsilon_n(r) + p^2/(2m_0)]/(kT)} d\tau d\Omega. \quad (29.7)$$

Обычно его называют условием нормировки.

Таким образом, *при наличии внешних силовых полей равновесная функция распределения имеет вид (29.6), где константа определяется условием (29.7)*. Эта функция распределения объединяет в себе закон распределения Максвелла в пространстве импульсов и закон распределения Больцмана в обычном пространстве и поэтому носит название функции распределения Максвелла — Больцмана.

§ 30. Распределение Гиббса как обобщение распределения Максвелла — Больцмана

В дальнейшем нам придется все чаще и чаще говорить о частицах, координаты которых заключены в интервале $d\tau$, а компоненты импульса — в интервале $d\Omega$. Для сокращения формулировок и в конечном счете для большей наглядности целесообразно ввести представление о так называемом фазовом пространстве частицы или μ -пространстве (мю-пространстве).

Под μ -пространством понимают шестимерное пространство, в котором по трем осям откладываются координаты частицы, а по трем остальным осям — компоненты ее импульса. Положение точки в шестимерном фазовом пространстве определяется шестью координатами. Поэтому если говорят, что молекула находится в некоторой точке фазового пространства, то это означает, что заданы пространственные координаты этой молекулы, а также компоненты ее импульса. Элемент объема в μ -пространстве, обозначаемый в дальнейшем $d\gamma$, задается произведением дифференциалов всех его шести координат, т. е.

$$d\gamma = dx dy dz dp_x dp_y dp_z = d\tau d\Omega. \quad (30.1)$$

Из сказанного вытекает, что когда частица находится в области обычного пространства $d\tau$, а ее импульс попадает в область импульсного пространства $d\Omega$, то это можно выразить коротко, сказав, что она находится в $d\gamma$ -области μ -пространства.

Полученное в предыдущем параграфе распределение Максвелла — Больцмана с точки зрения введенного только что понятия дает среднее число молекул, находящихся в элементе фазового пространства $d\gamma$, и формулы (29.6), (29.7) можно переписать в виде

$$\begin{aligned} dN &= C_N e^{-[\varepsilon_n(r) + p^2/(2m_0)]/(kT)} d\gamma, \\ N &= C_N \int e^{-[\varepsilon_n(r) + p^2/(2m_0)]/(kT)} d\gamma. \end{aligned} \quad (30.2)$$

Вместо того чтобы интересоваться средним числом частиц, находящихся в $d\gamma$, иногда задаются вопросом о том, какова вероятность одной из них оказаться в пределах этого объема. Соответствующая вероятность dW равна

$$dW = dN/N = f d\gamma/N.$$

Из написанного выражения видно, что эта вероятность пропорциональна элементу фазового объема $d\gamma$, т. е. величина $w = f/N$ имеет смысл плотности вероятности. Если подставить значение функции распределения Максвелла — Больцмана и ввести обозначение $C_w = C_N/N$, то

$$dW = w(r, p) d\gamma = \frac{f}{N} d\gamma = C_w e^{-[\varepsilon_n(r) + p^2/(2m_0)]/(kT)} d\gamma,$$

или, учитывая, что $\varepsilon = \varepsilon_n(r) + p^2/(2m_0)$ есть полная энергия молекулы,

$$dW = w(r, p) d\gamma = C_w e^{-\varepsilon/(kT)} d\gamma. \quad (30.3)$$

Постоянный множитель C_w определяется условием нормировки для плотности вероятности

$$\int dW = C_w \int e^{-\varepsilon/(kT)} d\gamma = 1. \quad (30.4)$$

Таким образом, *плотность вероятности Максвелла — Больцмана задается соотношением (30.3), где постоянная C_w находится из условия нормировки (30.4).*

Рассмотрим теперь вероятность $dW(r_1, p_1; r_2, p_2)$ того, что молекула 1 попадет в элемент объема фазового пространства $d\gamma_1$, а молекула 2 — в элемент $d\gamma_2$. Если взаимодействие между ними пренебрежимо мало, то события независимы и тогда

$$\begin{aligned} dW(r_1, p_1; r_2, p_2) &= dW(r_1, p_1) dW(r_2, p_2) = \\ &= C_w e^{-\varepsilon_1/(kT)} d\gamma_1 \cdot C_w e^{-\varepsilon_2/(kT)} d\gamma_2 = C_w^2 e^{-(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)/(kT)} d\gamma_1 d\gamma_2. \end{aligned}$$

Можно пойти дальше и определить вероятность для всех N молекул, составляющих газ. Действительно, пусть в какой-то момент времени газ находится в таком состоянии, что первая молекула оказалась в элементе фазового объема $d\gamma_1$, вторая — в элементе $d\gamma_2$, третья — в $d\gamma_3$ и т. д. до последней N , находящейся в элементе $d\gamma_N$. Какова вероятность такого состояния идеального газа?

Считая по-прежнему, что в идеальном газе движение всех молекул происходит независимо друг от друга (достаточно разреженный газ), нетрудно убедиться, что общая вероятность

$$dW(r_1, p_1; r_2, p_2; \dots; r_N, p_N) = \\ = C_w^N e^{-(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \dots + \varepsilon_N)/(kT)} d\gamma_1 d\gamma_2 \dots d\gamma_N.$$

Сумма энергий всех молекул есть полная энергия газа, т. е.

$$\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \dots + \varepsilon_N = \mathcal{E}(r_1, p_1; r_2, p_2; \dots; r_N, p_N).$$

В дальнейшем будем писать просто $\mathcal{E}$, не выписывая всех аргументов этой функции, но всегда подразумевая, что полная энергия является функцией координат и импульсов всех N молекул, входящих в состав рассматриваемой системы.

Удобно также обобщить понятие фазового пространства и рассматривать не μ -пространство, а полное фазовое пространство всей системы (Γ — гамма-пространство). Под фазовым пространством системы, состоящей из N частиц, понимается $6N$ -мерное пространство, по осям которого откладываются $3N$ координат и $3N$ проекций импульсов всех составляющих систему частиц. Точка в фазовом пространстве определяет координаты и импульсы всех частиц и поэтому полностью определяет состояние системы. Элемент объема полного фазового пространства системы, обозначаемый $d\Gamma$, равен

$$d\Gamma = dx_1 dy_1 dz_1 dp_{x1} dp_{y1} dp_{z1} \dots dx_N dy_N dz_N dp_{xN} dp_{yN} dp_{zN} = \\ = d\tau_1 d\Omega_1 d\tau_2 d\Omega_2 \dots d\tau_N d\Omega_N = d\gamma_1 d\gamma_2 \dots d\gamma_N.$$

Введем еще новое обозначение для постоянного множителя C_w^N :

$$C_w^N = e^{F/(kT)},$$

т. е., другими словами, определим величину F соотношением

$$F = kT \ln(C_w^N).$$

Теперь общая вероятность может быть записана в следующей форме, носящей название распределения Гиббса:

$$dW(r_1, p_1; \dots; r_N, p_N) = e^{(F - \mathcal{E})/(kT)} d\Gamma. \quad (30.5)$$

Следует подчеркнуть, что в отличие от распределения Максвелла — Больцмана, говорящего о вероятности данного состояния для одной молекулы идеального газа, распределение Гиббса определяет вероятность состояния всего газа в целом, т. е. всех его N молекул.

Внешне простая формула (30.5) скрывает в себе столь богатое и глубокое содержание, что ее по праву можно назвать центральным соотношением всей статистической физики равновесных состояний. Дело в том, что хотя нами эта формула была получена

для идеального газа, но на самом деле, как было показано Гиббсом, она справедлива для любой системы.

При построении теории каждого раздела физики обычно удобно выбрать какие-то немногие основные положения в качестве базы, позволяющей объяснить все относящиеся к этому разделу явления. Правильность основных положений устанавливается либо непосредственной экспериментальной проверкой, либо косвенно по соответствию всех выводов, полученных на их основе, с опытом. Так, например, в механике роль основных положений играют законы Ньютона. В электродинамике за основные принимают группу уравнений, носящих название уравнений Максвелла. Аналогичным образом в статистической физике равновесных состояний за основное положение может быть принято распределение Гиббса, и тогда все свойства систем, находящихся в равновесии, получаются как следствие справедливости этого распределения.

Распределение Гиббса, определяющее вероятность того, что равновесная система находится в одном из состояний, принадлежащих элементу объема фазового пространства системы $d\Gamma$, дается формулой (30.5), где $\mathcal{E}$ — энергия системы в состоянии из $d\Gamma$, представленная как функция координат и импульсов всех частиц, составляющих систему, T — температура, F — некоторая величина, носящая название свободной энергии и определяемая условием нормировки (30.6):

$$\int dW = \int e^{(F-\mathcal{E})/(kT)} d\Gamma = e^{F/(kT)} \int e^{-\mathcal{E}/(kT)} d\Gamma = 1 \quad (30.6)$$

или

$$F = -kT \ln Z, \quad (30.7)$$

где

$$Z = \int e^{-\mathcal{E}/(kT)} d\Gamma \quad (30.8)$$

— величина, называемая интегралом состояний.

§ 31. Пример одноатомного идеального газа

В качестве первого примера на применение распределения Гиббса рассмотрим вновь одноатомный идеальный газ. Хотя в данном случае результат уже известен, но наша цель — показать, как распределение Гиббса применяется к конкретной задаче, и поэтому мы не будем принимать во внимание все результаты, полученные ранее, а используем только распределение Гиббса и сведения об устройстве рассматриваемой системы.

Если молекулы идеального газа общим числом N находятся в сосуде, из которого они не могут выйти, то можно считать, что они находятся в поле внешних сил, потенциальная энергия которых образует ящик бесконечной глубины. Действительно, потенциальная энергия молекулы внутри сосуда постоянна и ее можно считать равной нулю; кроме того, чтобы извлечь молекулу, нужно затра-

тить бесконечно большую работу, так что потенциальная энергия вне сосуда практически бесконечна.

При заданной температуре T вероятность какого-либо состояния газа из числа описываемых точками элемента фазового объема $d\Gamma$ определяется распределением Гиббса (30.5). Применить эту формулу к идеальному газу — это значит указать значение величин $\mathcal{E}$ и F для этого конкретного случая.

В идеальном газе молекулы не взаимодействуют между собой, поэтому полная энергия $\mathcal{E}$ равна сумме энергий отдельных молекул:

$$\mathcal{E} = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i. \quad (31.1)$$

Энергия молекулы равна сумме ее кинетической и потенциальной энергий, т. е.

$$\varepsilon_i = \frac{p_i^2}{2m_0} + \varepsilon_{ni}, \quad (31.2)$$

где потенциальная энергия ε_{ni} есть такая функция координат i -й молекулы, которая равна нулю внутри сосуда (ящика) и бесконечна вне его. Таким образом,

$$\mathcal{E} = \sum_{i=1}^N \left[\frac{p_i^2}{2m_0} + \varepsilon_{ni}(\mathbf{r}) \right]. \quad (31.3)$$

Остается найти значение свободной энергии F , и тогда все величины, определяющие распределение Гиббса для данной конкретной задачи, будут известны. Поскольку свободная энергия просто выражается через интеграл состояний Z , то все сводится к вычислению последнего. Как в этой, так и во всех других задачах статистической физики именно здесь сосредоточены основные трудности.

По определению интеграла состояний (30.8) можно, используя свойство идеального газа, выражаемое формулой (31.1), написать

$$Z = \int e^{-\mathcal{E}/(kT)} d\Gamma = \underbrace{\int \dots \int}_N e^{-\sum_{i=1}^N \varepsilon_i/(kT)} d\gamma_1 \dots d\gamma_N, \quad (31.4)$$

$6N$ -мерный интеграл в (31.4) представляется в виде произведения N шестимерных интегралов:

$$Z = \int e^{-\varepsilon_1/(kT)} d\gamma_1 \int e^{-\varepsilon_2/(kT)} d\gamma_2 \dots \int e^{-\varepsilon_N/(kT)} d\gamma_N, \quad (31.5)$$

что и позволяет довести вычисления до конца. Действительно, все интегралы в (31.5) одинаковы и отличаются лишь обозначением

переменных интегрирования, что, конечно, не сказывается на их величине. Таким образом,

$$Z = \left[\int e^{-\epsilon_1/(kT)} d\gamma_1 \right]^N. \quad (31.6)$$

Обозначим интеграл, стоящий в квадратных скобках предыдущего выражения, через z и вычислим его:

$$z = \int e^{-\epsilon_1/(kT)} d\gamma_1 = \int e^{-[p_1^2/(2m_0) + \epsilon_{n1}]/(kT)} d\tau_1 d\Omega_1.$$

Представляя интеграл в виде

$$z = \int e^{-p_1^2/(2m_0kT)} d\Omega_1 \int e^{-\epsilon_{n1}/(kT)} d\tau_1, \quad (31.7)$$

сведем задачу к вычислению двух 3-мерных интегралов. Первый встречался при изучении распределения Максвелла и был вычислен, он равен $(2\pi m_0 kT)^{3/2}$. Это выражение следует из условия нормировки для распределения Максвелла, взятого в форме последнего уравнения (17.1).

Значение второго интеграла находится еще проще. Поскольку вне сосуда $\epsilon_{n1} = \infty$, то подынтегральное выражение вне сосуда равно нулю. Внутри $\epsilon_{n1} = 0$, так что подынтегральное выражение равно единице. Таким образом остается интеграл по $d\tau_1$, взятый по объему сосуда, т. е.

$$\int d\tau_1 = V,$$

где V — объем сосуда, содержащего газ.

Таким образом,

$$Z = z^N = V^N (2\pi m_0 kT)^{(3/2)N} \quad (31.8)$$

и, следовательно,

$$F = -kT \ln Z = -kTN \left[\ln V + \frac{3}{2} \ln T + \frac{3}{2} \ln (2\pi m_0 k) \right]. \quad (31.9)$$

Обратим внимание на то, что, как это хорошо видно из формулы (31.9), свободная энергия F является функцией таких переменных, как объем, занимаемый системой, и ее температура, но она же должна рассматриваться как постоянная величина, если иметь в виду зависимость от координат и импульсов отдельных молекул.

Таким образом, в распределении Гиббса для одноатомного идеального газа энергия определяется формулой (31.3), а свободная энергия — формулой (31.9). Зная распределение Гиббса, т. е. вероятность различных состояний системы, можно вычислить среднее значение любых физических величин. В следующей главе показано, что большинство из них относительно просто находится непосредственно по свободной энергии системы F .

Чтобы лучше освоиться со смыслом распределения Гиббса, рассмотрим следующий числовой пример. Пусть имеется одноатом-

ный газ, например гелий, с числом молекул 10^{20} , занимающий при температуре 27°C объем V , равный 1 л. В этих условиях газ может считаться идеальным. Какова вероятность состояния, в котором все N молекул сосредоточатся в области сосуда, составляющей 0,1 всего объема, причем их скорости имеют почти одинаковое значение, а именно заключены в интервале от 300 до 301 м/с? Ответ дается формулой (30.5). В ней

$$d\Gamma = d\tau_1 d\Omega_1 d\tau_2 d\Omega_2 \dots d\tau_N d\Omega_N,$$

причем

$$d\tau_1 = d\tau_2 = \dots = d\tau_N = 0,1V_1,$$

а

$$d\Omega_1 = d\Omega_2 = \dots = d\Omega_N = 4\pi p^2 dp = 4\pi v^2 dv m_0^3,$$

где $v = 300$ м/с (или 301 м/с), $dV = 1$ м/с, $m_0 = 4,68 \cdot 10^{-27}$ кг, так что $d\Omega = 1,17 \cdot 10^{-73}$ кг³·м³·с⁻³.

Энергия данного состояния

$$\mathcal{E} = \sum_{i=1}^N p_i^2(2m_0) = N p^2/(2m_0) = 2,1 \cdot 10^{-2} \text{ Дж.}$$

Свободная энергия вычисляется по формуле (31.9). В данном случае ее удобно представить в форме

$$F = \ln \left[\frac{1}{V} \frac{1}{(2\pi m_0 kT)^{3/2}} \right]^{NkT},$$

тогда экспоненциальный множитель в формуле Гиббса дает

$$e^{(F-\mathcal{E})/(kT)} = \frac{1}{V^N} \frac{1}{(2\pi m_0 kT)^{(3/2)N}} e^{-\mathcal{E}/(kT)}.$$

Множитель

$$(2\pi m_0 kT)^{3/2}$$

по аналогии с множителем V может рассматриваться как эффективный объем в пространстве импульсов, доступный молекулам при температуре T . Его числовое значение в данной задаче есть $4,27 \cdot 10^{-32}$ кг³·м³·с⁻³.

Окончательно получаем

$$dW = e^{(F-\mathcal{E})/(kT)} d\Gamma = \left(\frac{0,1V}{V} \right)^N \left[\frac{4\pi v^2 dv m_0^3}{(2\pi m_0 kT)^{3/2}} \right]^N e^{-\mathcal{E}/(kT)}.$$

Множитель $(0,1V/V)^N = 10^{-N}$ соответствует вероятности того, что все молекулы сосредоточатся в объеме 0,1V. Эта вероятность очень мала, как это уже было продемонстрировано в § 13. Второй сомножитель

$$\left[\frac{4\pi v^2 dv m_0^3}{(2\pi m_0 kT)^{3/2}} \right]^N e^{-\mathcal{E}/(kT)}$$

определяет вероятность того, что скорости всех молекул окажутся в рассматриваемом диапазоне. Он тоже очень мал. Из полученных результатов видно, что вероятность выбранного состояния ничтожна. Это объясняется тем, что общее число состояний системы, включающей в себя 10^{20} частиц, необыкновенно велико (предполагается, что фазовый объем, приходящийся на одну частицу, для всех состояний одинаков).

§ 32. Распределение Максвелла — Больцмана

Если принять распределение Гиббса за основной постулат статистической физики равновесных состояний, то с его помощью легко получить распределение Максвелла по импульсам и распределение Больцмана по координатам. При этом отпадает необходимость в довольно длинных и не полностью обоснованных рассуждениях, которые привели к распределению Максвелла — Больцмана в гл. 3 и 4.

Примем за систему одну единственную молекулу идеального газа. Фазовое пространство «системы» в данном случае совпадает с фазовым пространством одной частицы, так что $d\Gamma = d\gamma$. Для вероятности данного состояния системы из одной молекулы по формуле Гиббса получаем

$$dW = e^{(F - \mathcal{E})/(kT)} d\gamma, \quad (32.1)$$

где $\mathcal{E} = p^2/(2m_0) + \varepsilon_n(\mathbf{r})$ — энергия молекулы.

Выражение (32.1) можно записать в виде, в котором ясно видно, что оно совпадает с распределением Максвелла — Больцмана:

$$dW = C_w e^{-p^2/(2m_0 kT)} e^{-\varepsilon_n(\mathbf{r})/(kT)} d\mathbf{r} d\Omega,$$

где постоянная нормировки $C_w = e^{F/(kT)}$ определяется равенством

$$\begin{aligned} C_w &= \left[\int e^{-p^2/(2m_0 kT)} d\Omega \cdot \int e^{-\varepsilon_n(\mathbf{r})/(kT)} d\mathbf{r} \right]^{-1} = \\ &= (2\pi m_0 kT)^{3/2} \left[\int e^{-\varepsilon_n/(kT)} d\mathbf{r} \right]^{-1}. \end{aligned}$$

Окончательное вычисление C_w может быть выполнено, если задана потенциальная энергия молекулы. Так, например, когда молекула находится в ящике и нет других внешних сил, кроме сил, действующих со стороны стенок, то

$$\int e^{-\varepsilon_n/(kT)} d\mathbf{r} = V,$$

где V — объем ящика, и

$$C_w = \frac{1}{(2\pi m_0 kT)^{3/2}} \frac{1}{V}.$$

Когда рассматривается столб газа с площадью основания S в поле тяжести Земли $\varepsilon_n = m_0 g z$, то

$$\int e^{-\varepsilon_n/(kT)} d\tau = \int dx \int dy \int dz e^{-mgz/(kT)} = S \frac{kT}{m_0 g} = SH_{\text{эфф}}$$

и

$$C_w = \frac{1}{(2\pi m_0 kT)^{3/2}} \frac{1}{SH_{\text{эфф}}}.$$

Возможно, приведенный пример недостаточен для того, чтобы убедить в целесообразности выбора распределения Гиббса в качестве основы для построения статистической физики равновесных состояний, поскольку здесь были просто обращены все выкладки, проделанные ранее и использованные для его обоснования. Однако позднее, в частности в квантовой статистике, одна из форм распределения Гиббса будет использована для получения новых результатов.

Предположим, что нас интересуют частицы настолько больших энергий, что их скорость близка к скорости света c . Естественно, что для определения статистических характеристик таких частиц распределение Максвелла, которое не учитывает эффектов теории относительности, неприменимо. Каково же распределение частиц по импульсам при учете релятивистских эффектов? Ответ легко получить с помощью распределения Гиббса.

Снова выбирая в качестве системы одну частицу, найдем

$$dW = C_w e^{-\varepsilon/(kT)} dQ d\tau.$$

Если частица находится в потенциальном ящике, то вне его энергия частицы бесконечна, а внутри определяется известной формулой Эйнштейна $\varepsilon = mc^2$, где $m = m_0 / \sqrt{1 - v^2/c^2}$ — зависящая от скорости масса частицы, m_0 — масса покоя.

В теории относительности импульс равен

$$p = m v = m_0 v / \sqrt{1 - v^2/c^2}.$$

Выражая в последнем уравнении скорость через импульс, найдем

$$v^2 = \frac{p^2}{m_0^2 + p^2/c^2}.$$

Если теперь подставить это в выражение для энергии, то получим последнюю как функцию импульса:

$$\varepsilon = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - v^2/c^2}} = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - p^2/[c^2 (m_0^2 + p^2/c^2)]}} = m_0 c^2 \sqrt{1 + \frac{p^2}{m_0^2 c^2}}.$$

Таким образом,

$$dW = C_w e^{-m_0 c^2 \sqrt{1 + p^2/(m_0^2 c^2)}/(kT)} dQ d\tau$$

внутри ящика и равна нулю вне его. Постоянная C_w определяется выражением

$$C_w = \frac{1}{V} \left[\int_0^\infty e^{-m_0 c^2 \sqrt{1 + p^2/(m_0^2 c^2)}/(kT)} 4\pi p^2 dp \right]^{-1},$$

или

$$C_w = \frac{1}{V} \frac{1}{4\pi m_0^3 c^3} \left[\int_0^\infty e^{-[m_0 c^2/(kT)] \sqrt{1 + y^2}} y^2 dy \right]^{-1},$$

где обозначено $y = p^2 / (m_0 c^2)$. Интеграл

$$f = \int_0^{\infty} e^{-[m_0 c^2 / (kT)] \sqrt{1+y^2}} y^2 dy$$

не может быть вычислен в элементарных функциях, но он зависит от единственного параметра $\zeta = kT / (m_0 c^2)$ и на графике рис. 5.1 представлена соответствующая зависимость, полученная численным интегрированием.

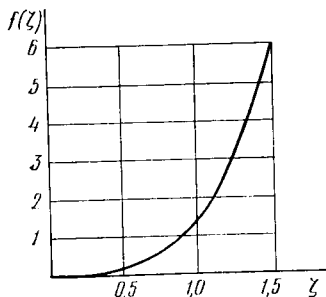


Рис. 5.1

В обычно встречающихся случаях значение параметра мало ($\zeta \ll 1$), экспонента быстро убывает даже при небольших значениях y и поэтому, полагая в показателе степени

$$\sqrt{1+y^2} \approx 1 + y^2/2,$$

находим

$$\begin{aligned} f &\approx e^{-m_0 c^2 / (kT)} \int_0^{\infty} e^{-[m_0 c^2 / (2kT)] y^2} y^2 dy = \\ &= \sqrt{2\pi} e^{-m_0 c^2 / (kT)} \left(\frac{kT}{m_0 c^2} \right)^{3/2} = \sqrt{2\pi} e^{-1/\zeta} \zeta^{3/2}. \end{aligned}$$

При больших значениях параметра ($\zeta \gg 1$) экспонента заметно уменьшается лишь при значениях $y \gg 1$ и поэтому

$$f \approx \int_0^{\infty} e^{-[m_0 c^2 / (kT)] y} y^2 dy = 2 \left(\frac{kT}{m_0 c^2} \right)^3 = 2\zeta^3.$$

Таким образом, из изложенного в настоящем параграфе следует, что *распределение Гиббса непосредственно приводит к распределению Максвелла — Больцмана и с его помощью могут быть просто получены другие распределения*, например распределения, учитывающие эффекты теории относительности.

§ 33. Равномерное распределение энергии по степеням свободы

В приложениях часто бывает важно знать среднее значение энергии системы или отдельных составляющих эту систему молекул. Оказывается, что для среднего значения кинетической энергии имеет место очень простое и удобное выражение, которое мы сейчас и рассмотрим.

До сих пор молекулы считались материальными точками, для которых кинетическая энергия

$$\epsilon_k = p^2 / (2m_0) = (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) / (2m_0).$$

В гл. 3 с помощью распределения Максвелла было найдено [см. (17.2)] $\langle p_x^2 \rangle = m_0 kT$, так что для среднего значения кинетической энергии, соответствующей движению вдоль оси x , получаем

$$\langle \epsilon_{kx} \rangle = \langle p_x^2 \rangle / (2m_0) = kT/2. \quad (33.1)$$

Точно такие же равенства имеют место и для кинетической энергии движения вдоль осей y и z :

$$\langle \epsilon_{ky} \rangle = \langle \epsilon_{kz} \rangle = kT/2. \quad (33.2)$$

Среднее значение общей кинетической энергии равно

$$\langle \epsilon_k \rangle = \langle \epsilon_{kx} \rangle + \langle \epsilon_{ky} \rangle + \langle \epsilon_{kz} \rangle = 3/2 kT. \quad (33.3)$$

Формулы (33.1), (33.2) могут быть истолкованы таким образом, что на каждую степень свободы частицы приходится одна и та же средняя кинетическая энергия, равная $kT/2$. У материальной точки обладающей тремя степенями свободы, среднее значение кинетической энергии равно $3/2 kT$. Этот результат является частным случаем очень общего правила, по которому *на каждую степень свободы любой классической системы, находящейся в равновесии, приходится средняя кинетическая энергия, равная $kT/2$.*

Так, например, если рассматривать газ, состоящий из многоатомных молекул, то последние должны считаться не материальными точками, а скорее твердыми телами, обладающими хотя и малыми, но конечными размерами. Общее число степеней свободы твердого тела равно шести. Действительно, положение центра масс твердого тела задается тремя координатами, что соответствует трем степеням свободы поступательного движения, а его положение при вращении вокруг центра масс определяется тремя другими координатами, в качестве которых обычно используются углы Эйлера. Угловые координаты характеризуют три дополнительные вращательные степени свободы. Таким образом, средняя кинетическая энергия поступательного движения молекул газа равна $N(3/2)kT$ и такая же энергия соответствует их вращению, так что общая средняя кинетическая энергия равна

$$\langle \epsilon_k \rangle = 6N (kT/2) = 3NkT.$$

Полное доказательство теоремы о равнораспределении кинетической энергии по степеням свободы оказывается довольно громоздким и поэтому вынесено в приложение 3.

В общем случае результат, полученный для кинетической энергии, не имеет места для энергии потенциальной. Однако для упругой потенциальной энергии, являющейся квадратичной функцией координат, среднее значение тоже равно $kT/2$ на каждую степень свободы, соответствующую определенной координате. Так, например, в случае одномерного движения вдоль оси x упругая потенциальная энергия

$$\epsilon_{II} = \kappa x^2/2,$$

где κ — жесткость, и среднее значение потенциальной энергии есть

$$\langle \epsilon_{II} \rangle = \kappa \langle x^2 \rangle / 2 = kT/2. \quad (33.4)$$

Для трехмерного случая может быть

$$U = \frac{\kappa_1 x^2}{2} + \frac{\kappa_2 y^2}{2} + \frac{\kappa_3 z^2}{2},$$
$$\langle U \rangle = 3kT/2.$$

Теорема о равномерном распределении энергии по степеням свободы явилась очень крупным успехом классической статистической физики, однако при сопоставлении с опытом она же показала, что классическая статистика имеет ограниченное применение. Действительно, ее применение позволило просто объяснить различие в теплоемкостях одноатомных, двухатомных и многоатомных идеальных газов. Поскольку внутренняя энергия идеального газа есть среднее значение кинетической энергии его молекул, то, по теореме о равномерном распределении,

$$U = N(i/2)kT, \quad (33.5)$$

где i — число степеней свободы молекулы. Одноатомному газу следует приписать три степени свободы на атом, так как положение атома определяется тремя координатами. Положение двухатомной молекулы в пространстве можно указать, задав положение ее центра масс (три степени свободы) и два угла, определяющие направление ее оси в пространстве (еще две степени свободы). Таким образом, для двухатомной молекулы i равно пяти. Наконец, многоатомная молекула, если ее рассматривать как небольшое твердое тело, обладает шестью степенями свободы, из которых три соответствуют поступательному движению, а три — вращательному. Дополнительную по отношению к двухатомной молекуле степень свободы можно рассматривать как соответствующую углу поворота вокруг оси, направление которой задано двумя другими координатами.

Соотношение (33.5) в целом ряде случаев хорошо согласуется с экспериментом, что как будто подтверждает справедливость теории. Более внимательное рассмотрение вопроса, однако, показывает, что если бы теорема о равномерном распределении энергии по степеням свободы была безоговорочно справедлива, то совпадения с опытом не могло бы быть. Для того чтобы убедиться в этом, достаточно, например, учесть, что атомы состоят из ядра и движущихся вокруг него электронов. Если учесть степени свободы, относящиеся к отдельным электронам, то средняя кинетическая энергия атома должна была бы оказаться значительно больше.

§ 34. Флуктуации в измерительных приборах

С целью проиллюстрировать общность распределения Гиббса покажем, как оно позволяет просто решить очень важный в практическом отношении вопрос о флуктуациях показаний измерительных приборов. Начнем наше обсуждение со случая простейшей механической системы, изображенной на рис. 5.2. Система пред-

ставляет собой массу m , укрепленную на пружине с жесткостью k , и является моделью многих измерительных приборов. Так, например, гальванометр состоит из стрелки (массы) и спиральной пружины, возвращающей стрелку в положение равновесия. В аналитических весах масса подвижной системы возвращается в положение равновесия силой тяжести, момент которой оказывается пропорциональным величине угла, характеризующего отклонение от положения равновесия, т. е. в этом смысле момент силы тяжести аналогичен упругой силе пружины. Можно привести и другие примеры.

Уравнение движения пружинных весов, изображенных на рис. 5.2, имеет вид

$$m\ddot{z}' = -kz' - \eta\dot{z}' + F + mg \quad (34.1)$$

(здесь z' — координата массы m , $-kz'$ — упругая сила пружины, $-\eta\dot{z}'$ — сила трения, возникающая при движении массы в окружающей ее среде, F — измеряемая внешняя сила, mg — сила тяжести, действующая на массу). Если система находится в покое, то $\dot{z}' = \ddot{z}' = 0$ и из уравнения (34.1) следует

$$z'_0 = (mg + F)/k'.$$

Координата z'_0 соответствует равновесию массы под действием приложенных к ней сил.

Для дальнейшего удобно ввести координату $z = z' - z'_0$, характеризующую отклонение от положения равновесия, тогда уравнение движения принимает вид

$$m\ddot{z} + \eta\dot{z} + kz = 0. \quad (34.2)$$

Для рассматриваемого здесь вопроса о флуктуациях, т. е. о беспорядочных тепловых колебаниях указателя пружинных весов m , первостепенное значение имеет слагаемое $\eta\dot{z}$ в уравнении (34.2). Это слагаемое описывает взаимодействие указателя отклонения с окружающей средой, которое в общих чертах состоит в том, что молекулы среды, находящиеся в тепловом равновесии при некоторой температуре T , все время бомбардируют указатель. В среднем все направления ударов равновероятны, поэтому среднее показание весов равно нулю: $\langle z \rangle = 0$. Если указатель приведен в движение, то встречные удары начинают превалировать и масса испытывает противодействие своему движению, описываемое членом с силой трения $-\eta\dot{z}$. Когда весы находятся в равновесии, то компенсация ударов осуществляется лишь в среднем. Поскольку в какой-то момент результат бомбардировки весов молекулами среды с од-

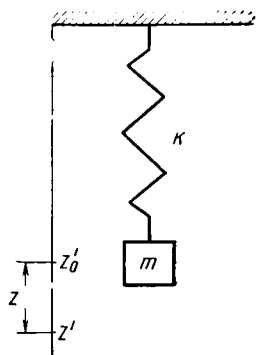


Рис. 5.2

ной стороны может оказаться больше, чем с противоположной, а в следующий — наоборот, то внимательное наблюдение должно обнаружить непрерывное беспорядочное движение указателя, так что лишь в среднем его координата z равна 0. Величину отклонений, т. е. величину флуктуаций, принято характеризовать средним значением квадрата отклонения от положения равновесия $\langle z^2 \rangle$.

С точки зрения статистики задача о весах аналогична задаче о большой молекуле с массой m , находящейся в поле упругой силы с потенциальной энергией $\kappa z^2/2$, равной потенциальной энергии сжатой пружины. За счет контакта со средой весы находятся в тепловом равновесии при температуре T . Их состояние можно охарактеризовать положением указателя (координатой z) и его импульсом ($m\dot{z}$). По Гиббсу, вероятность того, что указатель находится в промежутке dz и обладает импульсом в интервале $d(m\dot{z})$, дается выражением

$$dW = e^{(F-\mathcal{E})/(kT)} d\Gamma = e^{(F-\mathcal{E})/(kT)} dz d(m\dot{z}),$$

где $\mathcal{E} = m\dot{z}^2/2 + \kappa z^2/2$ — энергия указателя, равная сумме кинетической и потенциальной энергий.

Величина флуктуаций определяется общим выражением

$$\langle z^2 \rangle = \int z^2 e^{(F-\mathcal{E})/(kT)} d\Gamma,$$

но в данном случае ее легче вычислить, воспользовавшись теоремой о равномерном распределении энергии по степеням свободы. Действительно, для потенциальной энергии выполнены условия, оговоренные в предыдущем параграфе, и поэтому

$$\frac{\langle \kappa z^2 \rangle}{2} = \frac{\kappa}{2} \langle z^2 \rangle = \frac{kT}{2}, \quad \text{т. е.} \quad \langle z^2 \rangle = kT/\kappa. \quad (34.3)$$

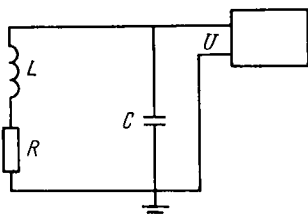


Рис. 5.3

Числовые оценки показывают (см. задачу 1 к настоящей главе), что в реально осуществимых механических системах величина флуктуаций очень мала, так что они лишь в исключительных случаях могут влиять на точность измерения.

Совсем другое положение имеет место в электрических измерительных цепях, где сплошь и рядом чувствительность приемно-усилительных устройств ограничена тепловыми флуктуациями. Предположим, что на входе усилителя с большим коэффициентом усиления стоит колебательный контур так, как это показано на рис. 5.3. На первый каскад усилителя с обкладок конденсатора колебательного контура подается напряжение U , связанное с зарядом Q соотношением

$$Q = CU, \quad (34.4)$$

где C — емкость конденсатора. Если сделать коэффициент усиления достаточно большим и подать выходное напряжение на осциллограф, то окажется, что на экране будут наблюдаться беспорядочные колебания, представляющие собой тепловые флуктуации напряжения на конденсаторе.

Уравнение, описывающее поведение колебательного контура, имеет вид

$$IR + U = -L \frac{dI}{dt} \quad (34.5)$$

и означает, что сумма напряжения на конденсаторе и падения напряжения на резисторе с сопротивлением R равна действующей в контуре э. д. с. самоиндукции катушки с индуктивностью L . Учитывая, что ток I в контуре связан с зарядом конденсатора соотношением

$$\frac{dQ}{dt} = I, \quad (34.6)$$

можем уравнение (34.5) переписать в виде

$$L \frac{d^2Q}{dt^2} + R \frac{dQ}{dt} + \frac{Q}{C} = 0, \quad (34.7)$$

где принято во внимание соотношение (34.4).

Бросается в глаза аналогия написанного уравнения с уравнением (34.2). Эта аналогия имеет глубокий смысл. Член с сопротивлением R играет такую же роль, как и соответствующее слагаемое с коэффициентом трения в (34.2), т. е. именно им обусловлено взаимодействие электрических колебаний в контуре с тепловым движением атомов кристаллической решетки материала, из которого изготовлен резистор. Атомы решетки образуют термостат, и за счет их столкновений с электронами последние приходят в состояние беспорядочного хаотического движения. Если большее число электронов начинает двигаться в одном направлении, то конденсатор заряжается в соответствии с этим направлением тока. В следующий момент времени большее число электронов движется в обратном направлении и конденсатор перезаряжается. Таким образом, непосредственной причиной появления электрических флуктуаций являются случайные движения электронов в резисторе, вызванные взаимодействием с термостатом (кристаллической решеткой).

Состояние электрических колебаний в контуре задано, если известны величины заряда Q (координата) и тока I (скорость). Полная энергия контура в некотором определенном состоянии равна сумме электрической и магнитной энергий:

$$\mathcal{E} = \frac{Q^2}{2C} + \frac{LI^2}{2}, \quad (34.8)$$

где электрическая энергия $Q^2/(2C)$ аналогична потенциальной $kz^2/2$, а магнитная энергия $LI^2/2$ — кинетической $mv^2/2$. По принципу Гиббса, вероятность того, что заряд конденсатора в конту-

ре имеет значение в интервале $Q \div (Q + dQ)$, а ток — в интервале между $I \div I + dI$, определяется распределением Гиббса

$$dW = e^{(F - \mathcal{E})/(kT)} d\Gamma, \quad (34.9)$$

где вместо $\mathcal{E}$ следует подставить (34.8), а $d\Gamma = dQ dI$.

Теперь можно вычислить среднеквадратичное напряжение на конденсаторе:

$$\langle U^2 \rangle = \langle Q^2 \rangle / C^2,$$

где среднее значение $\langle Q^2 \rangle$ определяется с помощью распределения Гиббса (34.9) или еще проще с помощью теоремы о равномерном распределении энергии по степеням свободы:

$$\langle Q^2 \rangle / (2C) = kT/2.$$

Из двух последних соотношений вытекает, что

$$\langle U^2 \rangle = kT/C. \quad (34.10)$$

Формула (34.10) дает ответ на вопрос о величине флуктуаций, но ее удобно несколько преобразовать, выразив емкость через сопротивление и полосу пропускания контура. Используя методы электротехники, можно показать, что

$$1/C = 4z_R \Delta\nu,$$

где $\Delta\nu$ — ширина полосы частот, на которые настроен контур, а $z_R = L/(RC)$ — его активное сопротивление на резонансной частоте. Таким образом, основное соотношение, связывающее среднее значение квадрата тепловых флуктуаций напряжения с температурой и параметрами цепи, имеет вид

$$\langle U^2 \rangle = 4kT z_R \Delta\nu.$$

Так, например, в приемнике с полосой пропускания $\Delta\nu = 10$ кГц, работающем при нормальной температуре $T = 300$ К и обладающем входным активным сопротивлением $z_R = 10$ кОм, среднеквадратичное значение напряжения шума равно

$$\sqrt{\langle U^2 \rangle} = \sqrt{4kT z_R \Delta\nu} \simeq 1,2 \text{ мкВ}.$$

Если входной сигнал меньше этого значения, то его невозможно различить на фоне беспорядочных тепловых колебаний.

§ 35. Реальный газ

В качестве другого примера рассмотрим применение распределения Гиббса к реальному газу, т. е. к газу, в котором учитывается взаимодействие между составляющими его атомами или молекулами. Хотя точно решить эту задачу не удастся, однако даже приближенный подход позволяет, как это будет видно из дальнейшего (см. § 42), получить ряд интересных результатов.

Энергию системы взаимодействующих атомов можно записать в виде

$$\mathcal{E} = \sum_i p_i^2 / (2m_0) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq k} \varepsilon_{ik} + \sum_i \varepsilon_i, \quad (35.1)$$

где ε_i — потенциальная энергия i -го атома в поле внешних сил, а ε_{ik} — потенциальная энергия взаимодействия i -го и k -го атомов. Сумма берется по всем значениям i и k , не равным друг другу. Множитель $1/2$ учитывает, что в сумме по i и k энергия взаимодействия каждой двух атомов записывается два раза. Так, например, энергия взаимодействия третьего и пятого атомов входит один раз в форме члена ε_{35} , а второй раз — в виде ε_{53} .

Свойства реальной системы зависят от энергии взаимодействия ε_{ik} , которая, в свою очередь, является достаточно сложной функцией от расстояния между атомами r_{ik} . Качественно характер этой функциональной связи иллюстрируется рис. 5.4. Смысл графика может быть пояснен следующим образом. На больших расстояниях друг от друга атомы практически не взаимодействуют между собой, и энергия ε_{ik} может быть принята равной нулю. На меньших расстояниях проявляются силы взаимного притяжения, стремящиеся сблизить атомы. Поскольку эти силы совершают положительную работу, то это означает, что взаимная потенциальная энергия атомов уменьшается, т. е. становится отрицательной. На очень малых расстояниях, когда начинают заметным образом перекрываться электронные оболочки атомов, проявляются силы отталкивания, которые очень быстро увеличиваются по мере уменьшения r_{ik} . Для сближения атомов теперь нужно приложить значительные внешние силы, которые совершают положительную работу, т. е. увеличивают энергию ε_{ik} . Для упрощения приводимых ниже вычислений удобно заменить реальную зависимость $\varepsilon_{ik}(r_{ik})$ приближенной, показанной на рис. 5.4 пунктиром. Величина b_0 соответствует минимально возможному расстоянию между атомами и, следовательно, может рассматриваться как диаметр «жесткого» атома. Параметр A_0 имеет смысл работы, необходимой для того, чтобы отделить один атом от другого, а величина a_0 может интерпретироваться как «радиус действия» сил притяжения. Выбор параметров b_0 , A_0 и a_0 в какой-то мере произволен и ограничен лишь требованием, чтобы реальная и аппроксимирующая зависимости были по возможности близки друг к другу.

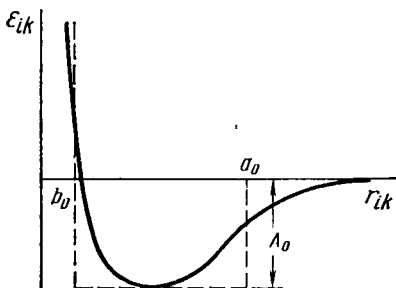


Рис. 5.4

Для того чтобы распределение Гиббса могло считаться известным, достаточно вычислить свободную энергию F или, что по суще-

ству эквивалентно, интеграл состояний Z , который при учете (35.1) имеет следующий вид:

$$Z = \int e^{-\mathcal{E}/(kT)} d\Gamma = \int e^{-\left[\sum_i p_i^2/(2m_0) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq k} \varepsilon_{ik} + \sum_i \varepsilon_i\right]/(kT)} d\Gamma. \quad (35.2)$$

Первая сумма в показателе степени при экспоненте зависит только от импульсов, а вторая и третья — только от координат, поэтому (35.2) разбивается на два интеграла — по импульсам и по координатам:

$$Z = \int e^{-\sum_i p_i^2/(2m_0)/(kT)} dp_1 \dots dp_N \cdot \int e^{-\left(\frac{1}{2} \sum_{i \neq k} \varepsilon_{ik} + \sum_i \varepsilon_i\right)/(kT)} dr_1 \dots dr_N.$$

Интеграл по импульсам совпадает с вычисленным для идеального газа (см. § 31). Он равен

$$\int e^{-\sum_i p_i^2/(2m_0 kT)} dp_1 \dots dp_N = (2\pi m_0 kT)^{3/2 N}.$$

Остановимся более подробно на интеграле по координатам. Если газ находится в сосуде объемом V , то энергии ε_i так же, как это делалось для идеального газа, можно считать равными нулю внутри сосуда и бесконечными вне его, так что вне сосуда экспонента равна нулю. Таким образом, интеграл фактически берется только по объему сосуда, и тогда все ε_i следует считать равными нулю. Интеграл принимает вид

$$J_N = \int_V \dots \int_V e^{-\left(\frac{1}{2} \sum_{i \neq k} \varepsilon_{ik}\right)/(kT)} dr_1 \dots dr_N. \quad (35.3)$$

Пусть объем V настолько велик (концентрация настолько мала), что очень редки события, состоящие в «слипании» трех атомов и более, тогда (35.3) приближенно можно вычислить следующим образом. Зафиксируем координаты $(N-1)$ -го атома и проведем интегрирование по координатам последнего с номером N . Когда атом N находится от остальных атомов на расстоянии, большем радиуса сил притяжения, потенциальная энергия равна нулю, так что экспонента равна единице и в результате интегрирования получается объем сосуда за вычетом объема сфер притяжения всех остальных атомов. Когда же N -й атом находится в сфере притяжения, то экспонента равна постоянной величине $\exp(A_0/kT)$ и интегрирование дает объем всех областей, где $\varepsilon_{ik} = -A_0$, умноженный на $\exp(A_0/kT)$. Таким образом, пренебрегая пересечением сфер притяжения, после интегрирования по координатам N -го атома получаем

$$J_N = \left[V - (N-1) \frac{4}{3} \pi a_0^3 + e^{A_0/(kT)} (N-1) \frac{4}{3} \pi (a_0^3 - b_0^3) \right] J_{N-1} = \\ = V \left[1 + \frac{(N-1)\delta}{V} \right] J_{N-1}, \quad (35.4)$$

где

$$\delta = -\frac{4}{3} \pi a_0^3 + e^{A_0/(kT)} \frac{4}{3} \pi (a_0^3 - b_0^3) = \\ = \frac{4}{3} \pi (a_0^3 - b_0^3) (\alpha^{A_0/(kT)} - 1) - \frac{4\pi}{3} b_0^3, \quad (35.5)$$

а J_{N-1} — аналогичный интеграл, но для $(N-1)$ -го атома. Оценивая его таким же образом, найдем

$$J_{N-1} = V \left[1 + \frac{(N-2)\delta}{V} \right] J_{N-2}.$$

Теперь уже ясно, что для (35.4) справедливо выражение

$$J_N = V^N \left[1 + \frac{(N-1)\delta}{V} \right] \left[1 + \frac{(N-2)\delta}{V} \right] \dots \left[1 + \frac{\delta}{V} \right]. \quad (35.6)$$

Если прологарифмировать (35.6) и учесть, что малая вероятность «слипания» трех атомов и более имеет место лишь при условии малости отношения $(N-1)\delta/V$, то

$$\ln \left[1 + \frac{(N-1)\delta}{V} \right] \simeq \frac{(N-1)\delta}{V}$$

и аналогично для остальных членов, так что

$$\ln J_N = \ln(V^N) + \sum_{m=0}^{N-1} \ln \left(1 + \frac{m\delta}{V} \right) \simeq \ln(V^N) + \sum_{m=0}^{N-1} \frac{m\delta}{V}.$$

Сумма в последнем равенстве представляет собой сумму N членов арифметической прогрессии, так что

$$\ln J_N = \ln(V^N) + N(N-1)\delta/(2V)$$

и, следовательно,

$$J_N = V^N e^{N(N-1)\delta/(2V)}.$$

Таким образом,

$$Z = (2\pi m_0 kT)^{3N/2} V^N e^{N(N-1)\delta/(2V)} \quad (35.7)$$

и свободная энергия реального газа (вычисленная в предположении, что «объем взаимодействия» $N\delta$, в котором проявляются силы притяжения, много меньше, чем общий объем, занимаемый газом) определяется формулой

$$F = -kT \ln Z = -kT \ln [(2\pi m_0 kT)^{3N/2} V^N e^{N(N-1)\delta/(2V)}],$$

или

$$F = -kTN \left[\frac{3}{2} \ln T + \ln V + \frac{(N-1)\delta}{2V} + \ln (2\pi m_0 k)^{3/2} \right]. \quad (35.8)$$

Последнее выражение отличается от формулы для свободной энергии идеального одноатомного газа (31.9) членом с отношением δ/V . Для газа, состоящего из многоатомных молекул, все рассуждения сохраняются и необходимо лишь заменить член $(3/2)kT$ на $(i/2)kT$, где i — число степеней свободы молекулы.

Задачи к главе 5

1. Определить величину флуктуаций указателя весов, которые обладают чувствительностью 10 мм на миллиграмм при $T=300$ К.

Решение. Для среднеквадратичного отклонения по теореме о равномерном распределении энергии имеем

$$\sqrt{\langle z^2 \rangle} = \sqrt{kT/\gamma},$$

где γ — «жесткость» возвращающей системы. Поскольку у весов в равновесии $mg = \gamma z$, то

$$\gamma = \frac{mg}{z} = \frac{10^{-6} \text{ кг} \cdot 9,81 \text{ м} \cdot \text{с}^{-2}}{10^{-2} \text{ м}} \approx 10^{-3} \text{ кг} \cdot \text{с}^{-2},$$

т. е. в данном случае

$$\sqrt{\langle z^2 \rangle} = 2 \text{ мм}.$$

Флуктуации имеют значение порядка десятка межатомных расстояний.

2. На входе усилителя стоит резонансный контур с емкостью $C=1000$ пФ. Какова предельная теоретическая чувствительность такого усилителя? Принять $T=300$ К.

Решение. По формуле (34.10) имеем

$$\sqrt{\langle U^2 \rangle} = \sqrt{kT/C} = 2 \text{ мкВ}.$$

ГЛАВА 6

СВЯЗЬ СТАТИСТИКИ С ТЕРМОДИНАМИКОЙ

§ 36. Уравнение состояния

Наряду со статическим методом в физике тепловых явлений широко используется термодинамический подход. В нем с помощью ряда эмпирически установленных закономерностей делают выводы о тех или иных частных свойствах систем. Естественно, что статистический и термодинамический методы тесно связаны между собой. Цель настоящей главы показать эту связь. Мы начнем с уравнения состояния системы.

Уравнением состояния называется зависимость давления P от объема V и температуры T :

$$P = P(V, T). \quad (36.1)$$

Для идеального газа уравнение состояния, носящее название уравнения Клапейрона — Менделеева, хорошо известно и имеет вид

$$P = \frac{M}{\mu} \frac{RT}{V}, \quad (36.2)$$

где M — масса идеального газа, μ — его молярная масса, R — молярная газовая постоянная.

Пользуясь понятием свободной энергии, можно получить общую форму уравнения состояния, справедливую для любой системы, а не только для идеального газа.

Предположим, что имеется сосуд, содержащий рассматриваемую систему, например жидкость или неидеальный газ. Пусть координата одной из стенок сосуда, перпендикулярной оси Ox , имеет значение x . График зависимости потенциальной энергии одной из молекул системы от координаты x имеет вид, показанный на рис. 6.1. Действительно,

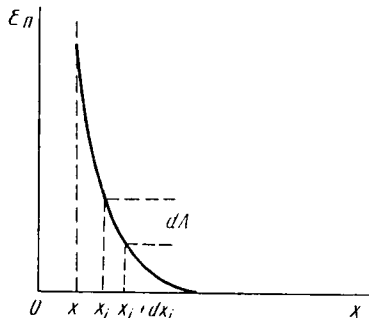


Рис. 6.1

на молекулу i , находящуюся в точке x_i вблизи стенки, действует со стороны последней отталкивающая сила, равная f_i' . Чем ближе молекула подходит к стенке, тем большую работу нужно совершить, чтобы преодолеть отталкивание, и тем выше потенциальная энергия молекулы в поле отталкивающих сил. Обозначим потенциальную энергию молекулы через ϵ_n . Очевидно, что ϵ_n зависит только от взаимного расстояния стенки и молекулы, т. е.

$$\epsilon_n = \epsilon_n(x - x_i). \quad (36.3)$$

Из рис. 6.1 видно, что при перемещении молекулы из точки x_i в точку $x_i + dx_i$, когда отталкивающая сила совершает работу

$$dA = f_i' dx_i, \quad (36.4)$$

потенциальная энергия уменьшается, т. е. изменяется на величину

$$d\epsilon_n = \epsilon_n(x_i) - \epsilon_n(x_i + dx_i) = - \frac{d\epsilon_n}{dx_i} dx_i, \quad (36.5)$$

так что из сравнения (36.4) и (36.5) вытекает

$$f_i' = - \frac{d\epsilon_n}{dx_i}.$$

Нас будет больше интересовать сила f_i , с которой i -я молекула действует на стенку. Поскольку, по третьему закону Ньютона, $f_i' = -f_i$, то

$$f_i = \frac{d\epsilon_n}{dx_i},$$

или, учитывая характер зависимости потенциальной энергии от координат x и x_i по (36.3),

$$f_i = -\frac{d\varepsilon_{ii}}{dx_i} = -\frac{d\varepsilon_{ii}}{dx}. \quad (36.6)$$

Для общей силы, с которой все молекулы системы действуют на стенку, можно написать

$$F = \sum_{i=1}^N f_i = -\frac{d}{dx} \sum_{i=1}^N \varepsilon_{ii}(x - x_i),$$

а для среднего значения этой силы

$$\langle F \rangle = \int \left[-\frac{d}{dx} \sum_{i=1}^N \varepsilon_{ii}(x - x_i) \right] e^{(F-\mathcal{E})/(kT)} d\Gamma.$$

Последнее выражение эквивалентно следующему:

$$\langle F \rangle = - \int \frac{d\mathcal{E}}{dx} e^{(F-\mathcal{E})/(kT)} d\Gamma. \quad (36.7)$$

Действительно, энергия системы равна

$$\mathcal{E} = \sum_{i=1}^N \varepsilon_{ii}(x - x_i) + \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_{0i}} + \mathcal{E}_{\text{п.вз}} + \mathcal{E}_{\text{п.вн}}, \quad (36.8)$$

где первое слагаемое представляет собой потенциальную энергию взаимодействия со стенкой, второе — кинетическую энергию молекул, а остальные — соответственно потенциальные энергии взаимодействия молекул между собой $\mathcal{E}_{\text{п.вз}}$ и с полем внешних сил $\mathcal{E}_{\text{п.вн}}$. Последние три слагаемых не зависят от координаты x стенки, так что после дифференцирования (36.8) получаем

$$\frac{d\mathcal{E}}{dx} = \frac{d}{dx} \sum_{i=1}^N \varepsilon_{ii}(x - x_i).$$

Давление — это сила, действующая на стенку, отнесенная к единице площади, поэтому

$$P = \frac{\langle F \rangle}{S} = - \int \frac{d\mathcal{E}}{S dx} e^{(F-\mathcal{E})/(kT)} d\Gamma. \quad (36.9)$$

Произведение Sdx равно изменению объема системы dV при перемещении стенки сосуда на dx , что позволяет переписать (36.9) в виде

$$P = - \int \frac{d\mathcal{E}}{dV} e^{(F-\mathcal{E})/(kT)} d\Gamma. \quad (36.10)$$

Значение интеграла (36.10) проще всего получить, исходя из условия нормировки (30.6), которое мы выпишем еще раз:

$$1 = \int e^{(F-\mathcal{E})/(kT)} d\Gamma. \quad (36.11)$$

Дифференцируя последнее соотношение по объему и учитывая, что от объема (координаты стенки) зависят энергия $\mathcal{E}$ и свободная энергия F , найдем

$$0 = \int e^{(F-\mathcal{E})/(kT)} \frac{1}{kT} \left(\frac{\partial F}{\partial V} - \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial V} \right) d\Gamma.$$

После сокращения на $1/(kT)$ можно переписать полученное условие в виде

$$\int \frac{\partial F}{\partial V} e^{(F-\mathcal{E})/(kT)} d\Gamma = \int \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial V} e^{(F-\mathcal{E})/(kT)} d\Gamma.$$

Поскольку свободная энергия не зависит от переменных интегрирования, то

$$\int \frac{\partial F}{\partial V} e^{(F-\mathcal{E})/(kT)} d\Gamma = \frac{\partial F}{\partial V} \int e^{(F-\mathcal{E})/(kT)} d\Gamma = \frac{\partial F}{\partial V},$$

где использовано условие нормировки (36.11). Таким образом, *если известна свободная энергия как функция объема и температуры, то уравнение состояния вычисляется по формуле*

$$P = - \frac{\partial F}{\partial V}. \quad (36.12)$$

В предыдущей главе была определена свободная энергия одноатомного идеального газа. По (31.9) она равна

$$F = -kTN [\ln V + 3/2 \ln T - \ln (2\pi m_0 k)^{3/2}].$$

Используя основное соотношение (36.12), находим уравнение состояния

$$P = kNT/V.$$

Если принять во внимание, что общее число молекул N выражается через массу газа, его молярную массу и постоянную Авогадро N_A , так что $N = N_A M/\mu$, то приходим к уравнению Клапейрона — Менделеева (36.2). Аналогичным образом можно найти уравнения состояния для жидкости или неидеального газа, если известна их свободная энергия.

§ 37. Термодинамический смысл свободной энергии

Свободная энергия, формально введенная выше через статистическую сумму, имеет определенный физический смысл. Для выяснения его рассмотрим некоторую систему в изотермическом процессе, т. е. при $T = \text{const}$. В начальном состоянии свободная энергия име-

ла одно значение, соответствовавшее начальному объему, а в конечном — другое, соответствующее конечному объему, но той же самой температуре. При бесконечно малом изменении объема изменение свободной энергии равно (учтено, что $T = \text{const}$ и, следовательно, $dT = 0$)

$$dF = \frac{\partial F}{\partial V} dV.$$

В силу (36.12) это можно переписать в виде

$$dF = -P dV.$$

Поскольку известно, что

$$P dV = dA,$$

где dA — работа, совершаемая системой при бесконечно малом расширении на dV , то оказывается, что $dF = -dA$. Интегрированием последнего равенства легко показать, что и для конечных изотермических расширений

$$\Delta F = -\Delta A.$$

Свободная энергия относится к числу функций состояния, т. е. функций, значение которых определяется состоянием системы (занимаемым ею объемом и температурой) и не зависит от того, каким образом система пришла в это состояние. В связи с этим можно сказать, что *свободная энергия F — это такая функция состояния, изменение которой в изотермическом процессе равно работе, совершенной системой, но взятой с обратным знаком.*

§ 38. Уравнение Гиббса — Гельмгольца

При дифференцировании условия нормировки по объему получилось важное соотношение, приводящее к уравнению состояния. Аналогичным образом дифференцирование условия нормировки по температуре дает столь же важное уравнение, носящее название уравнения Гиббса — Гельмгольца. После дифференцирования (36.11) по T получаем

$$\begin{aligned} 0 &= \int e^{(F-\mathcal{G})/(kT)} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F-\mathcal{G}}{kT} \right) d\Gamma = \\ &= \int e^{(F-\mathcal{G})/(kT)} \left(\frac{1}{kT} \frac{\partial F}{\partial T} - \frac{F-\mathcal{G}}{kT^2} \right) d\Gamma. \end{aligned}$$

Если умножить обе части равенства на kT^2 и правую часть представить в виде суммы интегралов, то

$$0 = \int T \frac{\partial F}{\partial T} e^{(F-\mathcal{G})/(kT)} d\Gamma - \int F e^{(F-\mathcal{G})/(kT)} d\Gamma + \int \mathcal{G} e^{(F-\mathcal{G})/(kT)} d\Gamma.$$

Вынося множители $T \frac{\partial F}{\partial T}$ и F , не зависящие от переменных интегрирования, за знак интеграла и используя значение интеграла нормировки, найдем

$$T \frac{\partial F}{\partial T} - F + \int \mathcal{E} e^{(F-\mathcal{E})/(kT)} d\Gamma = 0. \quad (38.1)$$

Интеграл в последнем выражении представляет собой среднее значение энергии различных состояний системы. Эта величина называется внутренней энергией системы и ее обозначают U , т. е.

$$U = \langle \mathcal{E} \rangle = \int \mathcal{E} e^{(F-\mathcal{E})/(kT)} d\Gamma.$$

Из (38.1) тогда следует

$$U = F - T \frac{\partial F}{\partial T}. \quad (38.2)$$

Таким образом, *внутренняя энергия есть функция состояния, равная среднему значению энергии системы, и ее значение может быть определено через свободную энергию с помощью уравнения Гиббса — Гельмгольца* (38.2).

Уравнение Гиббса — Гельмгольца справедливо для любой системы. Применим его в виде примера к одноатомному идеальному газу. Подставляя в (38.2) свободную энергию, определяемую выражением (31.9), найдем

$$U = F - T \frac{\partial F}{\partial T} = \frac{3}{2} kNT \quad (38.3)$$

или, иначе,

$$U = \frac{3}{2} \frac{M}{\mu} N_A kT = \frac{3}{2} \frac{M}{\mu} RT. \quad (38.3')$$

§ 39. Энтропия и ее термодинамический смысл

Можно дать следующее определение: *энтропией S называется функция состояния, равная*

$$S = - \frac{\partial F}{\partial T}. \quad (39.1)$$

Поскольку свободная энергия есть функция состояния, то естественно, что функциями состояния являются и величины, выражающиеся через нее или ее производные, т. е. давление, внутренняя энергия и энтропия. Важно, однако, выяснить термодинамический смысл введенной таким способом новой функции состояния.

Пусть в некотором обратимом процессе состояние системы меняется. На каждом этапе обратимого процесса можно считать, что система находится в равновесии и поэтому справедливо уравнение

Гиббса — Гельмгольца. При изменении состояния системы ее внутренняя энергия меняется на ΔU и по уравнению Гиббса — Гельмгольца

$$\Delta U = \Delta F - \Delta \left(T \frac{\partial F}{\partial T} \right).$$

Если изменение бесконечно мало, что соответствует бесконечно малому изменению объема dV и температуры dT , то

$$dU = dF - d \left(T \frac{\partial F}{\partial T} \right) = \frac{\partial F}{\partial V} dV + \frac{\partial F}{\partial T} dT - \frac{\partial F}{\partial T} dT - T d \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right).$$

Первое слагаемое в правой части может быть представлено в виде

$$\frac{\partial F}{\partial V} dV = - P dV = - dA,$$

где dA — работа, совершенная системой. Второе и третье слагаемые взаимно уничтожаются. Наконец, последнее слагаемое по введенному выше определению энтропии равно

$$- T d \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right) = T dS.$$

Таким образом,

$$dU = - dA + T dS \quad \text{или} \quad dS = (dU + dA)/T.$$

По первому началу термодинамики, выражающему закон сохранения энергии с учетом тепловых явлений, сумма изменения внутренней энергии и работы, совершенной системой, равна количеству теплоты dQ , подведенному к системе в рассматриваемом процессе. Итак,

$$dS = dQ/T. \quad (39.2)$$

Следовательно, *энтропия — это такая функция состояния системы, бесконечно малое изменение которой в обратимом процессе равно отношению бесконечно малого количества теплоты, введенного в этом процессе, к температуре, при которой оно вводилось.*

В конечном обратимом процессе изменение энтропии может быть подсчитано по формуле

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{dQ}{T}, \quad (39.3)$$

где интеграл берется от начального состояния 1 системы до конечного 2. Поскольку энтропия есть функция состояния, то замечательным свойством интеграла (39.3) является его независимость от формы контура, по которому он вычисляется.

В качестве примера на определение энтропии рассмотрим одноатомный идеальный газ. Дифференцируя свободную энергию (31.9) по температуре, найдем

$$S = kN \left[\ln V + \frac{3}{2} \ln T + \ln (2\pi m_0 k)^{3/2} \right] + \frac{3}{2} kN = \\ = \frac{M}{\mu} R \left[\ln V + \frac{3}{2} \ln T + \ln (2\pi m_0 k e)^{3/2} \right],$$

где e — основание натуральных логарифмов ($\ln e = 1$).

§ 40. Статистический смысл энтропии

Термодинамический смысл энтропии несколько абстрактен и не позволяет понять, почему эта функция состояния играет столь большую роль в статистической физике и термодинамике. Гораздо конкретнее тот статистический смысл, который можно вложить в эту функцию.

Из уравнения Гиббса — Гельмгольца имеем

$$S = (U - F)/T.$$

Поскольку

$$U = \int \mathcal{E} e^{(F - \mathcal{E})/(kT)} d\Gamma \quad \text{и} \quad F = \int F e^{(F - \mathcal{E})/(kT)} d\Gamma,$$

то можно написать

$$S = -k \frac{F - \langle \mathcal{E} \rangle}{kT} = -k \int \frac{F - \mathcal{E}}{kT} e^{(F - \mathcal{E})/(kT)} d\Gamma.$$

Функция

$$w = e^{(F - \mathcal{E})/(kT)}$$

есть плотность вероятности распределения Гиббса, так что энтропия

$$S = -k \int w \ln w d\Gamma = -k \langle \ln w \rangle. \quad (40.1)$$

Формула (40.1) соответствует введенному в § 12 определению энтропии как меры неопределенности или хаотичности. Некоторая разница обусловлена наличием размерного множителя k , а также тем, что в (12.1) мы имели дело с дискретным (счетным) числом событий и поэтому проводилось суммирование, а в (40.1) — с непрерывным, так что суммирование пришлось заменить на интегрирование.

Таким образом, *статистический смысл энтропии состоит в том, что она есть умноженная на постоянную Больцмана мера хаотичности состояния системы.*

Впоследствии мы увидим, что соотношение (40.1) играет очень важную роль в статистике и лежит в основе фундаментального принципа, из которого можно последовательно вывести всю статистику равновесных состояний. Этот принцип тесно связан со вторым

началом термодинамики, обсуждение которого будет начато в следующем параграфе.

В одном из своих вариантов формула (40.1) запечатлена на памятнике, установленном на центральном кладбище Вены крупнейшему физическому, прославившемуся своими работами в области статистической физики, — Л. Больцману (1844—1906).

§ 41. Энтропия и второе начало термодинамики

Второе начало наряду с первым является тем основным положением, которое лежит в основе всей термодинамики и отражает глубокие закономерности явлений, наблюдаемых в системах, состоящих из очень большого числа микроскопических частиц. Известны различные эквивалентные между собой формулировки второго начала. Так, например, одна из формулировок гласит: *невозможно, отняв тепло от системы, полностью превратить его в работу без того, чтобы в системе или окружающей ее среде не произошли другие одновременные изменения*. Если при изотермическом расширении идеального газа совершается работа за счет тепла, поступающего из термостата, то, когда процесс закончился, газ будет занимать больший объем, т. е. произойдут изменения по сравнению с первоначальным состоянием. Можно заставить газ или какое-либо другое рабочее тело совершить замкнутый обратимый цикл, при этом конечное состояние будет совпадать с начальным, но тогда, по второму началу, не все тепло, взятое от нагревателя, будет превращено в работу, а часть его обязательно должна быть отдана при более низкой температуре в холодильник. Отсюда следует вторая формулировка: *невозможно осуществить периодически действующую тепловую машину, полностью превращающую в работу все переданное ей тепло (вечный двигатель второго рода)*.

Если бы был возможен вечный двигатель второго рода, то, приведя его в контакт с холодильником, мы могли бы получить некоторое количество работы. Воспользовавшись этой работой для приведения в действие обратимой холодильной машины, можно было бы, забрав еще некоторое количество тепла из холодильника, перевести его и тепловую энергию, равную полученной работе, в нагреватель. Таким образом, оказалось бы возможным, взяв некоторое количество тепла от менее нагретого тела (холодильник), перевести его к более нагретому (нагреватель) так, чтобы после завершения процесса все рабочие тела оказались в исходном состоянии. Поскольку вечный двигатель второго рода невозможен, то невозможен и указанный выше процесс, т. е. *невозможно перевести тепло от менее нагретого тела к более нагретому без того, чтобы при этом не произошли другие одновременные изменения*.

На первый взгляд представляется удивительным, что приведенные выше общие формулировки эквивалентны очень простому и точному математическому утверждению, а именно: *в обратимом процессе величина*

$$dQ/T$$

$$(41.1)$$

есть полный дифференциал. Другими словами, при переходе обратимым образом из одного состояния в бесконечно близкое другое выражение (40.1) не зависит от того, каков был путь (процесс) перехода, а только от начального и конечного состояний.

Выше было показано, что из распределения Гиббса вытекает соотношение

$$dQ/T = dS,$$

где S — функция состояния, а следовательно, dS — полный дифференциал, т. е. было доказано второе начало термодинамики в последней из приведенных формулировок. Остается лишь выяснить, каким образом эта последняя формулировка приводит к предыдущим. Рассмотрим с этой целью какой-либо замкнутый обратимый процесс, например представленный на P — V -диаграмме рис. 6.2. Полезная работа, полученная в этом цикле, изображается заштрихованной на рис. 6.2. площадью:

$$A = \oint P dV$$

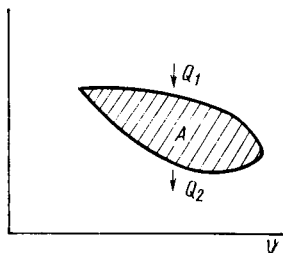


Рис. 6.2

и равна разности между количеством теплоты Q_1 , введенным в систему, и количеством теплоты $-Q_2$, отданным системой в холодильник. Последнее утверждение вытекает из первого начала термодинамики, поскольку по завершению цикла система возвращается в исходное состояние, поэтому изменение ее внутренней энергии равно нулю. С другой стороны, если обойти цикл, то, поскольку энтропия есть функция состояния, должно быть

$$\oint dS = \oint \frac{dQ}{T} = 0. \quad (41.2)$$

Температура T — положительная величина, поэтому если интеграл равен нулю, то не может быть, чтобы все время было $dQ > 0$, т. е. чтобы тепло все время поступало в систему; должны быть участки, на которых $dQ < 0$, т. е. тепло отдается. Когда в цикле совершена работа, то

$$A = Q_1 - Q_2 > 0.$$

Условие (41.2) может при этом выполняться только в том случае, если тепло отдается при в среднем более низкой температуре T_2 , чем средняя температура T_1 , при которой оно получается, так чтобы при $Q_1 > Q_2$ было

$$Q_1/T_1 = Q_2/T_2.$$

Этим доказана вторая или эквивалентная ей первая формулировка.

Чтобы убедиться в справедливости третьей формулировки, предположим, что есть холодильник при температуре T_2 , меньшей температуры T_1 нагревателя. Пусть от холодильника взято тепло Q_2 и

переведено в нагреватель $-Q_1$. Если нет одновременных изменений в системе и окружающей среде, то, следовательно, окружающая среда не совершала работы и, по закону сохранения энергии, $Q_2 = -Q_1$, но тогда из-за неравенства температур не может выполняться равенство

$$\oint \frac{dQ}{T} = \frac{-Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0,$$

так что справедлива и третья формулировка.

Второе начало термодинамики позволяет сделать важные заключения о к. п. д. тепловых машин. Под к. п. д. принято понимать отношение полезной работы A , совершенной машиной в замкнутом цикле, к количеству теплоты Q_1 , взятого ею от нагревателя:

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

Максимальный к. п. д. получается при наибольшем при данных условиях отношении Q_1/Q_2 . Если машина обратимая, то должно выполняться условие

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0,$$

из которого следует, что Q_1 может быть тем больше, чем выше температура T_1 нагревателя, а Q_2 тем меньше, чем ниже температура T_2 холодильника. Из сказанного вытекает, что из всех циклов, обладающих одной и той же максимальной температурой нагревателя T_1° и минимальной температурой холодильника T_2° , наибольший к. п. д. имеет цикл Карно, т. е. цикл, состоящий из двух изотермических ($T_1 = \text{const} = T_1^\circ$ и $T_2 = \text{const} = T_2^\circ$) и двух адиабатических процессов, в которых передача теплоты отсутствует.

Определим теперь к. п. д. цикла Карно, написав

$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_{T_1=T_1^\circ} \frac{dQ}{T} + \int_{T_2=T_2^\circ} \frac{dQ}{T},$$

где опущены интегралы по адиабатам, так как в адиабатическом процессе $dQ = 0$. Используя условие изотермичности, получаем

$$\oint \frac{dQ}{T} = \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} \quad \text{или} \quad Q_2/Q_1 = T_2/T_1. \quad (41.3)$$

Но по определению к. п. д.

$$\eta = (Q_1 - Q_2)/Q_1 = 1 - Q_2/Q_1,$$

так что, учитывая (41.3), найдем

$$\eta = 1 - T_2/T_1 = (T_1 - T_2)/T_1. \quad (41.4)$$

Таким образом, к. п. д. цикла Карно определяется соотношением (41.4) и не зависит от того, какое рабочее тело (газ, жидкость) используется при реализации этого цикла.

§ 42. Реальный газ

Используем полученные в настоящей главе соотношения, а также выражение для свободной энергии реального газа, приведенное в § 35, для выяснения некоторых свойств реального газа.

По (35.8) свободная энергия имеет вид

$$F = -NkT \left[\frac{i}{2} \ln T - \ln V + \frac{N-1}{2} \frac{\delta}{V} + \ln(2\pi mk)^{3/2} \right], \quad (42.1)$$

где i — число степеней свободы молекул газа.

Уравнение состояния легко получается с помощью (36.12). Действительно,

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = NkT \left(\frac{1}{V} - \frac{N-1}{2} \frac{\delta}{V^2} \right). \quad (42.2)$$

Поскольку число молекул $N = MN_A/\mu$, где M/μ — число молей, то (42.2) можно переписать в виде

$$P = \frac{M}{\mu} RT \left[\frac{1}{V} - \frac{N-1}{2} \frac{\delta}{V^2} \right]. \quad (42.2')$$

При очень больших объемах, когда $\frac{N-1}{2} \frac{\delta}{V} \ll 1$, уравнение состояния реального газа переходит в уравнение состояния идеального газа. При меньших объемах наблюдается расхождение. Поскольку вывод (42.1) с самого начала был сделан в предположении, что $\frac{N-1}{2} \frac{\delta}{V} < 1$, то ясно, что речь идет об относительно небольших отличиях реального газа от идеального.

Давление реального газа при данной температуре и объеме может быть как больше, так и меньше, чем у идеального. Все зависит от знака величины $(N-1)\delta/2$, которая при учете (35.5) записывается в виде

$$\frac{(N-1)\delta}{2} = \frac{N-1}{2} \frac{4\pi}{3} (a_0^3 - b_0^3) (e^{A_0/(kT)} - 1) - \frac{N-1}{2} \frac{4\pi}{3} b_0^3. \quad (42.3)$$

Отрицательная часть этой величины имеет простой физический смысл. Действительно, поскольку b_0 — диаметр молекулы, то ее объем равен

$$\frac{4}{3} \pi \left(\frac{b_0}{2} \right)^3 = \frac{\pi}{6} b_0^3.$$

Число молекул в газе очень велико, поэтому можно положить $N-1 \approx N$. Теперь видно, что отрицательный член равен учетверенному объему всех молекул.

Положительный член интерпретируется несколько сложнее. Отметим, что при $A_0 \ll kT$ он упрощается, так как тогда

$$e^{A_0/(kT)} - 1 \approx A_0/(kT). \quad (42.4)$$

Множитель

$$\frac{N-1}{2} \frac{4}{3} \pi (a_0^3 - b_0^3)$$

имеет смысл половины объема, в котором сказывается притяжение молекул.

Сравним уравнение состояния (42.2) с известным из общего курса физики уравнением Ван-дер-Ваальса, которое часто применяют для описания состояния реальных газов и их перехода в жидкое состояние. Это уравнение имеет вид

$$\left(P + \frac{M^2}{\mu^2} \frac{a}{V^2}\right) \left(V - \frac{M}{\mu} b\right) = RT \frac{M}{\mu},$$

или

$$P = \frac{(M/\mu) RT}{V - (M/\mu) b} - \frac{M^2}{\mu^2} \frac{a}{V^2}.$$

Если мы ограничиваемся объемами $V \gg bM/\mu$, то приближенно с точностью до членов первого порядка по отношению $bM/\mu V$ получим

$$P = \frac{M}{\mu} \frac{RT}{V} + \frac{M^2}{\mu^2} \frac{RT}{V^2} b - \frac{M^2}{\mu^2} \frac{a}{V^2}. \quad (42.5)$$

Это уравнение совпадает с полученным выше теоретически уравнением (42.2), которое при учете (42.3) может быть записано в виде

$$\begin{aligned} P = & \frac{M}{\mu} \frac{RT}{V} + \frac{M}{\mu} \frac{RT}{V^2} \frac{N-1}{2} \frac{4}{3} \pi b_0^3 - \\ & - \frac{M}{\mu} \frac{RT}{V^2} \frac{N-1}{2} (a_0^3 - b_0^3) \frac{4}{3} \pi \frac{A_0}{kT}. \end{aligned}$$

Сравнение с (42.5) показывает, что они совпадают, если

$$b = \frac{\mu}{M} \frac{N-1}{2} \frac{4}{3} \pi b_0^3 \approx \frac{N_A}{2} \frac{4}{3} \pi b_0^3, \quad (42.6)$$

т. е. если b — учетверенный объем всех молекул, содержащихся в одном моле, и если

$$\begin{aligned} a = & \frac{\mu}{M} \frac{R}{k} \frac{N-1}{2} \frac{4}{3} \pi (a_0^3 - b_0^3) A_0 \simeq \\ \simeq & \frac{N_A}{2} \frac{R}{k} \frac{4}{3} \pi (a_0^3 - b_0^3) A_0 = \frac{N_A^2}{2} \frac{4}{3} \pi (a_0^3 - b_0^3) A_0. \end{aligned} \quad (42.7)$$

Таким образом, статистический метод приводит к уравнению состояния, совпадающему при больших объемах с уравнением

Ван-дер-Ваальса, и позволяет выразить постоянные a и b этого уравнения через параметры, характеризующие молекулы (a_0, b_0, A_0). Отметим, что в принципе вывод выражения для свободной энергии может быть уточнен и тогда получится более точное уравнение состояния. Рассмотрение этих вопросов выходит, однако, за рамки данной книги.

Обратимся теперь к вычислению внутренней энергии реального газа. По уравнению Гиббса — Гельмгольца (38.2) с помощью (42.1) получаем

$$\begin{aligned} U &= \frac{i}{2} NkT + NkT^2 \frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{N-1}{2} \delta \right] = \\ &= \frac{M}{\mu} \frac{i}{2} RT + \frac{M}{\mu} T^2 \frac{R}{V} \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{N-1}{2} \delta \right]. \end{aligned}$$

Поскольку выражение для $\delta(N-1)/2$ при учете соотношений (42.6) и (42.7) в приближении, оговариваемом условием (42.4), может быть записано в виде

$$\frac{\delta(N-1)}{2} = \frac{M}{\mu} \left(\frac{a}{RT} - b \right), \quad (42.8)$$

то легко видеть, что

$$\frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{N-1}{2} \delta \right] = \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{M}{\mu} \left(\frac{a}{RT} - b \right) \right] = -\frac{M}{\mu} \frac{a}{RT^2}.$$

Таким образом, внутренняя энергия оказывается равной

$$U = \frac{M}{\mu} \frac{i}{2} RT - \left(\frac{M}{\mu} \right)^2 \frac{a}{V}. \quad (42.9)$$

Из (42.9) видно, что внутренняя энергия реального газа отличается от внутренней энергии идеального членом $-\left(\frac{M}{\mu}\right)^2 \frac{a}{V}$, который учитывает потенциальную энергию взаимного притяжения молекул. Внутренняя энергия зависит от объема, занимаемого газом.

Используя уравнение (39.1), легко вычислить энтропию реального газа. С учетом (42.8) имеем

$$\begin{aligned} S &= -\frac{\partial F}{\partial T} = Nk \left[\frac{i}{2} \ln T + \ln V - \frac{M}{\mu} \frac{b}{V} + \frac{M}{\mu} \frac{a}{VRT} + \right. \\ &\quad \left. + \ln(2\pi mk)^{3/2} \right] + \frac{i}{2} Nk - Nk \left(\frac{M}{\mu} \right) \frac{a}{VRT}. \end{aligned}$$

Поскольку $Nk = MR/\mu$, то

$$S = \frac{M}{\mu} R \left[\frac{i}{2} \ln T - \ln V - \frac{M}{\mu} \frac{b}{V} \right] + \text{const.} \quad (42.10)$$

Энтропия реального газа оказывается несколько меньшей, чем у идеального, из-за наличия сил отталкивания. Это приводит к от-

лично в связи между температурой и объемом в адиабатическом процессе от той, которая имеет место для идеального газа в тех же условиях. Более подробно этот вопрос рассматривается в задаче 3 к данной главе.

§ 43. Теплоемкость

Теплоемкостью называют величину, численно равную количеству теплоты, которое необходимо сообщить системе, чтобы нагреть ее на 1 К:

$$C = \frac{dQ}{dT}.$$

В газах, сжимаемость которых очень велика, необходимо различать теплоемкость при постоянном объеме C_V и теплоемкость при постоянном давлении C_P . В конденсированных системах (жидкости, твердые тела) изменение объема, как правило, настолько мало, что разницей между C_V и C_P можно пренебречь.

Поскольку по первому началу термодинамики

$$dQ = dU + dA = dU + P dV, \quad (43.1)$$

то для теплоемкости получаем

$$C = \frac{dU}{dT} + P \frac{dV}{dT}.$$

При постоянном объеме $\frac{dV}{dT} = 0$ и, следовательно,

$$C_V = \frac{dU}{dT}. \quad (43.2)$$

Соотношение (43.2) объясняет, почему теплоемкость является величиной, представляющей большой практический интерес. Она относительно просто измеряется, и поэтому ее можно использовать для экспериментального определения внутренней энергии системы. Если температура растет, а давление постоянно, то объем системы увеличивается, поэтому теплоемкость при постоянном давлении больше, чем теплоемкость при постоянном объеме:

$$C_P = \frac{dU}{dT} + P \frac{dV}{dT} = C_V + P \frac{dV}{dT}. \quad (43.3)$$

Очень часто имеют дело с удельной теплоемкостью, т. е. теплоемкостью, отнесенной к массе:

$$c_V = C_V/M, \quad c_P = C_P/M. \quad (43.4)$$

Иногда используют молярную теплоемкость (теплоемкость одного моля)

$$c_{mV} = C_V\mu/M, \quad c_{mP} = C_P\mu/M. \quad (43.5)$$

Обратимся теперь к теплоемкости идеального газа. Если использовать соотношение (33.5) для внутренней энергии идеального газа, то теплоемкость при постоянном объеме определится формулой

$$C_V = \frac{M}{\mu} \frac{i}{2} R \quad (43.6)$$

или для молярной теплоемкости

$$c_{mV} = (i/2) R. \quad (43.7)$$

Когда давление постоянно, то из (43.3) вытекает

$$\begin{aligned} C_P &= C_V + P \frac{dV}{dT} = C_V + \frac{d}{dT} (PV) = C_V + \frac{d}{dT} \left(\frac{M}{\mu} RT \right) = \\ &= C_V + \frac{M}{\mu} R. \end{aligned} \quad (43.8)$$

Здесь использовано уравнение Клапейрона — Менделеева. При учете (43.6) последнее соотношение можно записать также в форме

$$C_P = \frac{M}{\mu} \frac{i+2}{2} R. \quad (43.9)$$

Для молярной теплоемкости при постоянном давлении из (43.8) вытекает

$$c_{mP} = c_{mV} + R. \quad (43.10)$$

Это важное соотношение Майера сыграло большую роль в истории физики при установлении закона сохранения энергии и определении механического эквивалента теплоты.

Теплоемкости представляют собой удобные величины для проверки согласия теории и опыта. Эксперимент показывает, что соотношения (43.6) — (43.9) в целом ряде случаев выполняются очень хорошо и, таким образом, как будто подтверждают справедливость теории. Однако, как уже указывалось в § 33, выводы классической теории на самом деле противоречат эксперименту. Если, например, учесть степени свободы, относящиеся к отдельным электронам, то общее число степеней свободы атома i оказалось бы значительно большим, чем допускалось до сих пор. Степени свободы, относящиеся к электронам, тоже должны бы дать свой вклад в теплоемкость, так что она получилась бы много больше той, которая наблюдается на опыте.

Таким образом, *часть степеней свободы по некоторым причинам, неизвестным в классической статистике, не должна учитываться*. Об этом же говорит тот факт, что при охлаждении у некоторых газов, например у водорода, еще до конденсации наблюдается уменьшение теплоемкости, которое можно объяснить лишь предположив, что число степеней свободы изменяется и вместо пяти постепенно становится равным трем. Об этом эффекте говорят как о случае, когда вращательные степени свободы «вымораживаются». С другой стороны, лишь у относительно простых многоатомных мо-

лекул, таких, как молекула воды H_2O или метана CH_4 , число степеней свободы равно шести. В более сложных молекулах, например этилового спирта C_2H_6O , теплоемкость оказывается большей, чем та, которая соответствует идеальному газу с шестью степенями свободы. Этот факт сам по себе не удивителен и лишь означает, что следует принять во внимание степени свободы, учитывающие возможность относительного движения атомов в молекуле. Попытка количественного учета этих степеней свободы в рамках классической статистики не может привести к согласию с опытом. В общих чертах это объясняется следующим.

Движение атомов относительно друг друга при тех малых смещениях, которые обычно имеют место в молекуле, можно достаточно точно описать, считая, что атомы связаны квазиупругими силами. Поэтому на каждую степень свободы приходится энергия $kT/2$, соответствующая кинетической энергии, и $kT/2$ — потенциальной. Полная средняя энергия оказывается, таким образом, пропорциональной температуре, откуда следует, что теплоемкость при постоянном объеме постоянна. Опыт убедительно показывает, что это не так и что теплоемкость растет с ростом температуры.

Объяснение этих парадоксов классической статистической физики было получено лишь при учете квантовых эффектов.

Задачи к главе 6

1. Исходя из выражения для свободной энергии идеального одноатомного газа, найдите работу, которую он совершает в изотермическом процессе, расширяясь от V_1 до V_2 .

Решение. По термодинамическому смыслу свободной энергии,

$$A = F_1 - F_2.$$

Используя выражение (31.9), получаем

$$A = -RT \frac{M}{\mu} \left[\ln V_1 + \frac{3}{2} \ln T + \ln (2\pi m_0 k e)^{3/2} \right] + \\ + RT \frac{M}{\mu} \left[\ln V_2 + \frac{3}{2} \ln T + \ln (2\pi m_0 k e)^{3/2} \right] = RT \frac{M}{\mu} \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right).$$

2. Исходя из выражения для энтропии идеального одноатомного газа, найдите связь между температурой и объемом в адиабатическом процессе.

Решение. В адиабатическом процессе энтропия не меняется, поэтому

$$0 = S_1 - S_2 = \frac{M}{\mu} R \left[\ln V_1 + \frac{3}{2} \ln T_1 + \ln (2\pi m_0 k e)^{3/2} \right] - \\ - \frac{M}{\mu} R \left[\ln V_2 + \frac{3}{2} \ln T_2 + \ln (2\pi m_0 k e)^{3/2} \right]$$

или

$$\ln V_1 + \frac{3}{2} \ln T_1 = \ln V_2 + \frac{3}{2} \ln T_2,$$

т. е.

$$V_1 T_1^{3/2} = V_2 T_2^{3/2}.$$

3. Найдите связь между температурой и объемом в адиабатическом процессе для реального газа.

Решение. Из условия адиабатичности $S = \text{const}$ с помощью (42.10) находим

$$\frac{i}{2} \ln T + \ln V - \frac{M}{\mu} \frac{b}{V} = \text{const}$$

или после потенцирования

$$T^{i/2} V e^{-\frac{M}{\mu} \frac{b}{V}} = \text{const.}$$

Поскольку по предположению $Mb/(\mu V) \ll 1$, то, ограничиваясь двумя первыми членами разложения экспоненты в ряд, можно написать

$$T^{i/2} V \left(1 - \frac{M}{\mu} \frac{b}{V} \right) = \text{const}$$

или окончательно

$$T^{i/2} \left(V - \frac{M}{\mu} b \right) = \text{const.}$$

Таким образом, в соответствии с уравнением Ван-дер-Ваальса газ ведет себя так, как будто его свободный объем меньше объема сосуда на учетверенный объем всех входящих в его состав молекул.

ГЛАВА 7

НЕКОТОРЫЕ СВЕДЕНИЯ
ИЗ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

§ 44. Квантовые свойства излучения

К концу XIX в. было установлено, что свет имеет электромагнитную волновую природу, однако в начале XX в. выяснилось, что для объяснения целого ряда явлений необходимо также привлечь представления о квазичастицах света — фотонах. Квантовые свойства электромагнитного излучения проявляются при его взаимодействии с веществом (при поглощении, излучении и т. д.) и состоят в том, что передача энергии и импульса от волны к веществу осуществляется конечными порциями. Так, например, энергия света определенной частоты ν (определенной длины волны λ) поглощается и излучается порциями — квантами, энергия которых определяется формулой

$$\epsilon = 2\pi\hbar\nu, \quad (44.1)$$

где $\hbar = 1,06 \cdot 10^{-34}$ Дж·с $= 1,06 \cdot 10^{-27}$ эрг·с — постоянная Планка. Впервые необходимость введения представления о квантах была осознана Планком при работе над теорией излучения черного тела. Впоследствии она была подтверждена во многих других оптических эффектах, таких, например, как фотоэффект, излучение атомов и молекул и т. п.

По известному соотношению Эйнштейна, уже использовавшемуся в гл. 5, энергия связана с массой:

$$\epsilon = mc^2. \quad (44.2)$$

Таким образом, если сопоставить с квантом световой энергии представление о некоторой световой частице, называемой фотоном, то, поскольку скорость распространения света равна c , импульс фотона оказывается равным

$$p = mc = \epsilon/c.$$

Подставляя в последнее соотношение энергию фотона по (44.1), получим

$$p = 2\pi\hbar\nu/c = 2\pi\hbar/\lambda = \hbar k, \quad (44.3)$$

где $k = 2\pi/\lambda$ (44.4)

— так называемое волновое число фотона.

Отметим, что квантовые свойства излучения проявляются не столько в том, что электромагнитные волны следует рассматривать как поток частиц — фотонов, сколько в учете того, что волна обменивается с веществом конечными порциями энергии и импульса в соответствии с формулами (44.1) и (44.3).

§ 45. Волновые свойства частиц

Целый ряд опытных фактов убеждает нас в том, что не только волны, в частности свет, обладают корпускулярными свойствами, но и, наоборот, частицы обладают свойствами волн. Пожалуй, наиболее ярким подтверждением этого положения, высказанного впервые де Бройлем в 1923 г., является дифракция электронов.

Как известно, при прохождении волн через диафрагмы (щель) на экране, установленном вдали от щели за собирающей линзой, наблюдается чередование максимумов и минимумов интенсивности в форме полос. Все полосы, соответствующие максимуму интенсивности, кроме центральной полосы, приходятся на область геометрической тени.

Пусть на щель нормально к ней, т. е. вдоль направления, выбранного за направление оси z , подает плоская монохроматическая световая волна, в которой вектор напряженности электрического поля E описывается выражением

$$E = E_0 \cos(\omega t - kz),$$

где E_0 — амплитуда вектора напряженности, $\omega = 2\pi\nu$ — циклическая частота, $k = 2\pi/\lambda$ — волновое число.

Уравнение волны может быть записано и в комплексной форме:

$$E = E_0 e^{-i(\omega t - kz)}.$$

Из теории дифракции известно, что направление φ на первый минимум дифракционной картины определяется соотношением

$$\sin \varphi = \lambda/a, \quad (45.1)$$

где a — ширина щели. Это соотношение можно пояснить следующим образом. Луч 2, проходящий через середину щели (рис. 7.1), после дифракции в направлении φ обладает разностью хода

$$\Delta = \frac{a}{2} \sin \varphi$$

по отношению к лучу 1, проходящему через край щели. Если выполнено условие (45.1), то разность хода Δ приводит к сдвигу по

фазе между лучами, равному π , и, следовательно, попадая на экран, лучи гасят друг друга. Нетрудно убедиться, что все лучи разбиваются на пары, гасящие друг друга, если направление φ удовлетворяет условию (45.1). Действительно, лучу $1'$ (рис. 7.1) можно сопоставить луч $2'$, проходящий на таком же расстоянии от луча 2, на каком луч $1'$ проходит от луча 1. Разность фаз между ними тоже равна π . Таким образом, взаимно гасятся все лучи, а направление φ действительно соответствует минимуму интенсивности. В нижней части рис. 7.1 представлено распределение интенсивности

света на экране в зависимости от угла φ .

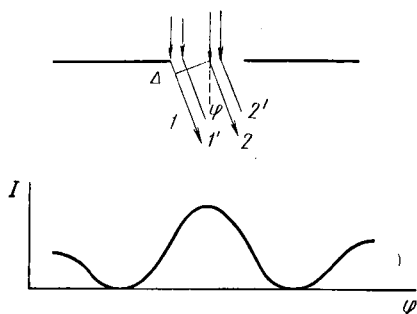


Рис. 7.1

В случае дифракции на двух щелях распределение интенсивности получается иное, оно не совпадает с суммой интенсивностей, имеющих место для каждой из щелей по отдельности.

В опытах Дэвисона и Джермера (1927) впервые было обнаружено, что при отражении от кристаллов электроны тоже испытывают дифракцию. Впоследствии в опытах В. А. Фаб-

риканта, Н. Г. Сушкина и Л. М. Бибермана дифракция наблюдалась при столь малой интенсивности потока электронов, что было исключено взаимодействие между ними и каждый электрон дифрагировал самостоятельно. Явление дифракции электронов находится в резком противоречии с обычным представлением о них как о классических частицах. Это противоречие особенно ярко проявляется при интерпретации дифракционного опыта на двух щелях. То, что картина дифракции на двух щелях отлична от той, которая получается на одной, связано с прохождением волны одновременно через обе щели и в интерференции этих ее двух участков между собой. С точки зрения классических представлений электрон-частица проходит либо через одну, либо через другую щель, и совершенно непонятно, почему на него при прохождении через одну щель влияет присутствие соседней, через которую он не проходил.

Для объяснения этого и целого ряда других эффектов пришлось отказаться от механики классической и перейти к квантовой, или волновой, механике. При учете волновых свойств каждой частицы, в частности электрону, сопоставляется некоторая волна. Если ограничиться частицами, находящимися в бесконечно глубоком потенциальном ящике достаточно большого объема V , то каждой частице можно сопоставить волну де Бройля, имеющую вид

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{-i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})}. \quad (45.2)$$

Частота ω волны и ее волновой вектор $\mathbf{k}$ получаются обращением формул (44.1) и (44.3), определяющих корпускулярные свойства волн. Таким образом, имеем:

$$\omega = \varepsilon/\hbar, \quad (45.3)$$

$$\mathbf{k} = \mathbf{p}/\hbar, \quad (45.4)$$

где ε — энергия частицы, $\mathbf{p}$ — ее импульс. Физический смысл Ψ -волны, описывающей поведение частицы, состоит в том, что величина

$$dW = |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 d\tau \quad (45.5)$$

равна вероятности обнаружить частицу в объеме $d\tau$ в окрестности точки с радиус-вектором $\mathbf{r}$ в момент времени t . Для частицы в потенциальном ящике из (45.5) с помощью (45.2) следует, что

$$dW = d\tau/V,$$

т. е. вероятности пребывания частицы в любой точке одинаковы.

Объяснение дифракционного опыта состоит в том, что при падении на щель волна де Бройля свободного электрона испытывает дифракцию и в некоторых направлениях ее интенсивность (т. е. вероятность обнаружить электрон) оказывается максимальной, а в некоторых — минимальной.

Таким образом, *частицы обладают волновыми свойствами, для описания которых необходимо, в частности, каждой частице, находящейся в бесконечно глубоком потенциальном ящике большого объема V , сопоставить волну де Бройля (45.2) с частотой ω и волновым вектором, определенными формулами (45.3) и (45.4).*

§ 46. Квантование излучения

Электромагнитное излучение, находящееся в полости с идеально проводящими стенками (металлическая полость), существует в ней в форме стоячих волн определенных частот. Частота волны определяется из условия, что на границе со стенкой должен быть узел электрического поля (электрическое поле равно нулю), так как в противном случае в стенке протекает большой ток и волна быстро затухает из-за джоулевых потерь.

Пусть, например, имеется прямоугольная металлическая полость со сторонами a , b и c , выбранными соответственно за направления x , y и z прямоугольной системы координат (рис. 7.2). Если вдоль оси x распространяется бегущая волна с напряженностью

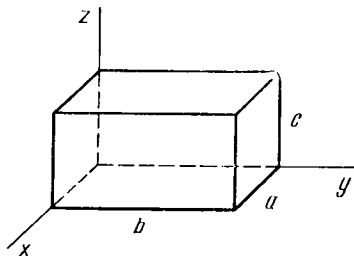


Рис. 7.2

$$E_1 = E_0 e^{-i(\omega t - k_x x)},$$

то, отражаясь от стенки полости, она порождает обратную бегущую волну

$$E_2 = E_0 e^{-i(\omega t + k_x x + \alpha)},$$

где α — угол, характеризующий сдвиг фазы при отражении. Интерференция E_1 и E_2 дает стоячую волну

$$\begin{aligned} E &= E_1 + E_2 = \\ &= E_0 e^{-i\omega t} (e^{ik_x x} + e^{-ik_x x - i\alpha}) = 2E_0 e^{-i\omega t} e^{-i\alpha/2} \cos\left(k_x x + \frac{\alpha}{2}\right). \end{aligned}$$

Пусть начало координат выбрано так, что первая стенка, перпендикулярная оси x , расположена при $x=0$, а вторая — при $x=a$, тогда должны иметь место следующие условия:

$$E|_{x=0} = 2E_0 e^{-i\omega t} e^{-i\alpha/2} \cos \frac{\alpha}{2} = 0,$$

$$E|_{x=a} = 2E_0 e^{-i\omega t} e^{-i\alpha/2} \cos\left(k_x a + \frac{\alpha}{2}\right) = 0.$$

Из первого находим угол α . Поскольку $\cos(\alpha/2) = 0$, то $\alpha = \pi$. Второе условие приводит к равенству

$$\cos\left(k_x a + \frac{\pi}{2}\right) = -\sin(k_x a) = 0,$$

т. е.

$$k_x = \frac{\pi}{a} m_x, \quad (46.1)$$

где m_x — произвольное целое число, $m_x = 1, 2, \dots$. Таким образом, возможны не всякие значения волнового числа k_x , а только те, которые удовлетворяют условию (46.1). Используя связь волнового числа с длиной волны, найдем, что возможны лишь длины волн, удовлетворяющие соотношению

$$m_x \frac{\lambda}{2} = a,$$

т. е. на длине стороны полости должно укладываться целое число полуволн.

Аналогичным образом, если бегущая волна распространяется вдоль оси y , устанавливается стоячая волна, для которой

$$k_y = \frac{\pi}{b} m_y, \quad (46.2)$$

где m_y тоже принимает произвольные целые значения $m_y = 1, 2, \dots$. То же самое имеет место для волны, направленной вдоль оси z :

$$k_z = \frac{\pi}{c} m_z \quad (46.3)$$

($m_z = 1, 2, \dots$). Наконец, в общем случае, когда волна распространяется в произвольном направлении, характеризуемом волновым вектором $\mathbf{k}$ с компонентами $\{k_x, k_y, k_z\}$, устанавливается стоячая волна, для которой компоненты волнового вектора удовлетворяют

всем трем условиям (46.1), (46.2) и (46.3). Поскольку длина волны связана с волновым вектором соотношением $2\pi/\lambda = |\mathbf{k}|$, то для возможных длин волн получаем следующий результат:

$$\lambda = 2 \left(\sqrt{\frac{m_x^2}{a^2} + \frac{m_y^2}{b^2} + \frac{m_z^2}{c^2}} \right)^{-1}.$$

По ряду причин удобнее иметь дело не со стоячими, а с бегущими волнами, для которых, в частности, справедливы важные уравнения (44.1) и (44.3). Хотя каждая стоячая волна состоит из двух бегущих, распространяющихся навстречу друг другу, но амплитуды этих волн равны друг другу, так что их нельзя считать независимыми. Таким образом, число пар бегущих волн равно числу возможных стоячих волн. Было бы удобно считать амплитуды бегущих волн независимыми друг от друга, но тогда число независимых переменных, описывающих электромагнитные колебания в полости, т. е. амплитуд E_0 , соответствующих каждому значению вектора $\mathbf{k}$, оказывается в два раза больше, чем должно быть. Используют следующий выход из положения. Принимают, что на длине стороны полости укладывается целое число длин волн, а не целое число полуволн, как это в действительности имеет место, т. е. вместо соотношений (46.1), (46.2) и (46.3) используют следующие:

$$k_x = (2\pi/a) m_x, \quad k_y = (2\pi/b) m_y, \quad k_z = (2\pi/c) m_z. \quad (46.4)$$

Таким образом, число возможных длин волн оказывается в два раза меньше, но зато теперь можно амплитуды соответствующих им бегущих волн считать независимыми, так как при этом сохраняется правильное число независимых переменных. По существу, в этом методе две стоячие волны с близкими λ , относящиеся к двум значениям $\mathbf{k}$ [например, $k_x = (\pi/a) 2m_x$, $k_y = 0$, $k_z = 0$ и $k_x = (\pi/a) (2m_x + 1)$, $k_y = 0$, $k_z = 0$], заменяются двумя бегущими в противоположные стороны волнами с одним и тем же значением $\mathbf{k}$ [$k_x = (2\pi/a) m_x$, $k_y = 0$, $k_z = 0$], но с независимыми амплитудами. Если стороны полости много больше, чем длина интересующих нас волн, то такая замена не приведет к большой ошибке. Поскольку в конечном счете нас будет интересовать излучение в неограниченном пространстве, то в окончательных результатах следует перейти к пределу при сторонах a , b , c , стремящихся к бесконечности, и тогда переход от стоячих волн к бегущим оказывается справедливым уже не приближенно, а точно.

Из сказанного выше ясно, что электромагнитное поле, существующее в полости, может быть представлено в виде суммы, вообще говоря бесконечной, стоячих волн определенных частот. Если полость достаточно велика, то поле сводится к сумме бегущих волн. Поскольку частота электромагнитных колебаний связана с длиной волны соотношением $\omega = 2\pi c/\lambda = |\mathbf{k}|c$, то при учете (46.4) возможны частоты бегущих волн, которые определяются формулой

$$\omega = 2\pi c \sqrt{\frac{m_x^2}{a^2} + \frac{m_y^2}{b^2} + \frac{m_z^2}{c^2}}. \quad (46.5)$$

С математической точки зрения приведенный результат является следствием теоремы Фурье и справедлив как в классической, так и в квантовой теории.

Обратимся теперь к тому новому, что вытекает из квантовой механики. Поскольку энергия монохроматической бегущей волны передается конечными порциями — квантами, то следует заключить, что полная энергия волны состоит из некоторого целого числа таких квантов, т. е.

$$\epsilon = 2\pi\hbar\nu n = \hbar\omega n, \quad (46.6)$$

где $n=1, 2, \dots$. Строго говоря, (46.6) относится только к той части энергии, которая может быть взята или передана волне, и можно предположить, что есть еще некоторая энергия ϵ_0 , которая связана с волной, но не участвует в обмене. Для простоты в дальнейшем ϵ_0 не учитывается, так что (46.6) определяет полную энергию.

Поскольку энергия отдельной монохроматической волны принимает согласно (46.6) дискретные значения, а все другие значения энергии невозможны, то это означает, что по квантовой теории амплитуда плоской волны не произвольна, а должна быть такой, чтобы удовлетворялось уравнение (46.6). Числа m_x, m_y, m_z , определяющие волновой вектор $\mathbf{k}$, называют квантовыми числами бегущей волны. Пусть эти числа принимают некоторые конкретные значения $m_{x\alpha}, m_{y\alpha}, m_{z\alpha}$, например $m_{x\alpha}=2, m_{y\alpha}=5, m_{z\alpha}=3$, тогда им соответствуют частоты ω_α , которые вычисляются по формуле (46.5). Энергия плоской волны с этой частотой ϵ_α может иметь значение, вычисляемое по формуле (46.6), при $\omega=\omega_\alpha$ и некотором значении числа n , которое обозначим n_α , т. е.

$$\epsilon_\alpha = \hbar\omega_\alpha n_\alpha.$$

Следовательно, бегущая волна, которой мы приписываем индекс α , задается тремя квантовыми числами $m_{x\alpha}, m_{y\alpha}, m_{z\alpha}$, определяющими ее волновой вектор, и числом n_α , носящим название числа заполнения, которое задает ее энергию (амплитуду). Этот же результат можно интерпретировать, исходя из представления о корпускулах (частицах) излучения — фотонах. С последней точки зрения каждая бегущая волна представляет собой совокупность фотонов. Каждый из фотонов обладает импульсом $\mathbf{p}$, который в соответствии с формулами (45.4) и (46.4) обладает компонентами

$$\begin{aligned} p_{x\alpha} &= \hbar k_{x\alpha} = \hbar(2\pi/a) m_{x\alpha}, \\ p_{y\alpha} &= \hbar k_{y\alpha} = \hbar(2\pi/b) m_{y\alpha}, \\ p_{z\alpha} &= \hbar k_{z\alpha} = \hbar(2\pi/c) m_{z\alpha}. \end{aligned} \quad (46.7)$$

§ 47. Принцип неразличимости

Представление бегущей волны в виде некоторого числа квантов обладает одной важной особенностью, которую легко пояснить на следующем примере.

Предположим, что вода наливается в стакан или вычерпывается оттуда с помощью ковшика определенной емкости. Ясно, что полное количество воды представляет собой целое число объемов ковшика, т. е. можно сказать, что в стакане содержится n (n — целое) ковшиков, или «частиц», воды. Вычерпывая воду, можно вынуть одну, две или даже все n «частиц». Однако частицы воды в одном отношении радикально отличаются от обычных классических частиц. Действительно, хотя в стакане содержится n частиц, но они безличны, т. е. их нельзя перенумеровать так, чтобы при вычерпывании можно было утверждать, что извлечена частица с данным номером, например третья. Таким образом, *говоря о фотонах как о частицах, необходимо иметь в виду, что они неразличимы между собой.*

Неразличимость частиц имеет существенное значение в различных статистических приложениях. Чтобы пояснить, в чем тут дело, рассмотрим сначала стакан с реальными частицами, например шариками. Если встряхнуть стакан, то шарики изменяют свои положения, так что, хотя общее число их не изменится, но все же получилось новое состояние, поскольку одни шарики переместились в положение других. При встряхивании стакана с водой нельзя говорить о новом состоянии, так как само разбиение на «частицы» воды условно.

§ 48. Число состояний квантовой частицы в элементе объема μ -пространства

Представление о фотонах позволяет рассматривать их в полости как идеальный газ квантовых частиц, находящийся в замкнутом объеме. Учтем теперь, что не всякие состояния фотона возможны. Действительно, импульс классической частицы, заключенной в бесконечно глубокую потенциальную яму, может быть любым, а для фотона допустимы лишь значения импульса, соответствующие формулам (46.7). Это различие становится более наглядным при рассмотрении пространства импульсов. Для классических частиц любой вектор в этом пространстве определяет возможные значения импульса, а для фотонов по (46.7) допустимы лишь векторы, у которых компоненты по осям есть целые, кратные одним и тем же величинам, а именно: $2\pi\hbar/a$ для оси p_x , $2\pi\hbar/b$ для оси p_y и $2\pi\hbar/c$ для оси p_z (рис. 7.3). Таким образом, концы векторов импульса фотона образуют в импульсном пространстве прямоугольную решетку. Каждому вектору решетки, т. е. каждому ее узлу, соответствует элементарный параллелепипед с объемом

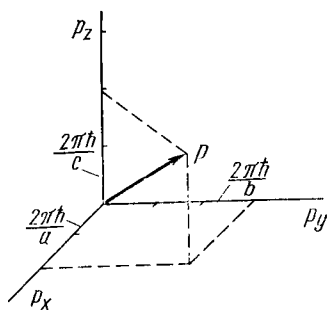


Рис. 7.3

$$\Delta\Omega = \Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z = \frac{2\pi\hbar}{a} \cdot \frac{2\pi\hbar}{b} \cdot \frac{2\pi\hbar}{c} = \frac{(2\pi\hbar)^3}{V}. \quad (48.1)$$

Хотя объем $\Delta\Omega$ и конечен, но с точки зрения наших обычных макроскопических представлений он очень мал. Так, например, в кубической полости с размером $a=1$ см сторона $\Delta\Omega$ равна $2\pi\hbar/a$, т. е. порядка $6,6 \cdot 10^{-27}$ г·см·с⁻¹. Фотоны с такой разницей в импульсе мало отличаются по длине волны, а именно:

$$\Delta\lambda = \Delta \left(\frac{2\pi\hbar}{p} \right) = - \frac{(2\pi\hbar)^2}{p^2} \frac{\Delta p}{2\pi\hbar} = - \frac{\lambda^2}{a}.$$

Это соответствует относительной разности длин волн

$$|\Delta\lambda/\lambda| = \lambda/a.$$

Даже для световых волн инфракрасного диапазона ($\lambda \sim 1 \div 10$ мкм) получается очень малая величина ($10^{-4} \text{—} 10^{-5}$). Следует отметить, что выбранные две длины волны не являются соседними, так что разность между соседними длинами волн оказывается еще во много раз меньшей. Таким образом, хотя в действительности импульсы и соответствующие им длины волн фотонов дискретны, но с макроскопической точки зрения их можно рассматривать как практически непрерывные величины.

Возникает вопрос о числе состояний, приходящихся на элемент объема пространства импульсов $d\Omega$, который хотя и считается бесконечно малым с точки зрения наших макроскопических представлений, но фактически много больше, чем $\Delta\Omega$. Искомое число состояний dG равно числу тех векторов импульса, которые заканчиваются в $d\Omega$, и приближенно вычисляется, как частное от деления $d\Omega$ на $\Delta\Omega$:

$$dG = \frac{d\Omega}{\Delta\Omega} = \frac{d\Omega}{(2\pi\hbar)^3} V. \quad (48.2)$$

Этот результат тем точнее, чем больше $d\Omega$ по сравнению с $\Delta\Omega$. Возможна несколько другая интерпретация соотношения (48.2). Величина $d\gamma = d\Omega V$ представляет собой элемент объема μ -пространства. Выражение (48.2) можно представить в виде

$$dG = d\gamma / (2\pi\hbar)^3, \quad (48.3)$$

откуда следует, что *число состояний, приходящихся на элемент объема μ -пространства, определяется формулой (48.3).*

Нетрудно показать, что приведенный результат носит весьма общий характер. Рассмотрим, например, часть dV полного объема сосуда и прежний объем пространства импульсов $d\Omega$. Им соответствует фазовый объем

$$d\gamma = d\Omega dV,$$

отличающийся от предыдущего. Сколько состояний приходится на $d\gamma$? Выделенную малую часть пространства dV следует рассматри-

вать как новый сосуд с меньшими размерами стенок. В нем элементарная ячейка $\Delta\Omega$ в соответствии с (48.1) имеет другой, больший размер, а именно

$$\Delta\Omega = \frac{(2\pi\hbar)^3}{dV}.$$

Число состояний оказывается равным

$$dG = \frac{d\Omega}{\Delta\Omega} = \frac{d\Omega dV}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{d\gamma}{(2\pi\hbar)^3}.$$

В новом элементе фазового объема число состояний меньше, чем в том, который рассматривался раньше, так как объем dV меньше, чем V . Зато в общем объеме V число малых объемов dV равно V/dV , так что общее число состояний сохраняется прежним и при таком расчете.

§ 49. Квантование в случае частиц

Рассмотрим частицы, находящиеся в потенциальном ящике. В квантовой механике их поведение во многом аналогично тому, что имеет место для излучения. Как уже говорилось в § 45, каждой свободной частице сопоставляется волна де Бройля, т. е. некоторая монохроматическая волна. В бесконечно глубоком потенциальном ящике устанавливаются стоячие волны, причем на длине стороны ящика должно укладываться целое число полуволн. Так же как и в случае излучения, оказывается более удобным заменить стоячие волны на бегущие и для сохранения правильного числа независимых переменных считать, что возможны независимые волны, бегущие в противоположные стороны, но что на длине стороны ящика укладывается целое число волн. Другими словами, для частиц, как и для волн, имеют место соотношения (46.7), задающие возможные значения компонент импульса. Для них справедлива и формула (48.3), определяющая число состояний, приходящихся на элемент объема μ -пространства.

Из классической механики известна связь между импульсом и энергией частицы: $\epsilon = p^2/(2m_0)$, так что возможные значения энергии равны

$$\epsilon = \frac{(2\pi\hbar)^2}{2m_0} \left[\left(\frac{m_x}{a} \right)^2 + \left(\frac{m_y}{b} \right)^2 + \left(\frac{m_z}{c} \right)^2 \right]. \quad (49.1)$$

Квантовая механика приводит к неожиданному с точки зрения классических представлений выводу. Оказывается, что *реальные тождественные частицы, так же как и фотоны, подчиняются принципу неразличимости*. Этот факт является отражением волновых свойств частиц и подтверждается экспериментом.

Все имеющиеся в природе частицы разбиваются на две принципиально отличающиеся друг от друга группы. Они классифицируются по собственному моменту количества движения, который первоначально и, как выяснилось впоследствии, слишком упрощен-

но считался моментом количества движения во вращательном движении частицы вокруг своей оси. Оказывается, что для одних частиц проекция момента на некоторую произвольно выбранную ось может принимать лишь полуцелые значения постоянной Планка $\hbar$, а для других — только целое. Так, например, для электронов возможны лишь два значения собственного момента количества движения, или, как говорят иначе, спина, а именно: $+\hbar/2$ и $-\hbar/2$, а для фотонов — значения $+\hbar$ и $-\hbar$. Частицы с полуцелым значением спина носят название частиц Ферми или фермионов, а частицы с целым спином — частиц Бозе или бозонов.

Принципиальная разница между ними состоит в следующем. *Фермионы подчиняются принципу Паули, по которому в состоянии с определенными значениями квантовых чисел и спина может находиться лишь одна частица.* Так, например, в состоянии с некоторыми значениями квантовых чисел m_x, m_y, m_z , т. е. в состоянии с данным импульсом, может находиться не более двух электронов, причем они должны отличаться друг от друга тем, что у одного спин равен $+\hbar/2$, а у другого $-\hbar/2$. *Бозоны не подчиняются принципу Паули, и в каждом состоянии может находиться сколько угодно частиц Бозе.*

ГЛАВА 8

БОЛЬШОЕ КАНОНИЧЕСКОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ

§ 50. Каноническое распределение в квантовой статистике

В классической статистике распределение Гиббса, или, как его называют, каноническое распределение, имеет вид

$$dW = e^{(F - \mathcal{E})/(kT)} d\Gamma.$$

Оно дает вероятность того, что система находится в одном из состояний, описываемых точкой в элементе объема фазового пространства $d\Gamma$.

В квантовой механике система тоже может находиться в различных состояниях с разной энергией, но в отличие от классической механики эти состояния дискретны, т. е., например, есть состояние с энергией $\mathcal{E}_1$ и есть состояние с энергией $\mathcal{E}_2$, но нет состояний с энергией, промежуточной между $\mathcal{E}_1$ и $\mathcal{E}_2$.

В дальнейшем будут иметься в виду только системы типа идеального газа, т. е. совокупности частиц, силовым взаимодействием между которыми можно пренебречь. Такие системы достаточно просты, так что можно получить окончательные результаты в простой форме, а с другой стороны, модель идеального газа довольно

часто оказывается хорошим приближением к реальным физическим системам.

В идеальном газе высказанное выше утверждение становится особенно очевидным. Обозначим через $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots$ энергии состояний отдельных частиц, а через $n_1, n_2, \dots$ — числа заполнения этих состояний, т. е. число частиц в данном состоянии. Для энергии всей системы можно написать

$$\mathcal{E}_v = n_1 \epsilon_1 + n_2 \epsilon_2 + \dots,$$

где $\mathcal{E}_v$ — энергия системы в состоянии с номером v , в котором n_1 частиц имеют энергию ϵ_1 , n_2 — энергию ϵ_2 и т. д. Таким образом, состояния системы в целом могут быть перенумерованы указанием всех чисел заполнения

$$v = \{n_1, n_2, \dots\},$$

а при переходе от одного состояния к другому энергия принимает значения, отличающиеся на целое число величин ϵ_1, ϵ_2 и т. д.

Распространение распределения Гиббса на квантовую механику сводится к утверждению, что вероятность состояния v с энергией $\mathcal{E}_v$ равна

$$W_v = e^{(F^* - \mathcal{E}_v)/(kT)}. \quad (50.1)$$

Здесь F^* — свободная энергия квантовой системы. Она определяется условием нормировки, т. е. условием, что вероятность нахождения системы в каком-либо из всех состояний равна единице:

$$\sum_v W_v = 1. \quad (50.2)$$

Поскольку из (50.2) следует, что

$$\sum_v e^{(F^* - \mathcal{E}_v)/(kT)} = e^{F^*/(kT)} \sum_v e^{-\mathcal{E}_v/(kT)} = 1,$$

то, вводя понятие статистической суммы

$$Z^* = \sum_v e^{-\mathcal{E}_v/(kT)}, \quad (50.3)$$

можно написать

$$F^* = -kT \ln Z^*. \quad (50.4)$$

Таким образом, если известно, как устроена система, т. е. если известны энергии $\mathcal{E}_v$ всех ее возможных состояний, то с помощью (50.3) можно вычислить статистическую сумму, а тогда по (50.4) находится свободная энергия этой системы.

Формулы (50.1), (50.3) аналогичны выражениям (30.5) и (30.6), однако между ними имеется и существенная разница. Различие вызвано двумя причинами.

Во-первых, в классической механике состояния системы обра-

зуют непрерывную последовательность, т. е., говоря языком теории вероятностей, состояние системы есть непрерывная случайная величина (точнее, энергия состояния есть непрерывная случайная величина), а в квантовой механике состояния дискретны.

Во-вторых, при квантовомеханическом рассмотрении следует учитывать принцип неразличимости, а для частиц Ферми еще и принцип Паули.

Таким образом, свободная энергия F^* , рассчитанная квантовомеханически, не совпадает со свободной энергией F , вычисленной классически. С одной стороны, эта разница отражает реальное отличие, вызванное тем, что на самом деле точны законы квантовой механики, а классические закономерности являются приближением к действительности, далеко не всегда оправдывающимся для систем микрочастиц. С другой стороны, бывают системы, в которых учет принципа неразличимости и принципа Паули несуществен. Поскольку в большинстве случаев системы, представляющие практический интерес, состоят из очень большого числа микрочастиц, так что число возможных состояний громадно, а отличие между близкими состояниями очень мало, то с большой степенью точности их можно считать распределенными непрерывно. Ясно, что тогда должна существовать связь между квантовым и классическим распределениями Гиббса, а также между свободными энергиями F^* и F . Эта связь будет позднее установлена на примерах конкретных систем частиц Бозе и Ферми, а пока отметим лишь один общий прием, который при этом используется, а также важное следствие, которое из него вытекает.

Итак, пусть состояния системы дискретны, а учет принципа Паули и принципа неразличимости несуществен. Каждое возможное состояние системы представляется точкой в фазовом Γ -пространстве. В случае дискретного распределения эти точки находятся на некотором расстоянии друг от друга. Обозначим через g_Γ число дискретных состояний, приходящихся на единицу объема Γ -пространства, и назовем g_Γ плотностью состояний в Γ -пространстве. На элемент объема $d\Gamma$ при этом придется

$$dG = g_\Gamma d\Gamma \quad (50.5)$$

состояний.

Пусть элемент $d\Gamma$ выбран настолько малым, что вероятность всех состояний, принадлежащих ему, практически одинакова. Поскольку по распределению Гиббса вероятность зависит от энергии, то для этого достаточно, чтобы энергии состояний, входящих в $d\Gamma$, отличались на величину, много меньшую kT . Предположим также, что, несмотря на малость выбранного объема $d\Gamma$, число приходящихся на него возможных дискретных состояний достаточно велико, тогда статистическая сумма (50.3) может быть вычислена на следующем образом.

Разобьем все состояния, изображаемые точками в Γ -пространстве, на группы, принадлежащие объемам $d\Gamma_i$, и проведем суммирование в два этапа: сначала по состояниям внутри отдельных

объемов $d\Gamma_i \left(\sum_{d\Gamma_i} \right)$, а затем сложим результаты, полученные для различных объемов, т. е. напишем

$$Z^* = \sum_i \left(\sum_{d\Gamma_i} e^{-\mathcal{E}/(kT)} \right).$$

Сумма в круглых скобках вычисляется очень просто. Действительно, по предположению, значение экспоненты для всех слагаемых этой суммы одно и то же, так что значение суммы равно этой величине, умноженной на число членов суммы, т. е. на число состояний в объеме $d\Gamma_i$, или с учетом (50.5)

$$\sum_{d\Gamma_i} e^{-\mathcal{E}/(kT)} = e^{-\mathcal{E}/(kT)} g_{\Gamma} d\Gamma.$$

Таким образом,

$$Z^* = \sum_v \sum_i e^{-\mathcal{E}/(kT)} = \sum_i e^{-\mathcal{E}/(kT)} g_{\Gamma} d\Gamma_i.$$

Вычисление второй суммы по различным элементам $d\Gamma_i$ есть не что иное, как интегрирование по $d\Gamma$, так что

$$Z^* = \int e^{-\mathcal{E}/(kT)} g_{\Gamma} d\Gamma. \quad (50.6)$$

Видно, что выражение (50.6) отличается от статистического интеграла (30.8)

$$Z = \int e^{-\mathcal{E}/(kT)} d\Gamma$$

множителем g_{Γ} . Поскольку g_{Γ} — постоянная величина ^{*)}, то

$$Z^* = g_{\Gamma} Z. \quad (50.7)$$

Для свободной энергии теперь получается

$$F^* = -kT \ln Z^* = -kT \ln Z - kT \ln g_{\Gamma} = F - kT \ln g_{\Gamma}. \quad (50.8)$$

Из последней формулы видно, что свободная энергия, определенная по (50.4), не совпадает со свободной энергией, определенной классически по (30.7). Сказывается ли эта разница при определении наблюдаемых на опыте величин?

^{*)} По (48.3) число состояний одной из частиц системы в ее μ -пространстве равно $d\gamma/(2\pi\hbar)^3$. Число состояний системы равно произведению числа состояний отдельных частиц, так что

$$g_{\Gamma} d\Gamma = \frac{d\gamma_1}{(2\pi\hbar)^3} \frac{d\gamma_2}{(2\pi\hbar)^3} \dots \frac{d\gamma_N}{(2\pi\hbar)^3}.$$

Поскольку $d\Gamma = d\gamma_1 d\gamma_2 \dots d\gamma_N$, то

$$g_{\Gamma} = \left[\frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \right]^N.$$

Начнем с термодинамического смысла свободной энергии. Изменение свободной энергии в изотермическом процессе ΔF^* , когда второй член в правой части (50.8) постоянен, равно изменению ΔF , т. е. работе, совершаемой системой в изотермическом процессе, но взятой с обратным знаком,

$$(\Delta F^*)_{T=\text{const}} = (\Delta F)_{T=\text{const}} = -\Delta A. \quad (50.9)$$

Если продифференцируем (50.8) по объему, то найдем

$$\frac{\partial F^*}{\partial V} = \frac{\partial F}{\partial V} = -P. \quad (50.10)$$

Таким образом, уравнение состояния определяется тем же самым уравнением.

Для внутренней энергии получаем

$$\begin{aligned} U = F - T \frac{\partial F}{\partial T} &= (F^* + kT \ln g_T) - T \left(\frac{\partial F^*}{\partial T} + k \ln g_T \right) = \\ &= F^* - T \frac{\partial F^*}{\partial T}, \end{aligned} \quad (50.11)$$

т. е. уравнение Гиббса — Гельмгольца сохраняет свой вид.

Если по аналогии с (39.1) определить энтропию соотношением

$$S^* = - \frac{\partial F^*}{\partial T}, \quad (50.12)$$

то легко показать, что это определение приводит к значению энтропии, отличающемуся от того, какое следует из выражения (39.1), на постоянную величину. Действительно,

$$S^* = - \frac{\partial F^*}{\partial T} = - \frac{\partial F}{\partial T} + k \ln g_T = S + k \ln g_T.$$

На этом различии следует остановиться несколько подробнее.

§ 51. Энтропия и третье начало термодинамики

В § 39 был выяснен статистический смысл энтропии. Полученный там окончательный результат страдает одним существенным недостатком, и для того, чтобы разобраться в этом вопросе, мы вновь повторим сделанный ранее вывод, но применительно к квантовому распределению Гиббса.

Из уравнения Гиббса — Гельмгольца и определения энтропии S^* по (50.12) следует

$$S^* = (U - F^*)/T.$$

Но внутренняя энергия есть среднее значение энергии системы, т. е.

$$U = \sum_{\nu} \mathcal{E}_{\nu} e^{(F^* - \mathcal{E}_{\nu})/(kT)},$$

поэтому, используя условие нормировки, можно написать

$$S^* = \frac{1}{T} \sum_{\nu} \mathcal{E}_{\nu} e^{(F^* - \mathcal{E}_{\nu})/(kT)} - \frac{1}{T} \sum_{\nu} F^* e^{(F^* - \mathcal{E}_{\nu})/(kT)} = \\ = - \sum_{\nu} \frac{F^* - \mathcal{E}_{\nu}}{T} e^{(F^* - \mathcal{E}_{\nu})/(kT)}.$$

Умножив и разделив на постоянную Больцмана, получим

$$S^* = -k \sum_{\nu} \frac{F^* - \mathcal{E}_{\nu}}{kT} e^{(F^* - \mathcal{E}_{\nu})/(kT)} = -k \sum_{\nu} W_{\nu} \ln W_{\nu}, \quad (51.1)$$

т. е. *энтропия равна среднему значению логарифма вероятности состояния системы*. Из формулы (51.1) видно, что поскольку вероятность есть безразмерная величина, то энтропия совпадает по размерности с постоянной Больцмана. Несколько другое положение имеет место в случае формулы (39.1)

$$S = -k \int w \ln w \, d\Gamma,$$

которая отличается тем, что вместо вероятности W_{ν} входит плотность вероятности w и суммирование заменяется интегрированием. Поскольку плотность вероятности есть величина с размерностью, обратной элементу фазового объема, то под интегралом стоит логарифм от размерной величины, т. е. размерность энтропии оказывается более сложной, чем в предыдущем случае. Легко видеть, что разница между (51.1) и (39.1) получается по следующей причине.

Правильный переход от дискретного квантового случая к классическому непрерывному должен состоять в замене вероятности W_{ν} на вероятность $w d\Gamma$ того, что система находится в одном из состояний, принадлежащих $d\Gamma$. Тогда из (51.1) получается

$$S^* = -k \sum_{\nu} w \, d\Gamma \ln(w \, d\Gamma) = -k \int \ln(w \, d\Gamma) w \, d\Gamma = \\ = -k \int w \ln w \, d\Gamma - k \int \ln(d\Gamma) w \, d\Gamma.$$

$d\Gamma$ есть физически бесконечно малый объем фазового пространства. Если считать, что все элементы $d\Gamma$, на которые разбито фазовое пространство, одинаковы, то при учете условия нормировки последнее слагаемое примет вид

$$-k \int \ln(d\Gamma) w \, d\Gamma = -k \ln(d\Gamma) \int w \, d\Gamma = -k \ln(d\Gamma).$$

Следовательно, строгий переход от (51.1) к непрерывному распределению приводит к формуле, отличающейся от (39.1) на некоторую постоянную:

$$S^* = -k \int w \ln w \, d\Gamma - k \ln(d\Gamma) = -k \int w \ln w \, d\Gamma + \text{const.}$$

Постоянная зависит от величины фазового объема, который выбран за бесконечно малый элемент интегрирования, т. е. фактически она произвольна. Таким образом, классически энтропия определяется всего лишь с точностью до произвольной постоянной. Это не мешает, если, как это обычно бывает, интересуются разностью значений энтропии в двух состояниях, поскольку при вычитании постоянная исключается, однако формула (39.1) не дает абсолютного значения энтропии.

Существуют ли экспериментальные факты, говорящие о преимуществе того или иного выражения для энтропии? Оказывается, да. Поведение ряда термодинамических величин согласуется с предположением о том, что при охлаждении энтропия убывает и что ее значение при абсолютном нуле равно нулю. Таким образом, неопределенная постоянная, о которой шла речь выше, должна быть выбрана так, чтобы выполнялось равенство

$$S|_{T=0}=0.$$

Это условие играет важную роль в термодинамике и получило название *третьего начала*. Легко показать, что третье начало есть следствие определения энтропии выражением (51.1), учитывая квантовую дискретность состояний, если только предположить, что основное состояние системы не вырождено, т. е. имеется только одно основное состояние с наименьшим значением энергии.

Действительно, пусть ближайшее по энергии состояние обладает энергией, большей на $\Delta\mathcal{E}$. Из распределения Гиббса (50.1) тогда следует, что при охлаждении до температур настолько низких, что $kT \ll \Delta\mathcal{E}$, вероятность всех состояний, кроме основного, будет ничтожно мала. При $T=0$ вероятность основного состояния равна единице, а всех остальных — нулю. В этом случае сумма $\sum_v W_v \ln W_v$,

определяющая энтропию, обращается в ноль.

Таким образом, учет квантовых эффектов приводит к правильному выражению для энтропии, имеющему вид (51.1), из которого, в частности, для реальных систем вытекает равенство энтропии нулю при $T=0$, т. е. *третье начало термодинамики*.

§ 52. Принцип максимума энтропии

Энтропия при ее правильном определении квантовой формулой (51.1) с точностью до множителя k совпадает с (12.1) и, следовательно, является мерой неопределенности или хаотичности макроскопического состояния системы. Важным принципом, справедливость которого вытекает из распределения Гиббса, а также устанавливается по совпадению всех сделанных на его основе выводов с опытом, является принцип максимума энтропии. *Энтропия определяется формулой (51.1) и в равновесном состоянии достигает максимального значения, совместимого с теми условиями, в которых*

находится система, т. е. равновесное состояние соответствует наиболее хаотическому или неопределенному из всех возможных. Этот принцип можно положить в основу статистической физики равновесных состояний, так как из него, в частности, вытекает распределение Гиббса.

Посмотрим, при каком значении вероятностей отдельных состояний W_v энтропия достигает максимального значения. Для этого необходимо воспользоваться правилом нахождения экстремума и учесть, что вероятности W_v связаны условием нормировки (50.2):

$$\sum_v W_v = 1. \quad (52.1)$$

По общему методу неопределенных множителей Лагранжа составим функцию

$$f(W_v) = -k \sum_v W_v \ln W_v - \lambda_1 \sum_v W_v,$$

где λ_1 — неопределенный множитель Лагранжа. После дифференцирования $f(W_v)$ по каждой из переменных W_v и приравнивания производных нулю получается система уравнений, из которых v -е имеет вид

$$-k - k \ln W_v - \lambda_1 = 0,$$

т. е.

$$\ln W_v = -\left(1 + \frac{\lambda_1}{k}\right),$$

откуда

$$W_v = e^{-[1 + (\lambda_1/k)]} = \text{const},$$

где значение постоянной определяется из условия нормировки.

Таким образом, вероятности всех состояний оказываются одинаковыми. Поскольку число состояний системы бесконечно велико, то из условия нормировки $W_v \rightarrow 0$. Для значения энтропии при учете равенства всех W_v получается

$$S^* = -k \sum_v W_v \ln W_v = -k \ln W_v \sum_v W_v = -k \ln W_v.$$

При W_v , стремящемся к нулю, $-\ln W_v$ стремится к бесконечности, так что значение энтропии оказывается бесконечным.

Этот результат противоречит опытным фактам и распределению Гиббса, по которому вероятности состояний с различной энергией не одинаковы. Он получился потому, что не было учтено одно важное обстоятельство. В реальных условиях система, находящаяся в равновесии, не изолирована, а находится в контакте с окружающей средой. Обычно вводят понятие о термостате как о системе, которая взаимодействует с рассматриваемой, но настолько велика, что воздействие изучаемой системы не в состоянии вывести термо-

стат из равновесного состояния. Так как равновесие наблюдается при контакте с термостатом, то изучаемая система непрерывно обменивается с ним энергией. Поэтому хотя энергия и не постоянна, но ее среднее значение, т. е. внутренняя энергия, имеет строго определенную величину. Следовательно, отыскивая значение вероятностей W_v , необходимо наложить дополнительное условие следующего вида:

$$\sum_v \mathcal{E}_v W_v = U = \text{const.} \quad (52.2)$$

При нахождении максимума теперь составляем функцию

$$f_1(W_v) = -k \sum_v W_v \ln W_v - \lambda_1 \sum_v W_v - \lambda_2 \sum_v \mathcal{E}_v W_v,$$

где λ_2 — другой неопределенный множитель Лагранжа. После дифференцирования получаем уравнение вида

$$-k \ln W_v - k - \lambda_1 - \lambda_2 \mathcal{E}_v = 0,$$

откуда следует

$$W_v = e^{-[1 + (\lambda_1/k) + (\lambda_2/k)\mathcal{E}_v]}.$$

Если постоянную λ_2 обозначить через $1/T$, а λ_1 — через $-(F^*/T) + k$, то вероятность состояния v равна

$$W_v = e^{(F^* - \mathcal{E}_v)/(kT)},$$

т. е. совпадает с распределением Гиббса. Свободная энергия, введенная формально через множитель λ_1 , и температура, введенная через множитель λ_2 , определяются условием нормировки (52.1) и уравнением (52.2):

$$\sum_v e^{(F^* - \mathcal{E}_v)/(kT)} = 1, \quad \sum_v \mathcal{E}_v e^{(F^* - \mathcal{E}_v)/(kT)} = U. \quad (52.3)$$

При выявлении связи между свободной энергией, температурой и внутренней энергией оказывается удобнее считать заданной не внутреннюю энергию, а температуру. Из написанных выше уравнений F^* и U могут быть вычислены как функции T (и объема V).

§ 53. Вывод большого канонического распределения Гиббса

Положив в основу принцип максимума энтропии, можно получить распределение более общее, чем распределение Гиббса, которое рассматривалось до сих пор. Это тот случай, когда число частиц, составляющих систему, может меняться. Так, например, если в замкнутом сосуде находится газ с определенным числом молекул, то можно мысленно выделить небольшой объем и рассматривать в качестве системы газ, находящийся в этом объеме. Молекулы могут влетать в выделенный объем и вылетать из него, так что

точное значение числа молекул не определено, но в равновесии их среднее число остается одним и тем же. Мы сразу учтем квантовую дискретность состояний, так как из изложенного выше видно, что такой подход оказывается более последовательным.

Обозначим через W_{ν_N} вероятность ν_N -го состояния системы, состоящей из N частиц. Тогда максимум энтропии будет соответствовать такому распределению, которое дает максимум выражению

$$S^* = -k \sum_{\nu_N} W_{\nu_N} \ln W_{\nu_N}$$

при дополнительных условиях

$$\begin{aligned} \sum_{\nu_N} W_{\nu_N} &= 1, \quad \sum_{\nu_N} \mathcal{E}_{\nu_N} W_{\nu_N} = U, \\ \sum_{\nu_N} N W_{\nu_N} &= \langle N \rangle, \end{aligned}$$

где $\langle N \rangle$ — среднее число частиц в данной системе. Составим функцию

$$\begin{aligned} f_2(W_{\nu_N}) &= -k \sum_{\nu_N} W_{\nu_N} \ln W_{\nu_N} - \lambda_1 \sum_{\nu_N} W_{\nu_N} - \\ &\quad - \lambda_2 \sum_{\nu_N} \mathcal{E}_{\nu_N} W_{\nu_N} - \lambda_3 \sum_{\nu_N} N W_{\nu_N}. \end{aligned}$$

После дифференцирования по W_{ν_N} получим уравнение

$$-k \ln W_{\nu_N} - k - \lambda_1 - \lambda_2 \mathcal{E}_{\nu_N} - \lambda_3 N = 0,$$

решение которого имеет вид

$$W_{\nu_N} = e^{-(k + \lambda_1 + \lambda_2 \mathcal{E}_{\nu_N} + \lambda_3 N)/k},$$

или если обозначить

$$-(k + \lambda_1) = \Omega^*/T, \quad \lambda_2 = 1/T, \quad \lambda_3 = -\mu/T,$$

то

$$W_{\nu_N} = e^{(\Omega^* - \mathcal{E}_{\nu_N} + \mu N)/(kT)}. \quad (53.1)$$

Формула (53.1), дающая вероятность того, что система, находящаяся в равновесии с термостатом, содержит N частиц и обладает энергией $\mathcal{E}_{\nu_N}$, носит название большого канонического распределения Гиббса.

Формально введенные величины Ω^* , T и μ определяются из условий

$$\sum_{\nu_N} W_{\nu_N} = \sum_{\nu_N} e^{(\Omega^* - \mathcal{E}_{\nu_N} + \mu N)/(kT)} = 1, \quad (53.2)$$

$$\sum_{\nu_N} W_{\nu_N} \mathcal{E}_{\nu_N} = \sum_{\nu_N} \mathcal{E}_{\nu_N} e^{(\Omega^* - \mathcal{E}_{\nu_N} + \mu N)/(kT)} = U, \quad (53.3)$$

$$\sum_{\nu_N} W_{\nu_N} N = \sum_{\nu_N} N e^{(\Omega^* - \mathcal{E}_{\nu_N} + \mu N)/(kT)} = \langle N \rangle. \quad (53.4)$$

Вместо того чтобы определять значения μ и T , соответствующие данному значению внутренней энергии U и среднему числу частиц $\langle N \rangle$, можно считать их заданными и тогда по (53.2), (53.3) и (53.4) найти Ω^* , и U и $\langle N \rangle$ как функции μ и T (а также объема системы V).

§ 54. Термодинамический смысл параметров Ω^* , μ , T

При том способе вывода большого канонического распределения Гиббса, который был использован выше, величины Ω^* , μ и температура T появились как некоторые постоянные, поэтому следующей задачей является выяснение физического смысла этих параметров. Для этого можно с помощью (53.2), (53.3), (53.4) попытаться получить некоторые уравнения, связывающие их между собой, и сопоставить полученные уравнения с другими, известными из термодинамики, т. е. в конечном счете из эксперимента. Такой путь предполагает хорошее предварительное знакомство с термодинамикой, а поэтому проще, опираясь на аналогию с обычным распределением Гиббса, признать, что T — это температура, а Ω^* — некоторая функция T и μ , аналогичная свободной энергии, которую назовем Ω -потенциалом. Уравнения (53.2), (53.3), (53.4) можно тогда использовать для вывода термодинамических уравнений.

Следуя этой программе, начнем с выяснения условий, при которых две равновесные системы находятся в равновесии между собой. Пусть одна система описывается большим каноническим распределением

$$W'_{\nu_{N'}} = e^{(\Omega'^* - \mathcal{E}'_{\nu_{N'}} + \mu' N')/(kT')}, \quad (54.1)$$

а вторая — распределением

$$W''_{\nu_{N''}} = e^{(\Omega''^* - \mathcal{E}''_{\nu_{N''}} + \mu'' N'')/(kT'')}. \quad (54.2)$$

Предположим, что энергия взаимодействия этих систем между собой и с термостатом много меньше, чем энергия самих систем. Если рассматривать их как единую систему, то они подчиняются большому каноническому распределению, которое можно записать в виде

$$W_{\nu_N} = e^{(\Omega^* - \mathcal{E}_{\nu_N} + \mu N)/(kT)}. \quad (54.3)$$

Поскольку мы пренебрегли взаимодействием систем, то вероятность любого состояния первой системы не зависит от того, каково со-

стояние второй. Кроме того, каждое состояние общей системы можно рассматривать как некоторое состояние первой и некоторое независимое состояние второй, так что каждый номер v_N соответствует каким-то $v_{N'}$ и $v_{N''}$, причем

$$N = N' + N'', \quad (54.4)$$

и

$$\mathcal{E}_{v_N} = \mathcal{E}'_{v_{N'}} + \mathcal{E}''_{v_{N''}}, \quad (54.5)$$

т. е. общее число частиц равно сумме частиц в каждой из составляющих систем, а общая энергия — сумме энергий.

Если состояния подсистем независимы, то в соответствии с основными положениями теории вероятностей вероятность состояния сложной системы равна произведению вероятностей состояний составляющих ее подсистем:

$$W_{v_N} = W'_{v_{N'}} W''_{v_{N''}}. \quad (54.6)$$

Подставляя в (54.6) значения вероятностей (54.1), (54.2) и (54.3), можно получить

$$e^{(\Omega^* - \mathcal{E}_{v_N} + \mu N)/(kT)} = e^{(\Omega^* - \mathcal{E}'_{v_{N'}} + \mu' N')/(kT')} e^{(\Omega^* - \mathcal{E}''_{v_{N''}} + \mu'' N'')/(kT'')} = e$$

или, используя (54.4) и (54.3),

$$e^{(\Omega^* - \mathcal{E}'_{v_{N'}} - \mathcal{E}''_{v_{N''}} + \mu N' + \mu N'')/(kT)} = e^{(\Omega^* - \mathcal{E}'_{v_{N'}} + \mu' N')/(kT')} e^{(\Omega^* - \mathcal{E}''_{v_{N''}} + \mu'' N'')/(kT'')} = e$$

Поскольку последнее равенство должно выполняться тождественно для всех значений $\mathcal{E}'_{v_{N'}}$, $\mathcal{E}''_{v_{N''}}$, N' , N'' , то это означает, что должны выполняться следующие равенства:

$$T = T' = T'', \quad (54.7)$$

$$\mu = \mu' = \mu'', \quad (54.8)$$

$$\Omega^* = \Omega^* + \Omega^*. \quad (54.9)$$

Таким образом, для равновесия двух систем необходимо, чтобы были равны их температуры T и параметры μ (называемые химическими потенциалами). Кроме того, Ω -потенциал сложной системы оказывается равным сумме Ω -потенциалов составляющих систем.

Из изложенного выше видно, что химический потенциал играет по отношению к числу частиц такую же роль, какую температура играет по отношению к энергии. Так как у всех систем, находящихся в равновесии с данным термостатом, температуры и химические потенциалы имеют одинаковое значение со значением этих величин для термостата, то можно считать, что они являются характеристиками термостата, а не отдельных находящихся с ним в

равновесии систем. Именно поэтому целесообразно считать заданными μ и T , а другие величины, описывающие данную систему (ее омега-потенциал, внутреннюю энергию и т. д.), определять как функцию этих параметров.

Целый ряд важных термодинамических соотношений может быть получен из условия нормировки. Так, например, после дифференцирования (53.2) по химическому потенциалу μ получится

$$\sum_{\nu_N} \frac{1}{kT} \left(\frac{\partial \Omega^*}{\partial \mu} + N \right) e^{(\Omega^* - \mathcal{E}_{\nu_N} + \mu N)/(kT)} = 0$$

или, если использовать (53.4),

$$\frac{\partial \Omega^*}{\partial \mu} = - \langle N \rangle. \quad (54.10)$$

Таким образом, производная от омега-потенциала по химическому потенциалу, взятая с обратным знаком, равна среднему числу частиц в системе.

Дифференцирование условия нормировки по температуре приводит к уравнению, аналогичному уравнению Гиббса — Гельмгольца в системе с постоянным числом частиц. Имеем

$$0 = \frac{\partial}{\partial T} \sum_{\nu_N} e^{(\Omega^* - \mathcal{E}_{\nu_N} + \mu N)/(kT)} = \sum_{\nu_N} \frac{1}{kT} \frac{\partial \Omega^*}{\partial T} e^{(\Omega^* - \mathcal{E}_{\nu_N} + \mu N)/(kT)} - \sum_{\nu_N} \frac{\Omega^* - \mathcal{E}_{\nu_N} + \mu N}{kT^2} e^{(\Omega^* - \mathcal{E}_{\nu_N} + \mu N)/(kT)}.$$

Полученное выражение можно записать в виде

$$\frac{1}{kT} \frac{\partial \Omega^*}{\partial T} \sum_{\nu_N} e^{(\Omega^* - \mathcal{E}_{\nu_N} + \mu N)/(kT)} - \frac{\Omega^*}{kT^2} \sum_{\nu_N} e^{(\Omega^* - \mathcal{E}_{\nu_N} + \mu N)/(kT)} + \frac{1}{kT^2} \sum_{\nu_N} \mathcal{E}_{\nu_N} e^{(\Omega^* - \mathcal{E}_{\nu_N} + \mu N)/(kT)} - \frac{\mu}{kT^2} \sum_{\nu_N} N e^{(\Omega^* - \mathcal{E}_{\nu_N} + \mu N)/(kT)} = 0.$$

Если умножить последнее уравнение на kT^2 и использовать соотношения (53.2), (53.3) и (53.4), то

$$T \frac{\partial \Omega^*}{\partial T} - \Omega^* + U - \mu \langle N \rangle = 0,$$

т. е.

$$U = \Omega^* - T \frac{\partial \Omega^*}{\partial T} + \mu \langle N \rangle,$$

или окончательно

$$U = \Omega^* - T \frac{\partial \Omega^*}{\partial T} - \mu \frac{\partial \Omega^*}{\partial \mu}. \quad (54.11)$$

Выражение (54.11) позволяет вычислять внутреннюю энергию по омега-потенциалу и является обобщением уравнения Гиббса — Гельмгольца на системы с переменным числом частиц.

Дифференцируя условие нормировки по объему V , найдем

$$0 = \frac{\partial \Omega^*}{\partial V} - \sum_{\nu_N} \frac{\partial \mathcal{E}_{\nu_N}}{\partial V} e^{(\Omega^* - \mathcal{E}_{\nu_N} + \mu N)/(kT)}. \quad (54.12)$$

Здесь учтено, что при изменении объема подсистемы, находящейся в равновесии с термостатом, температура и химический потенциал, которые определяются термостатом, остаются постоянными, а энергия системы из-за взаимодействия со стенками меняется. Чтобы более конкретно представить себе рассматриваемый случай, будем считать, что подсистема — это газ, заключенный в цилиндр с подвижным поршнем. В боковой стенке цилиндра имеется отверстие, через которое газ сообщается с другим большим сосудом, заполненным тем же газом (термостат). При перемещении поршня на dx объем подсистемы (газа в цилиндре) изменяется на dV , где

$$dV = S dx$$

(S — площадь поршня). Для производной энергии по объему можно написать

$$\frac{\partial \mathcal{E}_{\nu_N}}{\partial V} = \frac{1}{S} \frac{\partial \mathcal{E}_{\nu_N}}{\partial x}.$$

Подразумевается, что изменение энергии $d\mathcal{E}_{\nu_N}$ при смещении поршня на dx происходит при постоянном числе частиц N . Оно равно работе силы, сжимающей систему, которая находилась в состоянии ν_N , поэтому

$$dA = d\mathcal{E}_{\nu_N} = F'_{\nu_N} dx.$$

При этом система по третьему закону Ньютона действует на поршень с равной по величине, но противоположной по направлению силой

$$F_{\nu_N} = -F'_{\nu_N} = -\frac{\partial \mathcal{E}_{\nu_N}}{\partial x}.$$

Следовательно, из (54.12) вытекает

$$\frac{\partial \Omega^*}{\partial V} = -\frac{1}{S} \sum_{\nu_N} F_{\nu_N} e^{(\Omega^* - \mathcal{E}_{\nu_N} + \mu N)/(kT)} = -\frac{\langle F \rangle}{S},$$

где $\langle F \rangle$ — среднее значение силы для всех возможных состояний. Средняя сила, деленная на площадь, есть не что иное, как давление P , оказываемое системой на поршень, так что

$$P = -\frac{\partial \Omega^*}{\partial V}. \quad (54.13)$$

Таким образом, давление равно производной от омега-потенциала по объему, взятой с обратным знаком.

Установим, наконец, связь омега-потенциала с энтропией. Из общего выражения для энтропии при учете большого канонического распределения следует

$$S^* = -k \sum_{\nu_N} W_{\nu_N} \ln W_{\nu_N} = -k \sum_{\nu_N} \frac{\Omega^* - \mathcal{E}_{\nu_N} + \mu N}{kT} e^{(\Omega^* - \mathcal{E}_{\nu_N} + \mu N)/(kT)}.$$

Если воспользоваться условиями (53.2), (53.3) и (53.4), то

$$S^* = -\frac{1}{T} (\Omega^* - U + \mu \langle N \rangle). \quad (54.14)$$

С помощью обобщенного уравнения Гиббса—Гельмгольца последнее уравнение можно записать в следующем виде:

$$S^* = -\frac{1}{T} \left(\frac{\partial \Omega^*}{\partial T} T \right) = -\frac{\partial \Omega^*}{\partial T}, \quad (54.15)$$

т. е. энтропия равна производной от омега-потенциала по температуре, взятой с обратным знаком.

Рассмотрим, чему равно изменение энтропии в некотором обратимом процессе, в котором бесконечно мало меняются объем V , температура T и химический потенциал μ . Имеем из (54.14)

$$\Delta S^* = \frac{\Delta T}{T^2} (\Omega^* - U + \mu \langle N \rangle) - \frac{1}{T} (\Delta \Omega^* - \Delta U + \Delta \mu \langle N \rangle + \mu \Delta \langle N \rangle).$$

Это можно записать в виде

$$\Delta S^* = \frac{\Delta T}{T^2} \left(T \frac{\partial \Omega^*}{\partial T} \right) - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \Omega^*}{\partial T} \Delta T + \frac{\partial \Omega^*}{\partial \mu} \Delta \mu + \frac{\partial \Omega^*}{\partial V} \Delta V - \Delta U + \Delta \mu \langle N \rangle + \mu \Delta \langle N \rangle \right).$$

Если учесть (54.10) и привести подобные члены, то

$$\Delta S^* = \left(-\frac{\partial \Omega^*}{\partial V} \Delta V + \Delta U - \mu \Delta \langle N \rangle \right) / T.$$

Первое слагаемое в правой части по (54.13) есть не что иное, как работа ΔA , совершенная системой. Поскольку по второму началу термодинамики количество тепла, сообщенного системе, равно

$$\Delta Q = T \Delta S^*,$$

то для изменения внутренней энергии находим

$$\Delta U = \Delta Q - \Delta A + \mu \Delta \langle N \rangle. \quad (54.16)$$

Таким образом, в системе с переменным числом частиц изменение внутренней энергии происходит не только за счет перехода тепла и совершения работы, но и за счет изменения среднего числа частиц. Если объем системы не меняется ($\Delta V = \Delta A = 0$) и система адиабатически изолирована ($\Delta S^* =$

$=\Delta Q=0$), то из (54.16) следует $\mu=\Delta U/\Delta\langle N\rangle$, т. е. химический потенциал есть изменение внутренней энергии, связанное с поступлением одной частицы в процессе, в котором ΔV и ΔS^* равны нулю.

Омега-потенциал есть функция объема системы, а также температуры и химического потенциала. В тех случаях, когда задано среднее число частиц, а не химический потенциал, удобнее иметь дело с другой термодинамической функцией, определяемой уравнением

$$F^*=\Omega^*+\mu\langle N\rangle. \quad (54.17)$$

При изменении условий (объема, температуры, среднего числа частиц) функция F^* испытывает изменение, равное

$$dF^*=d\Omega^*+\mu d\langle N\rangle+\langle N\rangle d\mu.$$

Поскольку

$$\begin{aligned} d\Omega^* &= \frac{\partial\Omega^*}{\partial T} dT + \frac{\partial\Omega^*}{\partial V} dV + \frac{\partial\Omega^*}{\partial\mu} d\mu = \\ &= -S^* dT - P dV - \langle N\rangle d\mu, \end{aligned}$$

где учтены соотношения (54.13), (54.10) и (54.15), то

$$dF^* = -S^* dT - P dV + \mu d\langle N\rangle. \quad (54.18)$$

При неизменном среднем числе частиц и температуре изменение введенной функции равно

$$dF^* = -P dV,$$

т. е. работе с обратным знаком. Это дает основание по аналогии с определением, приведенным в § 37, назвать функцию F^* свободной энергией. Из (54.18) видно, что ее удобно использовать в тех случаях, когда за независимые переменные приняты объем, температура и среднее число частиц. Системы с заданным числом частиц можно рассматривать как системы с заданным средним числом частиц, поэтому (54.17) является непосредственным обобщением свободной энергии, рассмотренной ранее.

Если температура и объем системы не меняются, а среднее число частиц увеличивается на dN , то по (54.18) свободная энергия получает приращение

$$dF^* = \mu d\langle N\rangle.$$

Из последнего равенства вытекает, что

$$\mu = \frac{\partial F^*}{\partial N}, \quad (54.19)$$

т. е. что с термодинамической точки зрения химический потенциал — это изменение свободной энергии системы, связанное с добавлением к ней одной частицы при условии, что объем и температура постоянны.

Из (54.18) видно, что при постоянных $\langle N \rangle$ и V

$$\frac{\partial F^*}{\partial T} = -S^*, \quad (54.20)$$

а при постоянных $\langle N \rangle$ и T

$$\frac{\partial F^*}{\partial V} = -P. \quad (54.21)$$

Эти соотношения вполне аналогичны равенствам (36.12) и (39.1).

Задача к главе 8

1. Исходя из выражения для омега-потенциала идеального одноатомного классического газа

$$\Omega^* = -(kT)^{5/2} e^{\mu/(kT)} VC,$$

где

$$C = 2 \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2},$$

найти основные термодинамические характеристики этой системы (вывод формулы для омега-потенциала приведен в гл. 10).

Решение. а) Среднее число частиц находится по (54.10):

$$\langle N \rangle = - \frac{\partial \Omega^*}{\partial \mu} = (kT)^{3/2} e^{\mu/(kT)} VC.$$

Отсюда, в частности,

$$\mu = kT \ln \left[\frac{n}{C (kT)^{3/2}} \right],$$

где $n = \langle N \rangle / V$ — концентрация частиц.

- б) Уравнение состояния находится по (54.13):

$$P = - \frac{\partial \Omega^*}{\partial V} = (kT)^{5/2} e^{\mu/(kT)} C.$$

Если исключить μ с помощью полученного выше выражения, то

$$P = nkT.$$

- в) Внутренняя энергия подсчитывается по (54.11):

$$U = \Omega^* - T \frac{\partial \Omega^*}{\partial T} - \mu \frac{\partial \Omega^*}{\partial \mu} = \Omega^* - \frac{5}{2} \Omega^* + \frac{\mu}{kT} \Omega^* - \frac{\mu}{kT} \Omega^* = -\frac{3}{2} \Omega^*,$$

или, если использовать выражение для среднего числа частиц,

$$U = \frac{3}{2} \langle N \rangle kT.$$

- г) Для энтропии по (54.14) получается

$$S^* = - \frac{1}{T} \left(\Omega^* + \frac{3}{2} \Omega^* + \frac{\mu}{kT} \Omega^* \right) = - \frac{1}{T} \left(\frac{5}{2} \Omega^* + \frac{\mu}{kT} \Omega^* \right).$$

Если принять во внимание связь Ω^* и $\langle N \rangle$, а также выражение для μ , то

$$S^* = -k \langle N \rangle \left[\frac{5}{2} + \ln \left(\frac{n}{C (kT)^{3/2}} \right) \right].$$

Последнее соотношение можно переписать в виде

$$S^* = k \langle N \rangle \left[\ln V + \frac{3}{2} \ln T + C_1 \right],$$

где

$$C_1 = \ln C + \frac{3}{2} \ln k - \frac{5}{2} - \ln \langle N \rangle,$$

для чего достаточно было использовать определение концентрации $n = \langle N \rangle / V$.

Окончательное выражение для энтропии полезно сравнить с тем, которое было получено раньше для фиксированного числа частиц в § 39. Видно, что оба выражения отличаются лишь на постоянную величину.

ГЛАВА 9

СТАТИСТИКА БОЗЕ — ЭЙНШТЕЙНА

§ 55. Бозоны

Как уже говорилось в гл. 7, *бозонами называются частицы со спином ноль или целым* (в единицах $\hbar$). К ним относятся:

- 1) мезоны (K и π), спин которых равен нулю;
- 2) некоторые атомы, у которых спин составляющих их электронов, протонов и нейтронов складывается таким образом, что результирующий спин оказывается целым (примером может служить He_2);
- 3) фотоны (спин 1);
- 4) фононы (кванты звуковых волн, спин 1).

Нас в основном будут интересовать фотоны, так как мезоны представляют собой очень короткоживущие частицы (время жизни 10^{-8} с), роль которых в рассматриваемых нами процессах обычно незначительна; атомы же обладают настолько большой массой, что к ним чаще всего можно применять классическую статистику. Впрочем, при очень низких температурах нужно учитывать квантовые эффекты.

Для вещества, находящегося в твердом состоянии, где атомы образуют кристаллическую решетку, задача сводится к изучению колебаний решетки или, другими словами, к изучению свойств звуковых волн или звуковых квантов — фононов.

В настоящей главе совокупность бозонов рассматривается как идеальный газ, т. е. предполагается, что между частицами нет взаимодействия.

§ 56. Распределение Бозе — Эйнштейна

Рассмотрим идеальный бозонный газ со статистической точки зрения. Практически все сведения о его макроскопических свойствах содержатся, как мы видели, в омега-потенциале Ω^* , и поэтому основной задачей является вычисление этой функции. Как уже говорилось в предыдущей главе, удобно считать, что рассматриваемая система находится в равновесии с термостатом, температура T и химический потенциал μ которого заданы. Для определения Ω^* нужно тогда использовать условие нормировки (53.2), которое можно записать в виде

$$\sum_{\nu_N} e^{(\Omega^* - \mathcal{E}_{\nu_N} + \mu N)/(kT)} = e^{\Omega^*/(kT)} \sum_{\nu_N} e^{(-\mathcal{E}_{\nu_N} + \mu N)/(kT)} = e^{\Omega^*/(kT)} Z^* = 1,$$

где статистическая сумма

$$Z^* = \sum_{\nu_N} e^{(-\mathcal{E}_{\nu_N} + \mu N)/(kT)}, \quad (56.1)$$

так что

$$\Omega^* = -kT \ln Z^*. \quad (56.2)$$

Вычисления значительно облегчаются, если специальным образом выбрать систему, а именно считать системой те частицы бозонного газа, которые находятся в определенном состоянии (обладают заданными компонентами импульса). Определив омега-потенциал выделенных частиц (подсистемы), можно затем найти омега-потенциал всего газа как сумму найденных выражений для всех возможных состояний. Применение такого способа подразумевает использование большого канонического распределения, так как число частиц в данном состоянии не является фиксированным. Выделенная подсистема является системой с переменным числом частиц.

Итак, рассмотрим частицы, находящиеся в некотором определенном состоянии i , и пусть энергия этого состояния равна $\mathcal{E}_i$. Энергия подсистемы зависит от того, сколько частиц находится в рассматриваемом состоянии, и если число их равно n_i , то

$$\mathcal{E}_{\nu_N} = n_i \varepsilon_i. \quad (56.3)$$

Одно состояние подсистемы отличается от другого лишь числом частиц n_i , так что для нумерации состояний подсистемы можно использовать это число. Статистическая сумма выделенной подсистемы имеет вид

$$Z_i^* = \sum_{n_i} e^{(-\varepsilon_i n_i + \mu n_i)/(kT)}, \quad (56.4)$$

где суммирование ведется от $n_i = 0$, когда в данном состоянии частиц нет, до $n_i = \infty$. Число частиц Бозе в выбранной подсистеме может быть любым, так как они не подчиняются принципу Паули.

Статистическая сумма легко вычисляется, поскольку видно, что она сводится к геометрической прогрессии

$$Z_i^* = \sum_{n_i=0}^{\infty} [e^{(-\epsilon_i + \mu)/(kT)}]^{n_i} = \frac{1}{1 - e^{(-\epsilon_i + \mu)/(kT)}}.$$

Таким образом, для Ω_i^* (индекс i показывает, что это выражение относится к i -й подсистеме, т. е. к частицам, находящимся в состоянии i) получается

$$\Omega_i^* = kT \ln (1 - e^{(\mu - \epsilon_i)/(kT)}). \quad (56.5)$$

Омега-потенциал всей системы бозонов может быть записан в виде

$$\Omega^* = \sum_i \Omega_i^* = kT \sum_i \ln (1 - e^{(\mu - \epsilon_i)/(kT)}), \quad (56.6)$$

где суммирование распространяется на все возможные состояния бозонов, т. е. на все значения i .

Следует отметить, что при вычислении статистической суммы (56.4) был использован принцип неразличимости частиц. Действительно, считалось, что имеется всего одно состояние, энергия которого равна $n_i \epsilon_i$. По классическим представлениям, когда частицы считаются различимыми, таких состояний может быть очень много. Если общее число частиц в системе (подсистеме с термостатом) равно N , то можно

$$\frac{N!}{n_i! (N - n_i)!}$$

способами выбрать n_i частиц из N , так чтобы наборы из n_i частиц отличались друг от друга по крайней мере номером одной частицы. Отсюда вытекает, что при вычислении статистической суммы в этом случае следует написать

$$Z_i = \sum_{n_i} \frac{N!}{n_i! (N - n_i)!} e^{(-n_i \epsilon_i + \mu' n_i)/(kT)},$$

где учтено, что значение химического потенциала классической системы μ' и статистической суммы Z_i может отличаться от μ и Z_i^* . Поскольку при использовании большого канонического распределения предполагается, что в рассматриваемую подсистему может поступать любое число частиц, то N должно быть бесконечно велико и для вычисления Z_i следует перейти к пределу при $N \rightarrow \infty$. Если учесть, что при $N \gg n_i$

$$\frac{N!}{n_i! (N - n_i)!} = \frac{N(N-1) \dots (N - n_i + 1)}{n_i!} \approx \frac{N^{n_i}}{n_i!},$$

то

$$Z_i = \sum_{n_i} \frac{N^{n_i}}{n_i!} e^{[(-\epsilon_i + \mu')/(kT)]n_i} = \sum_{n_i} \frac{1}{n_i!} (e^{(-\epsilon_i + \mu' + kT \ln N)/(kT)})^{n_i}.$$

Так как N бесконечно велико, то написанная сумма может иметь смысл только если химический потенциал μ' тоже бесконечен, так что в сумме со слагаемым $kT \ln N$ он даст конечное выражение. Целесообразно поэтому иметь дело с конечной величиной μ , равной

$$\mu = \mu' + kT \ln N,$$

и ее называть химическим потенциалом системы. Тогда

$$Z_i = \sum_{n_i} \frac{1}{n_i!} (e^{(-\varepsilon_i + \mu)/(kT)})^{n_i}.$$

Последнее выражение есть разложение в ряд Маклорена экспоненциальной функции, так что

$$Z_i = e^{-(\varepsilon_i + \mu)/(kT)}.$$

Для омега-потенциала i -й подсистемы находим

$$\Omega_i = -kT e^{(-\varepsilon_i + \mu)/(kT)}, \quad (56.7)$$

а для омега-потенциала всей системы

$$\Omega = \sum_i \Omega_i = -kT \sum_i e^{(-\varepsilon_i + \mu)/(kT)}. \quad (56.8)$$

Выражения (56.5) и (56.7) различны, но если в (56.5) химический потенциал много меньше ε_i , так что

$$\varepsilon_i - \mu \gg kT,$$

то показатель степени у экспоненты оказывается большим отрицательным числом:

$$(\mu - \varepsilon_i)/(kT) \ll -1.$$

В этом случае сама экспонента очень мала и приближенно

$$\ln(1 - e^{(\mu - \varepsilon_i)/(kT)}) \simeq -e^{(\mu - \varepsilon_i)/(kT)}. \quad (56.9)$$

Таким образом, *омега-потенциал бозонного газа из-за принципа неразличимости* отличается от омега-потенциала классических частиц, однако при очень малых (больших отрицательных) значениях химического потенциала эта разница становится несущественной. Для того чтобы омега-потенциал всего бозонного газа совпадал с классическим, химический потенциал μ должен быть по крайней мере на несколько kT меньше, чем самый нижний уровень энергии системы, так как тогда приближение (56.9) справедливо для всех состояний бозонов.

Когда известен омега-потенциал, легко найти самые разные характеристики системы.

Найдем, например, среднее число бозонов, находящихся в данном состоянии. По (54.10) и (56.5) имеем

$$\langle n_i \rangle = - \frac{\partial \Omega_i^*}{\partial \mu} = \frac{e^{(\mu - \varepsilon_i)/(kT)}}{1 - e^{(\mu - \varepsilon_i)/(kT)}},$$

или

$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{e^{(\varepsilon_i - \mu)/(kT)} - 1}. \quad (56.10)$$

Формула (56.10), определяющая среднее число бозонов, находящихся в состоянии с энергией ε_i , носит название *распределения Бозе — Эйнштейна*.

Для внутренней энергии системы всех бозонов найдем по (54.11) и (56.6)

$$U = \sum_i \frac{\varepsilon_i}{e^{(\varepsilon_i - \mu)/(kT)} - 1} = \sum_i \varepsilon_i \langle n_i \rangle.$$

Это естественный результат, если учесть, что ϵ_i — энергия бозонов, а $\langle n_i \rangle$ — их среднее число в состоянии i .

Аналогичным образом можно подсчитать и другие термодинамические величины, характеризующие бозонный газ. Во многих случаях эти величины выражаются через средние значения чисел заполнения и именно этим определяется большое значение распределения Бозе — Эйнштейна.

§ 57. Фотонны

Применим теперь полученные выше общие результаты к фотонному газу, т. е. к электромагнитному излучению.

Фотонный газ обладает важной особенностью, отличающей его от Бозе-частиц, обладающих конечной массой покоя. Эта особенность связана с тем, что число бозонов в фотонном газе не ограничено. Так, например, нагревая стенки полости (термостата), можно неограниченно увеличивать плотность электромагнитного излучения внутри полости, т. е. увеличивать число содержащихся в ней фотонов.

При выводе большого канонического распределения из принципа максимума энтропии (см. §53) использовалось условие

$$\sum_N N W_N = \langle N \rangle,$$

в котором среднее число частиц в системе $\langle N \rangle$ считалось заданным. Для фотонов это условие излишне, поскольку их среднее число определяется температурой и объемом системы. Если его не накладывать (что формально можно учесть, положив множитель $\lambda_3 = -\mu/T$ равным нулю, т. е. фактически считая $\mu=0$), то приходим к выводу, что для фотонов большое каноническое распределение применимо при значении химического потенциала, равном нулю.

По формуле (56.10) среднее число бозонов на i -м уровне равно

$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{e^{(\hbar\omega_i - \mu)/(kT)} - 1}.$$

Для фотонов распределение Бозе — Эйнштейна имеет вид

$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{e^{\hbar\omega_i/(kT)} - 1}. \quad (57.1)$$

Другой важной особенностью фотонного газа, как, впрочем, и идеального газа любых бозонов, служит то, что хотя возможные уровни энергии системы дискретны, но в большинстве практически интересных случаев они расположены настолько часто, что их можно считать почти непрерывными. Остановимся на этой особенности подробнее.

Для вычисления Ω -потенциала необходимо найти сумму

$$\Omega^* = kT \sum_i \ln(1 - e^{(\mu - \epsilon_i)/(kT)}).$$

Если уровни энергии ϵ_i расположены настолько близко друг к другу, что разница между соседними много меньше kT , то написанная выше сумма может быть приближенно заменена интегралом по энергии. Действительно, пусть $d\epsilon$ — малый интервал энергий, который, с одной стороны, много меньше kT , а с другой — много больше интервала между соседними уровнями энергии, так что в $d\epsilon$ содержится много уровней энергии. Суммирование удобно провести в два этапа. Разобьем всю шкалу энергии на интервалы величиной $d\epsilon$ и сначала просуммируем слагаемые, относящиеся к одному интервалу. Поскольку в пределах одного интервала $d\epsilon$ энергии отличаются друг от друга на величину, много меньшую kT , то все слагаемые имеют приблизительно одинаковое значение и их сумма равна одному из них, умноженному на число уровней в интервале $d\epsilon$.

Число уровней в $d\epsilon$, которое для малых интервалов энергии пропорционально величине интервала, обозначим $g_\epsilon d\epsilon$, где g_ϵ — функция, носящая название плотности состояний и имеющая смысл числа уровней, приходящихся на единичный интервал энергии в окрестности энергии $d\epsilon$. Например, для омега-потенциала искомая сумма будет иметь вид

$$kT \ln(1 - e^{(\mu - \epsilon)/(kT)}) g_\epsilon d\epsilon.$$

Остается провести суммирование по различным интервалам $d\epsilon$, что, как легко видеть, сводится к интегрированию. Таким образом, для омега-потенциала получаем

$$\Omega^* = kT \int_0^\infty \ln(1 - e^{(\mu - \epsilon)/(kT)}) g_\epsilon d\epsilon. \quad (57.2)$$

Суммирование проводится от самого нижнего нулевого уровня энергии до бесконечно большого.

Для фактического вычисления интеграла (57.2) необходимо знать плотность состояний $g_\epsilon d\epsilon$, к вычислению которой мы теперь и перейдем.

Почти все необходимые выкладки были проделаны ранее. Действительно, между энергией ϵ и величиной импульса фотона p имеет место соотношение

$$\epsilon = pc,$$

так что в интервале энергии от ϵ до $\epsilon + d\epsilon$ оказываются все те состояния, модуль импульса которых больше $p = \epsilon/c$ и меньше

$$p + dp = \frac{\epsilon}{c} + \frac{d\epsilon}{c}.$$

Другими словами, интервалу энергий $d\epsilon$ принадлежат состояния, которые в пространстве импульсов изображаются точками, находящимися в сферическом слое толщины dp . Поскольку объем такого

слоя равен $d\Omega = 4\pi p^2 dp$, то по формуле (48.2) число состояний в нем равно

$$dG = \frac{4\pi p^2 dp}{(2\pi\hbar)^3} V. \quad (57.3)$$

Если выразить импульс через энергию, то получим

$$dG = \frac{4\pi \epsilon^2 d\epsilon}{(2\pi\hbar c)^3} V, \quad (57.4)$$

где dG — число состояний в интервале энергий $d\epsilon$. По определению введенной выше плотности состояний,

$$dG = g_\epsilon d\epsilon,$$

так что из (57.4) следует явное выражение для этой функции

$$g_\epsilon d\epsilon = \frac{4\pi \epsilon^2}{(2\pi\hbar c)^3} V d\epsilon. \quad (57.5)$$

При применении (57.5) к фотонному газу нужно принять во внимание, что имеются два вида электромагнитных волн, а следовательно, и фотонов, отличающихся друг от друга своей поляризацией. Для каждого вида справедлива формула (57.3), и поэтому если нас интересует весь фотонный газ, а не одна его компонента, обладающая данной поляризацией, то следует (57.5) умножить на число компонент, т. е. на два.

С учетом последнего замечания для омега-потенциала фотонного газа, химический потенциал которого равен нулю, получается

$$\Omega^* = 2kT \int_0^\infty \ln(1 - e^{-\epsilon/(kT)}) \frac{4\pi \epsilon^2}{(2\pi\hbar c)^3} d\epsilon V.$$

Последнее выражение часто используется в форме, когда за переменную интегрирования выбрана частота ω , связанная с энергией соотношением $\epsilon = \hbar\omega$. В этом представлении

$$\Omega^* = 2kT \int_0^\infty \ln(1 - e^{-\hbar\omega/(kT)}) \frac{4\pi\omega^2}{(2\pi c)^3} d\omega V. \quad (57.6)$$

Величина

$$d\Omega^* = 2kTV \ln(1 - e^{-\hbar\omega/(kT)}) \frac{4\pi\omega^2}{(2\pi c)^3} d\omega \quad (57.7)$$

имеет смысл омега-потенциала всех фотонов, частота которых лежит в интервале $d\omega$, и поэтому функция

$$S_{\Omega^*}(\omega) = 2kTV \frac{4\pi\omega^2}{(2\pi c)^3} \ln(1 - e^{-\hbar\omega/(kT)})$$

может быть названа спектральной плотностью омега-потенциала.

Чтобы вычислить (57.6), удобно ввести новую переменную интегрирования

$$x = \hbar\omega/(kT).$$

Формула для Ω^* принимает тогда следующий вид:

$$\Omega^* = \frac{(kT)^4}{\pi^2 \hbar^3 c^3} V \int_0^\infty \ln(1 - e^{-x}) x^2 dx.$$

Поскольку *)

$$\int_0^\infty \ln(1 - e^{-x}) x^2 dx \simeq -2,15,$$

то

$$\Omega^* = -2,15 \frac{k^4}{\pi^2 \hbar^3 c^3} VT^4. \quad (57.8)$$

Таким образом, когда уровни энергии могут считаться непрерывными, *омега-потенциал фотонного газа определяется выражением (57.8) или в спектральной форме уравнением (57.7).*

Остановимся теперь на вопросе о том, когда справедливо приближение непрерывного распределения уровней энергии. Ясно, что это имеет место лишь в случае достаточно высоких температур, так как основным критерием служила малость расстояния между уровнями по сравнению с kT . Условие квазинепрерывности будет выполняться, если энергия kT больше, чем энергия самого нижнего состояния, поскольку среди состояний системы есть и такие, которые соответствуют нахождению на нижнем уровне одного, двух фотонов и т. д., причем все остальные уровни пустые. Другими словами, интервалы между соседними уровнями заведомо меньше, чем $\hbar\omega_0$, где ω_0 — наименьшая частота колебаний, возможных в системе.

Пусть, например, имеется кубическая полость со стороной $a = 1$ см. Наименьшая частота определится из условия, что соответствующая ей длина волны равна a . Хотя, строго говоря, в металлической полости возможны колебания, у которых на длине полости помещается половина длины волны, так что для наименьшей

*)

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \ln(1 - e^{-x}) x^2 dx &= - \int_0^\infty \sum_{k=1}^\infty \frac{e^{-kx}}{k} x^2 dx = \\ &= - \sum_{k=1}^\infty \frac{1}{k^4} \int_0^\infty e^{-y} y^2 dy = -2 \sum_{k=1}^\infty \frac{1}{k^4} \simeq -2 \cdot \frac{\pi^4}{90} \simeq -2,15 \end{aligned}$$

(см. [12], с. 297).

частоты замена стоячих волн на бегущие по правилу, изложенному в § 46, является довольно плохим приближением, но поскольку нас интересует выполнение условия

$$\hbar\omega_0 \ll kT \quad (57.9)$$

с большим запасом, то разница в множителе порядка двух не имеет существенного значения. Таким образом, в рассматриваемом примере наибольшая длина волны порядка $a=1$ см, а следовательно, наименьшая частота

$$\nu_0 = c/\lambda = c/a,$$

т. е. $\nu_0 \approx 3 \cdot 10^{10}$ Гц. Интервалы между уровнями энергии меньше, чем $2\pi\hbar\nu_0 = 2 \cdot 10^{-23}$ Дж, и условие (57.9) выполняется уже при температурах порядка 10 К, когда $kT = 1,38 \cdot 10^{-22}$ Дж. Если полость охлаждена до температуры порядка 0,1 К, то переход от формулы (56.6), учитывающей дискретную структуру уровней, к формуле (57.2), где они предполагаются непрерывными, неправилен.

§ 58. Законы теплового излучения

Знание омега-потенциала позволяет рассчитать многие важные характеристики фотонного газа, находящегося в равновесии, т. е. равновесного теплового излучения. Одной из наиболее интересных является внутренняя энергия U . Используя формулу (54.11) и применяя ее к (57.7), найдем для внутренней энергии фотонов, частота которых лежит в интервале $d\omega$, при учете того, что $\mu=0$,

$$dU = d\Omega^* - T \frac{\partial}{\partial T} (d\Omega^*) = \frac{8\pi\omega^2 d\omega}{(2\pi c)^3} V \cdot \frac{1}{e^{\hbar\omega/(kT)} - 1} \cdot \hbar\omega. \quad (58.1)$$

Выражение (58.1) может быть истолковано следующим образом. Первый множитель представляет собой число состояний, приходящихся на частотный интервал $d\omega$. Второй множитель определяет среднее число фотонов в состоянии с частотой ω , так что его произведение на первый даст среднее число фотонов в интервале частот от ω до $\omega + d\omega$ *

$$dN = \frac{8\pi\omega^2 d\omega}{(2\pi c)^3} \frac{V}{e^{\hbar\omega/(kT)} - 1}. \quad (58.2)$$

Последний множитель есть энергия одного фотона, и поэтому умножение (58.2) на $\hbar\omega$ приводит к выражению для средней энергии фотонного газа в рассматриваемом частотном интервале.

Если в полости, содержащей тепловое излучение, сделано небольшое отверстие, которое практически не нарушает равновесного состояния фотонного газа, то из отверстия выходит излучение. Мощность этого излучения в интервале частот $d\omega$, отнесенная к единице поверхности, носит название спектральной плотности энергетической светимости (для краткости назовем ее излучательной способностью) и в дальнейшем обозначается r_ω . Легко рассчитать эту

* Читатель! Здесь и далее во всех формулах вместо h следует читать $\hbar$.

величину, используя результаты § 21. Действительно, для плотности потока частиц там было получено выражение (21.11)

$$j = nv_c/4.$$

Если под dj понимать плотность потока фотонов, обладающих частотой в интервале $d\omega$, то их концентрация $n(\omega)d\omega$, как это вытекает из формулы (58.2), равна

$$n(\omega)d\omega = \frac{dN}{V} = \frac{8\pi\omega^2 d\omega}{(2\pi c)^3 (e^{\hbar\omega/(kT)} - 1)}. \quad (58.3)$$

Поскольку скорость всех фотонов одинакова и равна c , то

$$dj = \frac{8\pi\omega^2 d\omega}{(2\pi c)^3} \frac{1}{e^{\hbar\omega/(kT)} - 1} \frac{c}{4}. \quad (58.4)$$

Каждый фотон несет с собой энергию $\hbar\omega$, поэтому с помощью (58.4) получается следующее выражение для излучательной способности, которая по определению относится к единичному интервалу частот $d\omega$:

$$r_\omega d\omega = \hbar\omega dj = \frac{\hbar\omega^3 d\omega}{(2\pi c)^2 (e^{\hbar\omega/(kT)} - 1)}. \quad (58.5)$$

Если на рассматривавшееся выше отверстие извне падает излучение, то оно полностью проходит внутрь полости, не испытывая отражения. Когда полость достаточно велика, то можно пренебречь и выходящим из полости излучением, возникающим за счет отражения от внутренних стенок. Таким образом, полость с отверстием представляет собой так называемое абсолютно черное тело, т. е. тело, полностью поглощающее все падающее на него излучение. Следовательно, формула (58.5) определяет излучательную способность абсолютно черного

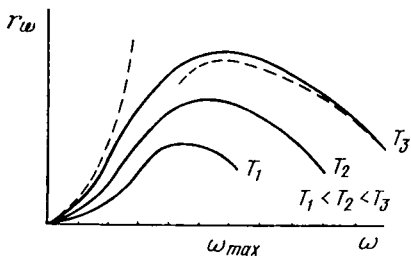


Рис. 9.1

тела. Она носит название формулы Планка по имени ученого, впервые ее получившего. На рис. 9.1 показаны графики функции Планка в зависимости от частоты для нескольких температур.

При малых частотах, когда $\hbar\omega/kT \ll 1$, экспоненту в знаменателе (58.5) можно разложить в ряд и ограничиться первыми двумя членами

$$e^{\hbar\omega/(kT)} \approx 1 + \frac{\hbar\omega}{kT}.$$

После подстановки этого разложения в (58.5) получается

$$r_\omega d\omega \approx \frac{\omega^2}{(2\pi c)^2} kT d\omega. \quad (58.6)$$

Приближенная формула (58.6) носит название формулы Рэлея — Джинса и показывает, что в области низких частот излучательная способность черного тела пропорциональна квадрату частоты. Исторически это соотношение было получено раньше формулы Планка из чисто классических соображений и по классической теории должно было выполняться для всех частот. Полная энергия излучения по этой формуле равна бесконечности:

$$\int_0^{\infty} r_{\omega} d\omega = \frac{kT}{(2\pi c)^2} \int_0^{\infty} \omega^2 d\omega,$$

поскольку последний интеграл расходится. Таким образом, классическая теория была не в состоянии объяснить лучеиспускание, ибо приводила к абсурдному результату. Зависимость (58.6) изображена на рис. 9.1 пунктирной линией в области низких частот.

При больших частотах, когда $\hbar\omega/kT \gg 1$, экспонента в знаменателе (58.5) много больше единицы. Если последней пренебречь, то получается так называемая формула Вина

$$r_{\omega} d\omega \simeq \frac{\hbar\omega^3}{(2\pi c)^2} e^{-\hbar\omega/(kT)} d\omega, \quad (58.7)$$

из которой видно, что при больших частотах излучательная способность быстро (экспоненциально) стремится к нулю. Закон Вина представлен на графике пунктирной линией в области больших частот.

Положение максимума на кривой излучательной способности можно определить, если продифференцировать r_{ω} по ω и приравнять производную нулю. Имеем

$$\begin{aligned} \frac{dr_{\omega}}{d\omega} &= \frac{d}{d\omega} \left[\frac{\hbar\omega^3}{(2\pi c)^2} \frac{1}{e^{\hbar\omega/(kT)} - 1} \right] = \\ &= \frac{\hbar}{(2\pi c)^2} \left[\frac{3\omega^2}{e^{\hbar\omega/(kT)} - 1} - \frac{\omega^3 (\hbar/(kT) e^{\hbar\omega/(kT)})}{(e^{\hbar\omega/(kT)} - 1)^2} \right] = 0. \end{aligned}$$

Это уравнение приводится к виду

$$3(e^{\hbar\omega/(kT)} - 1) - \frac{\hbar\omega}{kT} e^{\hbar\omega/(kT)} = 0$$

или

$$\frac{\hbar\omega}{kT} = 3 - 3e^{-\hbar\omega/(kT)}.$$

Из последнего соотношения последовательными приближениями легко получить:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\hbar\omega}{kT} \right)_0 &= 3, \\ \left(\frac{\hbar\omega}{kT} \right)_1 &= 3 - e^{-3} \cdot 3 = 2,85, \\ &\dots \dots \dots \\ \frac{\hbar\omega}{kT} &= 2,82. \end{aligned}$$

Таким образом, максимум излучательной способности имеет место на частоте

$$\omega_{\max} = 2,82 \frac{k}{\hbar} T,$$

которая прямо пропорциональна абсолютной температуре. Это соотношение носит название закона смещения Вина и показывает, что при более высоких температурах максимум смещается в сторону более коротких длин волн (более высоких частот).

Полную мощность, излучаемую абсолютно черным телом с единицы поверхности, называют энергетической светимостью. Ее можно определить, вычислив интеграл

$$R_e = \int_0^{\infty} r_{\omega} d\omega = \int_0^{\infty} \frac{\hbar \omega^3 d}{(2\pi c)^2 (\hbar \omega / (kT) - 1)} \cdot$$

Если ввести новую переменную интегрирования $x = \hbar \omega / (kT)$, то *)

$$R_e = \frac{(kT)^4}{(2\pi c)^2 \hbar^3} \int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \sigma T^4, \quad (58.8)$$

где

$$\sigma = 6,49 \frac{k^4}{(2\pi c)^2 \hbar^3} = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-4}.$$

Соотношение (58.8) носит название закона Стефана — Больцмана и показывает, что *энергетическая светимость пропорциональна четвертой степени абсолютной температуры*. Постоянная σ носит название постоянной Стефана — Больцмана.

В заключение покажем, как применение общего аппарата позволяет вычислить давление, оказываемое тепловым излучением на стенки полости. По формуле (54.13) с учетом (57.8) находим

$$P = -\frac{\partial \Omega^*}{\partial V} = -\frac{\partial}{\partial V} \left(-2,15 \frac{k^4}{\pi^2 \hbar^3 c^3} V T^4 \right) = \frac{4}{3} \frac{\sigma}{c} T^4.$$

*)

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} &= \int_0^{\infty} \frac{x^3 e^{-x}}{1 - e^{-x}} dx = \int_0^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} x^3 e^{-mx} dx = \\ &= \sum_{m=1}^{\infty} \int_0^{\infty} x^3 e^{-mx} dx = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{3!}{m^4} = 6 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m^4} = 6 \frac{\pi^4}{90} \approx 6,49 \end{aligned}$$

(см. [12], с. 297).

Таким образом, тепловое излучение оказывает на стенки заключающей его полости давление, которое пропорционально четвертой степени температуры. Интересно отметить, что давление не зависит от объема. Это является отражением того факта, что число фотонов в полости не фиксировано. Увеличение объема сопровождается появлением новых фотонов, так что концентрация их, зависящая только от температуры, сохраняется.

§ 59. Фононы

Статистика бозонов может быть использована и для описания явлений, относящихся совсем к другой области.

При низких температурах, когда квантовые эффекты становятся особенно существенными, большинство веществ находится в твердом состоянии и их атомы образуют кристаллические решетки. Смещение атома в решетке вызывает смещение соседних атомов и таким образом приводит к возникновению волны, распространяющейся по кристаллу. *Волновой характер движения атомов в кристаллической решетке позволяет строить статистическую теорию кристаллов по аналогии с теорией теплового излучения в полости.* Полная теория оказывается значительно более сложной, чем для электромагнитных волн, так как решетка дискретна и в ней возможны колебания различных типов (в простейших случаях они делятся на продольные и поперечные), наконец, свойства кристалла, а следовательно, и волн могут быть неодинаковы по различным направлениям (анизотропия). Чтобы упростить изложение, можно, как это часто делается, приближенно заменить реальную решетку непрерывной изотропной средой с упругими параметрами, такими же, как у решетки. Фактически это сводится к предположению, что кристаллическая решетка может быть заменена упругой средой, в которой скорость распространения звуковых волн (волн сжатия, растяжения и смещения) такая же, как и в решетке, и одинакова во всех направлениях. Рассматриваются всего три возможных типа колебаний, из которых два соответствуют поперечным волнам с двумя взаимно перпендикулярными направлениями поляризации и одно — продольной волне. Теория для каждого типа колебаний дает одинаковый результат, и разница состоит лишь в том, что скорость звука для продольных и поперечных волн различна. Имея это в виду, ограничимся лишь продольной волной, для которой скорость распространения обозначим c_l .

Если кристалл имеет ограниченные размеры, например форму параллелепипеда со сторонами a , b и c , то в нем возможны колебания строго определенных частот. Частоты колебаний зависят от размеров кристалла и условий отражения на его свободных границах. Хотя, строго говоря, набор возможных частот дискретен, но почти во всех практически интересных случаях его можно считать непрерывным. В этом приближении не так важно точное значение каждой отдельной частоты, а гораздо существеннее определить плотность распределения этих частот, т. е. число dG различных

волн, частоты которых попадают в интервал $d\omega$. Другими словами, необходимо найти плотность состояний g_ω , где

$$dG = g_\omega d\omega.$$

В полной аналогии со случаем электромагнитных волн удобно принять, что возможны лишь такие частоты, для которых компоненты волнового вектора $\mathbf{k}$, где

$$|\mathbf{k}| = k = 2\pi/\lambda = \omega/c_l$$

(c_l — скорость звука, заменяющая скорость распространения электромагнитных волн c), определяются соотношениями вида (46.4)

$$k_x = \frac{2\pi}{a} m_x, \quad k_y = \frac{2\pi}{b} m_y, \quad k_z = \frac{2\pi}{c} m_z \quad (59.1)$$

(m_x , m_y и m_z — целые числа).

Имеется, однако, и одно существенное отличие от световых волн, которое связано с дискретной структурой кристаллической решетки.

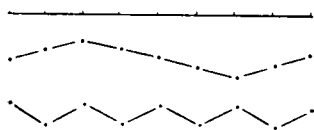


Рис. 9.2

Спектр частот электромагнитных волн не ограничен сверху, так что возможны сколь угодно большие частоты или сколь угодно малые длины волн. В кристаллах не могут существовать волны с длиной волны, меньшей некоторого значения $\lambda_{\min}$. Это свойство является следствием дискретности решетки, и его нагляднее всего можно пояс-

нить с помощью рис. 9.2, на котором изображены поперечные волны с уменьшающейся длиной волны для одномерной цепочки атомов (обозначенных точками). Последняя из них соответствует наименьшему возможному значению длины волны, равному удвоенной постоянной решетки, когда соседние атомы колеблются в противофазе.

Таким образом, теория тепловых колебаний решетки может быть сведена к теории равновесных звуковых волн, аналогичной теории равновесного электромагнитного излучения и отличающейся тем, что возможные типы волн ограничены наименьшей длиной волны $\lambda_{\min}$ или соответствующей ей максимальной частотой

$$\omega_{\max} = 2\pi c_l / \lambda_{\min}. \quad (59.2)$$

Для внутренней согласованности теории значение $\omega_{\max}$ следует выбирать из условия, что общее число различных волн в кристалле равно числу степеней свободы составляющих его атомов. Если число атомов равно N , то поскольку у каждого атома три степени свободы, то общее число степеней свободы равно $3N$. Это означает, что в простой решетке имеется N различных длин волн для каждого из типов колебаний (продольного и двух поперечных). Таким образом, условие, определяющее $\omega_{\max}$, может быть записано в виде

$$\int_0^{\omega_{\max}} \frac{4\pi\omega^2 d\omega}{(2\pi c_l)^3} V = N,$$

т. е.

$$\frac{4\pi}{3} \frac{\omega_{\max}^3}{(2\pi c_l)^3} V = N \text{ или } \omega_{\max} = \sqrt[3]{6\pi^2 \left(\frac{N}{V}\right)^{1/3} c_l}.$$

Поскольку в простом кубическом кристалле объем, приходящийся на один атом, равен d^3 , где d — постоянная кубической решетки, то последнюю формулу можно записать в виде

$$\omega_{\max} = \sqrt[3]{6\pi^2} c_l / d = 2\pi c_l / (1,61 d), \quad (59.3)$$

из которой, в частности, видно, что $\lambda_{\min} = 1,61 d$.

Используя условие ограниченности частот звуковых волн, для омега-потенциала можем по аналогии с (57.6) написать

$$\Omega^* = \int_0^{\omega_{\max}} kT \ln(1 - e^{-h\omega/(kT)}) \frac{4\pi\omega^2 d\omega}{(2\pi c_l)^3} V. \quad (59.4)$$

Формула (59.4) относится к волнам одного типа, например продольным, и поэтому в ней опущен присутствующий в (57.6) множитель 2, который учитывает две возможные поляризации электромагнитных волн.

Следует различать два случая.

Если верхний предел интегрирования много больше $kT/\hbar$, то при интегрировании придется иметь дело и с частотами ω , для которых $\omega \gg kT/\hbar$, т. е.

$$e^{-h\omega/(kT)} \ll 1.$$

Поскольку для этих частот

$$\ln(1 - e^{-h\omega/(kT)}) \approx e^{-h\omega/(kT)}$$

— очень малая величина, то верхний предел интегрирования без заметной ошибки можно распространить до бесконечности и тогда теория оказывается полностью совпадающей с теорией электромагнитного излучения. Вместо фотонов говорят о ф о н о н а х (квантах звука), роль скорости света играет скорость звука, и для фононов справедливы все законы, полученные для теплового излучения.

В частности, по аналогии с (57.8) для каждого типа волн (продольных и двух поперечных типов) имеем

$$\Omega^* = -1,07 \frac{k^4}{\pi^2 \hbar^3 c_{\phi}^3} V T^4, \quad (59.5)$$

где c_{ϕ} — скорость соответствующей волны. Далее обычным способом можно найти различные термодинамические характеристики кристаллической решетки. Так, например, используя уравнение

Гиббса — Гельмгольца, получаем выражение для внутренней энергии, связанной с каждой ветвью,

$$U = \Omega^* - T \frac{\partial \Omega^*}{\partial T} = -3\Omega^* = 3,21 \frac{k^4}{\pi^2 \hbar^3 c_\Phi^3} VT^4.$$

Здесь учтено, что для фононов $\mu = 0$.

Теплоемкость кристалла при постоянном объеме есть сумма трех аналогичных членов, каждый из которых обусловлен одним типом колебаний и равен

$$c_V = \frac{\partial U}{\partial T} = 12,84 \frac{k^4}{\pi^2 \hbar^3 c_\Phi^3} VT^3.$$

При уменьшении температуры теплоемкость быстро (как T^3) стремится к нулю.

В другом предельном случае $\omega_{\max}$ много меньше $kT/\hbar$. Все частоты, которые учитываются в интеграле, в этом случае таковы, что

$$\hbar\omega/(kT) \ll 1.$$

Тогда, например, для внутренней энергии фононов продольных колебаний, частоты которых лежат в интервале $d\omega$, в соответствии с (58.1) можем, раскладывая экспоненту в ряд и ограничиваясь первыми двумя членами, получить

$$dU = \frac{4\pi\omega^2 d\omega}{(2\pi c_\Phi)^3} V \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/(kT)} - 1} \simeq \frac{4\pi\omega^2 d\omega}{(2\pi c_\Phi)^3} V \cdot kT. \quad (59.6)$$

Последнее равенство соответствует справедливой в классическом случае теореме о равномерном распределении энергии по степеням свободы. Первый множитель определяет число состояний в интервале частот $d\omega$, а второй показывает, что на каждое состояние приходится средняя энергия kT ($kT/2$ на кинетическую и $kT/2$ на потенциальную энергию в волне). Если для электромагнитных колебаний формула, соответствующая классическому приближению, приводила к абсурдному результату (бесконечной общей внутренней энергии), то для звуковых волн этого не получается, так как для них имеется верхняя граница возможных частот. Внутренняя энергия в этом предельном случае описывается выражением

$$U = \int_0^{\omega_{\max}} \frac{4\pi\omega^2 d\omega}{(2\pi c_l)^3} V kT = \frac{4}{3} \pi \omega_{\max}^3 \frac{V}{(2\pi c_l)^3} kT. \quad (59.7)$$

Если учесть значение $\omega_{\max}$ по формуле (59.3), то формулу для внутренней энергии продольных волн можно записать в виде

$$U = NkT. \quad (59.8)$$

Поскольку помимо продольных колебаний в кристалле возможны еще и два типа поперечных, то полная внутренняя энергия в рассматриваемом предельном случае равна

$$U = 3NkT. \quad (59.9)$$

Это находится в полном соответствии с принципом Больцмана. Действительно, атом решетки имеет три степени свободы (движение по осям x, y, z), причем на каждую приходится энергия kT ($kT/2$ на кинетическую и $kT/2$ на потенциальную). Общая средняя энергия одного атома равна $3kT$, и, следовательно, внутренняя энергия решетки равна (59.9).

Для теплоемкости в этом случае получается постоянное значение

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = 3Nk.$$

Рассмотренные выше два предельных случая соответствуют низким и высоким температурам. Критерий их выполнения может быть записан в следующем виде: при

$$T \ll \frac{\hbar \omega_{\max}}{k} = \frac{\hbar}{k} \sqrt[3]{6\pi^2} \frac{c_{\Phi}}{d} = \theta_D$$

справедливы квантовые формулы, а при

$$T \gg \frac{\hbar \omega_{\max}}{k} = \frac{\hbar}{k} \sqrt[3]{6\pi^2} \frac{c_{\Phi}}{d} = \theta_D$$

— классические (принцип равномерного распределения энергии по степеням свободы). Параметр θ_D , зависящий от универсальных постоянных ($\hbar, k$) и параметров решетки данного конкретного кристалла (c_{Φ}, d), имеет размерность температуры и носит название температуры Дебая для этого кристалла. Таким образом, если температура, при которой находится кристалл, много больше температуры Дебая, то можно пользоваться классической статистикой, а если она того же порядка или меньше, то необходимо применять квантовую. Квантовые формулы значительно упрощаются, становясь аналогичными формулам для теплового излучения, при температуре, много меньшей дебаевской. Следует иметь в виду, что температуры Дебая для продольных и поперечных волн различны, так как различны скорости распространения этих волн.

Задачи к главе 9

1. Если площадь антенны радиолокатора $S=10 \text{ м}^2$ и его приемное устройство регистрирует сигналы в полосе частот 1 МГц на длине волны $0,03 \text{ м}$, то какова будет мощность шумового сигнала, когда антенна направлена на Солнце? Температура Солнца $T_c=6000 \text{ К}$, квадрат отношения радиуса Солнца к радиусу орбиты Земли $\xi=2,17 \cdot 10^{-5}$.

Решение. Излучение Солнца соответствует тепловому при температуре 6000 К . Для длины волны $\lambda=3 \text{ см}$ отношение $\hbar \omega/kT_c$ равно

$$\frac{\hbar \omega}{kT_c} = \frac{2\pi \hbar c}{k\lambda T_c} \simeq 10^{-4} \ll 1,$$

так что для излучательной способности можно использовать формулу (58.6), где в данном случае $d\omega = 2\pi \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$. По мере удаления от Солнца плотность энергии убывает обратно пропорционально квадрату расстояния, так что у Земли на единицу площади поступает мощность

$$\xi \epsilon(\omega) d\omega = \xi \frac{\omega^2 k T_c}{(2\pi c)^2} d\omega.$$

Полная мощность, принимаемая антенной площади S , есть

$$S \xi \epsilon(\omega) d\omega = S \xi \frac{\omega^2}{(2\pi c)^2} k T_c d\omega.$$

Подставляя числовые значения, найдем величину шумового сигнала: $2 \cdot 10^{-14} \text{ Вт}$.

2. Оцените молярную теплоемкость меди при температуре 900 и -200°С (скорость продольных волн в меди 4700 м/с, поперечных — 2260 м/с, плотность меди 8,9 г/см³, атомная масса 64 г/моль, постоянную решетки примите равной 0,228 нм).

Решение. Для температуры Дебая находим $\theta_d = \sqrt[3]{6\pi^2 \hbar c_{\phi}'(kd)} = 618 \text{ К}$ для продольных волн и $\theta_d = 297 \text{ К}$ для поперечных. При температуре 900°С теплоемкость может рассчитываться по формуле (59.9), так что для молярной теплоемкости получаем 25 Дж/(К·моль). При температуре -200°С (73 К) используем формулу

$$C_{\mu V} = 12,84 \frac{k^4}{\pi^2 \hbar^3 c_{\phi}^3} VT^3,$$

из которой для продольной ветви получаем 1,16 Дж/(К·моль), а для поперечных — по 10 Дж/(К·моль) (объем V определяем по отношению атомной массы к плотности).

ГЛАВА 10

СТАТИСТИКА ФЕРМИ — ДИРАКА

§ 60. Фермионы

Частицы, обладающие полуцелым спином (в единицах $\hbar$), называются фермионами. В отличие от бозонов они помимо принципа неразличимости подчиняются еще и принципу Паули. Это накладывает особые ограничения на распределение фермионов по возможным состояниям, так что статистика фермионов, или, иначе, статистика Ферми — Дирака, сильно отличается от статистики Бозе — Эйнштейна, рассмотренной в предыдущей главе.

К фермионам относятся:

- 1) электроны,
- 2) позитроны,
- 3) нуклоны (протоны и нейтроны),
- 4) некоторые ядра и атомы.

Основной интерес представляют электроны, так как позитроны в естественных условиях встречаются редко (они быстро аннигилируют с электронами), а массы нуклонов, ядер и атомов настолько

велики, что к ним в большинстве случаев можно применять классическую статистику.

Как уже упоминалось выше, при очень низких температурах, когда квантовые эффекты становятся особенно существенными, вещество обычно находится в твердом кристаллическом состоянии и тогда статистические свойства удобно рассматривать, вводя представление о фононах (см. § 59). Фононы являются частицами Бозе независимо от того, построена решетка кристалла из бозонов или фермионов.

§ 61. Распределение Ферми — Дирака

Рассмотрим идеальный газ электронов, т. е. будем предполагать, что взаимодействием электронов между собой можно пренебречь. На первый взгляд такое предположение кажется необоснованным, так как электроны обладают зарядом и электрические силы, с которыми они взаимодействуют, весьма значительны. Можно, однако, приближенно учесть взаимодействие электронов методом самосогласованного поля (см. § 28), т. е. принять, что они находятся во внешнем электрическом поле, эквивалентном полю, создаваемому самими электронами. В частном случае плазмы газового разряда или электронов в твердом теле (металлы, полупроводники) эквивалентное поле часто равно нулю или очень мало, так как отрицательный заряд электронов компенсируется в среднем равным ему зарядом положительных ионов.

Система невзаимодействующих электронов может быть охарактеризована указанием совокупности возможных состояний отдельных электронов и их распределением по этим состояниям. Аналогично тому, как это было сделано для идеального газа бозонов, выберем в качестве подсистемы одно-единственное состояние с номером i . Если энергия этого состояния ϵ_i , то в соответствии с большим каноническим распределением (подсистема все время обменивается электронами с остальной системой, принятой за термостат) для омега-потенциала подсистемы получается

$$\Omega_i^* = -kT \ln Z_i^* = -kT \sum_n e^{(n\mu - \epsilon_i n)/(kT)}. \quad (61.1)$$

Формально статистическая сумма, входящая в (61.1), подобна сумме (56.4), которая была написана для бозонного газа. Существенная разница, однако, появляется вследствие учета принципа Паули. Если для бозонов суммирование по числу частиц в данном состоянии проводилось от $n=0$ до $n=\infty$, то для фермионов n может принимать по принципу Паули лишь два значения: $n=0$ и $n=1$. Таким образом,

$$Z_i^* = \sum_n e^{(n\mu - \epsilon_i n)/(kT)} = 1 + e^{(\mu - \epsilon_i)/(kT)}$$

и

$$\Omega_i^* = -kT \ln(1 + e^{(\mu - \epsilon_i)/(kT)}). \quad (61.2)$$

Формула (61.2) отличается от соответствующей формулы (56.5), справедливой для бозонов, знаком перед экспонентой.

Омега-потенциал всей системы получается суммированием омега-потенциалов всех подсистем, т. е. суммированием по всем возможным состояниям:

$$\Omega^* = \sum_i \Omega_i^* = -kT \sum_i \ln(1 + e^{(\mu - \epsilon_i)/(kT)}). \quad (61.3)$$

Из соотношений (61.2) и (61.3) следует вся термодинамика идеального электронного газа. Найдем, в частности, выражение для среднего числа частиц в состоянии i . По общему правилу (54.10) имеем

$$\langle n_i \rangle = - \frac{\partial \Omega_i^*}{\partial \mu} = \frac{e^{(\mu - \epsilon_i)/(kT)}}{1 + e^{(\mu - \epsilon_i)/(kT)}} = \frac{1}{e^{(\epsilon_i - \mu)/(kT)} + 1}. \quad (61.4)$$

Формула (61.4), определяющая среднее число частиц в состоянии с энергией ϵ_i , носит название распределения Ферми — Дирака.

Химический потенциал μ может быть найден из условия, что полное среднее число частиц в системе равно сумме средних в отдельных состояниях:

$$\langle N \rangle = \sum_i \langle n_i \rangle = \sum_i \frac{1}{e^{(\mu - \epsilon_i)/(kT)} + 1}. \quad (61.5)$$

Последняя формула следует и непосредственно из (61.3), если написать

$$\langle N \rangle = - \frac{\partial \Omega^*}{\partial \mu} = - \frac{\partial}{\partial \mu} \sum_i \Omega_i^* = \sum_i \frac{1}{e^{(\mu - \epsilon_i)/(kT)} + 1}.$$

Для внутренней энергии по (54.11) можно получить

$$\begin{aligned} U = \Omega^* - T \frac{\partial \Omega^*}{\partial T} + \mu \frac{\partial \Omega^*}{\partial \mu} = & -kT \sum_i \ln(1 + e^{(\mu - \epsilon_i)/(kT)}) - \\ & - T \left[-k \sum_i \ln(1 + e^{(\mu - \epsilon_i)/(kT)}) - \right. \\ & \left. - kT \sum_i \frac{e^{(\mu - \epsilon_i)/(kT)}}{(1 + e^{(\mu - \epsilon_i)/(kT)})} \left(\frac{\mu - \epsilon_i}{kT^2} \right) \right] + \mu N, \end{aligned} \quad (61.6)$$

где использовано условие (61.5). После приведения подобных членов из (61.6) следует

$$U = \sum_i \frac{\epsilon_i}{e^{(\epsilon_i - \mu)/(kT)} + 1}. \quad (61.7)$$

Важная формула (61.7) определяет внутреннюю энергию идеального газа частиц Ферми и имеет смысл произведений энергий частиц на среднее их число в каждом из возможных состояний, т. е.

$$U = \sum_i \varepsilon_i \langle n_i \rangle. \quad (61.8)$$

§ 62. Электронный газ в потенциальном ящике

Важным в практическом отношении примером служит электронный газ в потенциальном ящике, так как в определенном приближении таким путем можно рассматривать металлы и полупроводники. Поскольку состояние электрона в потенциальном ящике задается по (46.7) компонентами его импульса, а связь энергии с импульсом определяется формулой

$$p_i^2/(2m_0) = \varepsilon_i, \quad (62.1)$$

то в принципе можно применять соотношения, полученные в предыдущем параграфе. Удобно, однако, перейти от суммирования по дискретным состояниям к интегрированию, так как хотя состояния дискретны, но расположены они так часто, что с практической точки зрения во многих случаях их распределение можно считать непрерывным. Переход осуществляется точно так же, как это делалось в случае газа бозонов. На одно состояние в пространстве импульсов приходится объем

$$\Delta\Omega = \Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z = \frac{2\pi\hbar}{a} \frac{2\pi\hbar}{b} \frac{2\pi\hbar}{c} = \frac{(2\pi\hbar)^3}{V}, \quad (62.2)$$

где $V = abc$ — объем в обычном пространстве. Число состояний, энергия которых заключена в интервале от ε до $\varepsilon + d\varepsilon$, определится, если разделить объем $d\Omega$, соответствующий $d\varepsilon$, на $\Delta\Omega$. Точнее, число состояний dG равно

$$dG = 2 \frac{d\Omega}{\Delta\Omega}, \quad (62.3)$$

так как в каждом состоянии с данным импульсом может быть два электрона, отличающихся друг от друга направлением своего спина.

Величина $d\Omega$ — это объем импульсного пространства, заключенный между p и $p + dp$, так что

$$d\Omega = 4\pi p^2 dp.$$

Если принять во внимание (62.1), то

$$d\Omega = 4\pi (2m_0)^{3/2} \frac{1}{2} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon. \quad (62.4)$$

Подставляя (62.2) и (62.4) в (62.3), найдем

$$dG = \frac{4\pi (2m_0)^{3/2} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{(2\pi\hbar)^3} V, \quad (62.5)$$

или

$$dG = g_\epsilon d\epsilon,$$

где плотность состояний g_ϵ , определяющая число состояний, приходящихся на единичный интервал энергии, по (62.5) равна

$$g_\epsilon = \frac{4\pi (2m_0)^{3/2} \epsilon^{1/2}}{(2\pi\hbar)^3} V. \quad (62.6)$$

Зная плотность состояний, легко перейти от сумм к интегралам. Пусть $f(\epsilon)$ — функция энергии, которая практически не меняется на интервалах $d\epsilon$ порядка kT . Суммирование по всем состояниям можно тогда выполнить в два этапа. Для этого разобьем все возможные значения энергии на интервалы величины $d\epsilon$ и просуммируем сначала по состояниям внутри каждого интервала $d\epsilon$, а затем сложим полученные результаты. Внутри одного интервала по предположению $f(\epsilon)$ практически постоянна, поэтому результат первого суммирования есть просто значение $f(\epsilon)$ в этом интервале, умноженное на число относящихся к нему состояний dG . Таким образом, в результате суммирования по интервалу $d\epsilon$ получаем

$$f(\epsilon) dG = f(\epsilon) g_\epsilon d\epsilon.$$

Теперь очевидно, что суммирование по различным интервалам сводится к вычислению интеграла

$$\int f(\epsilon) g_\epsilon d\epsilon.$$

Окончательно правило перехода от сумм к интегралу может быть записано в следующем виде:

$$\sum_i f(\epsilon_i) \rightarrow \int f(\epsilon) g_\epsilon d\epsilon.$$

Для *омега-потенциала идеального газа электронов с энергией, заключенной в интервале от ϵ до $\epsilon + d\epsilon$, таким путем получается*

$$\begin{aligned} d\Omega^* &= -kT \ln(1 + e^{(\mu - \epsilon)/(kT)}) g_\epsilon d\epsilon = \\ &= -kT \ln(1 + e^{(\mu - \epsilon)/(kT)}) \frac{4\pi (m_0)^{3/2} \epsilon^{1/2}}{(2\pi\hbar)^3} V d\epsilon, \end{aligned} \quad (62.7)$$

а для полного омега-потенциала всех электронов

$$\Omega^* = \int d\Omega^* = - \int_0^\infty kT \ln(1 + e^{(\mu - \epsilon)/(kT)}) g_\epsilon d\epsilon.$$

Введем новую переменную интегрирования $\xi = \epsilon/(kT)$, тогда

$$\Omega^* = - \frac{(kT)^{5/2} 4\pi (2m_0)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} V \Phi(\xi_0), \quad (62.8)$$

где $\xi_0 = \mu/(kT)$, а функция $\Phi(\xi_0)$ равна

$$\Phi(\xi_0) = \int_0^\infty \ln(1 + e^{(\xi_0 - \xi)}) \xi^{1/2} d\xi. \quad (62.9)$$

Эту функцию нельзя свести к элементарным для всех значений аргумента, но можно получить простые формулы, справедливые для больших и малых значений переменной ξ_0 .

Если ξ_0 — малая величина ($\xi_0 \ll -1$), то экспонента тоже мала и тогда

$$\ln(1 + e^{(\xi_0 - \xi)}) \approx e^{(\xi_0 - \xi)}.$$

Для $\Phi(\xi_0)$ получается

$$\Phi(\xi_0) = e^{\xi_0} \int_0^{\infty} e^{-\xi^{1/2}} d\xi = e^{\xi_0} \frac{V\sqrt{\pi}}{2}, \quad (62.10)$$

так как

$$\int_0^{\infty} e^{-\xi^{1/2}} d\xi = \int_0^{\infty} e^{-x^2} x d(x^2) = \int_0^{\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}/2.$$

В противоположном предельном случае, когда ξ_0 — большая величина ($\xi_0 \gg 1$), основной вклад в интеграл дают значения подынтегральной функции при $\xi < \xi_0$, так как при $\xi > \xi_0$

$$\ln(1 + e^{-(\xi - \xi_0)}) \approx e^{-(\xi - \xi_0)} \ll 1.$$

На этом основании можно оборвать интегрирование при $\xi = \xi_0$ и пренебречь единицей по сравнению с экспонентой под знаком логарифма. При этом получается

$$\Phi(\xi_0) \approx \int_0^{\xi_0} \ln(e^{(\xi_0 - \xi)}) \xi^{1/2} d\xi = \frac{4}{15} \xi_0^{5/2}. \quad (62.11)$$

§ 63. Невырожденный электронный газ

Дальнейшее исследование свойств идеального газа электронов удобно провести отдельно для двух отмеченных выше предельных случаев. Идеальный газ фермионов, для которого $\xi_0 \ll -1$, т. е. химический потенциал μ много меньше $-kT$, получил название невырожденного. Рассмотрим его более подробно.

Легко видеть, что *невырожденный газ — это газ, подчиняющийся классической статистике*. Проще всего убедиться в этом, если проанализировать его функцию распределения. Найдем для этого среднее число электронов, энергия которых заключена в интервале $d\varepsilon$. По общему правилу из (62.7) получаем

$$dn = \frac{\partial(d\Omega^*)}{\partial\mu} = \frac{1}{e^{(\varepsilon - \mu)/(kT)} + 1} \frac{4\pi(2m_0)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} e^{1/2} d\varepsilon V.$$

Если $\xi_0 \ll \xi$, то $\mu \ll \varepsilon$ и, следовательно, с хорошим приближением

$$\frac{1}{e^{(\varepsilon - \mu)/(kT)} + 1} \approx e^{-(\varepsilon - \mu)/(kT)} = e^{\mu/(kT)} e^{-\varepsilon/(kT)},$$

т. е. распределение Ферми — Дирака переходит в распределение Максвелла — Больцмана, отличающееся характерной экспоненциальной зависимостью от энергии состояния. Таким образом,

$$dn = e^{\mu/(kT)} e^{-\varepsilon/(kT)} \frac{4\pi (2m_0)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon dV. \quad (63.1)$$

Формула (63.1) может быть применена и к небольшой части dV всего объема V , тогда для среднего числа частиц, находящихся в интервале $d\varepsilon$ и объеме dV , получится

$$dn = e^{\mu/(kT)} e^{-\varepsilon/(kT)} \frac{4\pi (2m_0)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon dV. \quad (63.2)$$

Сопоставляя последнее выражение с функцией распределения Максвелла по энергиям, для чего формулу (19.4) нужно умножить на концентрацию электронов n , получим связь химического потенциала μ с концентрацией электронов в случае невырожденного газа:

$$e^{\mu/(kT)} \frac{4\pi (2m_0)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{2\pi}{(kT)^{3/2} (\pi)^{3/2}} n \quad (63.3)$$

или

$$\mu = kT \ln \frac{(2\pi\hbar)^3 n}{(2\pi m_0 kT)^{3/2} 2} = kT \ln \left[V \sqrt{2} n \hbar^3 \left(\frac{\pi}{m_0 kT} \right)^{3/2} \right]. \quad (63.4)$$

Конечно, этот результат можно было получить и не обращаясь к (19.4), а просто написав, что полное среднее число частиц в dV , равное ndV , определяется следующим интегралом:

$$ndV = dV \int_0^\infty e^{\mu/(kT)} e^{-\varepsilon/(kT)} \frac{4\pi (2m_0)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon.$$

Вычисление последнего снова привело бы к равенству, эквивалентному (63.3) или (63.4).

Таким образом, невырожденный газ действительно подчиняется классической статистике.

Когда же можно считать электронный газ невырожденным? Из условия $\mu \ll -kT$ при учете (63.4) следует

$$\ln \left[V \sqrt{2} n \hbar^3 \left(\frac{\pi}{m_0 kT} \right)^{3/2} \right] \ll -1,$$

т. е.

$$V \sqrt{2} n \hbar^3 \left(\frac{\pi}{m_0 kT} \right)^{3/2} \ll 1,$$

или в другой форме

$$n \ll \left(\frac{m_0 kT}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \frac{1}{V \sqrt{2}}. \quad (63.5)$$

Соотношение (63.5) является критерием невырожденности электронного газа. Оно показывает, что классическая статистика применима тогда, когда концентрация частиц низка, а их температура достаточно высока. Чем больше масса частицы, тем оправданнее применение распределения Максвелла — Больцмана. Примеры использования критерия (63.5) включены в качестве задач к настоящей главе.

Поскольку в случае отсутствия вырождения газ электронов подчиняется классической статистике, то ясно, что его свойства не отличаются от свойств идеального одноатомного газа. В частности, внутренняя энергия и уравнение состояния определяются соответственно формулами (38.3) и (36.2).

§ 64. Вырожденный электронный газ

Обратимся теперь к противоположному предельному случаю, когда $\xi_0 \gg 1$ или, иначе, химический потенциал μ много больше kT . Электронный газ, удовлетворяющий условию $\mu \gg kT$, носит название *вырожденного*.

В соответствии с формулами (62.8) и (62.11) омега-потенциал вырожденного газа имеет вид

$$\Omega^* = -\frac{4\pi}{(2\pi\hbar)^3} (2m_0)^{3/2} \frac{4}{15} V \mu^{5/2}. \quad (64.1)$$

По общему правилу (54.13) для уравнения состояния получаем

$$P = \frac{2}{15} \frac{(2m_0)^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} \mu^{5/2}. \quad (64.2)$$

Для внутренней энергии, используя (54.11) и учитывая, что в (64.1) температура не входит, найдем

$$U = \Omega^* - \mu \frac{\partial \Omega^*}{\partial \mu} = -\frac{3}{2} \Omega^* = \frac{(2m_0)^{3/2}}{5\pi^2 \hbar^3} V \mu^{5/2}. \quad (64.3)$$

Чтобы получить явную зависимость давления и внутренней энергии от температуры, необходимо в (64.2) и (64.3) подставить химический потенциал, выраженный через среднее число частиц, температуру и объем. Если $\langle N \rangle$ — среднее число электронов в системе, то по (54.10)

$$\langle N \rangle = -\frac{\partial \Omega^*}{\partial \mu} = \frac{(2m_0)^{3/2}}{5\pi^2 \hbar^3} V \mu^{3/2},$$

таким образом,

$$n = \frac{N}{V} = \frac{(2m_0)^{3/2}}{5\pi^2 \hbar^3} \mu^{3/2}$$

и, следовательно,

$$\mu = \frac{n^{2/3} (5\pi^2 \hbar^3)^{2/3}}{2m_0}. \quad (64.4)$$

Подставляя (64.4) в (64.2) и (64.3), можно найти

$$P = \frac{(5\pi^2)^{5/3} \hbar^2}{15\pi^2 m_0} \left(\frac{\langle N \rangle}{V} \right)^{5/3} = \frac{(5\pi^2)^{5/3} \hbar^2}{15\pi^2 m_0} n^{5/3} \quad (64.5)$$

и

$$U = \frac{(5\pi^2)^{5/3} \hbar^2}{10\pi^2 m_0} \left(\frac{\langle N \rangle}{V} \right)^{5/3} V = \frac{(5\pi^2)^{5/3} \hbar^2}{10\pi^2 m_0} n^{5/3} V. \quad (64.6)$$

Таким образом, в случае вырожденного газа давление и объем не зависят от температуры и давление обратно пропорционально объему в степени $5/3$.

По (43.2) теплоемкость при постоянном объеме равна

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T}.$$

Если применить эту формулу к вырожденному газу, то, поскольку его внутренняя энергия не зависит от температуры, теплоемкость оказывается равной нулю. Вместе с тем для невырожденного газа электронов теплоемкость такая же, как и у всякого одноатомного идеального газа, т. е. в соответствии с (43.6)

$$C_V = \frac{3}{2} \langle N \rangle k = \frac{3}{2} R \frac{M}{\mu_0}.$$

В металлах имеется большое количество свободных электронов, и с точки зрения классической теории было загадкой, почему экспериментально найденная теплоемкость определяется только ионами решетки. Квантовая статистика просто объясняет это явление, так как электронный газ в металлах оказывается сильно вырожденным (см. задачу к настоящей главе), а тогда его теплоемкость близка к нулю.

Рассмотрим теперь, каков критерий вырождения электронного газа. Из условия

$$\mu \gg kT$$

при учете выражения для химического потенциала (64.4) находим, полагая $\langle N \rangle / V = n$, где n — концентрация:

$$n^{2/3} \frac{(5\pi^2 \hbar^3)^{2/3}}{2m_0} \gg kT.$$

Если возвести обе части равенства в степень $3/2$ и разрешить его относительно концентрации, то получится

$$n \gg \left(\frac{m_0 kT}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \frac{2^{3/2}}{5 \sqrt{\pi}}. \quad (64.7)$$

Условие (64.7) является критерием того, что электронный газ вырожден. Сравнение с соотношением (63.5) показывает, что с точностью до несущественного множителя, близкого к двум, эти неравенства обратны по отношению друг к другу.

В заключение остановимся на виде функции распределения Ферми — Дирака в случае сильного вырождения. Когда $\mu \gg kT$, то все возможные состояния электронов целесообразно разбить на две группы. Для одних состояний, для которых энергия много меньше μ , среднее число частиц в данном состоянии $\langle n_i \rangle$ практически равно единице. Действительно, если энергия состояния ϵ_i меньше μ по крайней мере на $(2 \div 3) kT$, то в формуле Ферми (61.4) экспонента имеет очень малое значение и, следовательно, $\langle n_i \rangle \approx 1$. Наоборот, если состояние относится к другой группе, так что энергия ϵ_i больше μ по крайней мере на несколько kT , то экспонента очень велика и, следовательно, $\langle n_i \rangle$ близко к нулю. Таким образом, функция распределения Ферми имеет в этом случае вид, показанный на рис. 10.1. Она практически равна единице для всех энергий, меньших μ , и нулю для всех энергий, больших μ . Имеется относительно узкая область шириной порядка $2kT$, в которой происходит изменение от значений, близких к единице, до значений, близких к нулю. Для состояния с энергией ϵ_i , равной химическому потенциалу μ , среднее число частиц $\langle n_i \rangle$ равно $1/2$. Отсюда вытекает, что *химический потенциал — это энергия такого состояния, вероятность заполнения которого равна $1/2$* .

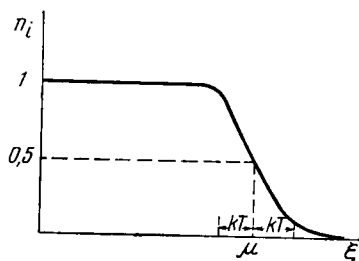


Рис. 10.1

§ 65. Теплоемкость газов при учете квантовых эффектов

Пример электронного газа показывает, что квантовые эффекты могут оказывать большое влияние на значение теплоемкости. Так, при сильном вырождении теплоемкость электронов оказывается практически равной нулю и лишь в невырожденном электронном газе ее значение совпадает с тем, которое предсказывается классической теорией. Выше уже говорилось о том, что для объяснения расхождений между классической теорией теплоемкости газов и экспериментом необходимо привлечь квантовые представления. Рассмотрим те изменения, которые при этом получаются, на, может быть, несколько искусственной, но зато очень простой модели, позволяющей выяснить суть дела.

Предположим, что имеется жесткая двухатомная молекула, совершающая плоское движение. Поскольку расстояние между атомами строго постоянно, то число степеней свободы в такой модели равно трем. Две из них соответствуют поступательному движению в плоскости (вдоль осей x и y) и одна — вращению молекулы относительно оси, перпендикулярной плоскости (оси z). По классической теории, внутренняя энергия в этом случае равна

$$U = \frac{3}{2} kT \langle N \rangle, \quad (65.1)$$

а теплоемкость

$$C_N = \frac{3}{2} k \langle N \rangle = \frac{M}{\mu_0} \frac{3}{2} R.$$

Основное отличие квантовой статистики от классической состоит в учете, с одной стороны, принципа неразличимости и принципа Паули (для частиц Ферми), а с другой — дискретности возможных значений энергии, которые принимает система. Обратимся к модели молекулы, совершающей плоское движение. Ее энергия представляет собой кинетическую энергию поступательного движения вдоль осей x и y и вращательного движения относительно оси z . Пусть m_0 — масса молекулы, а I_0 — ее момент инерции относительно оси, проходящей через центр масс перпендикулярно плоскости движения. Как известно из механики, полная кинетическая энергия может быть представлена в виде суммы кинетической энергии поступательного движения и кинетической энергии вращательного относительно оси, проходящей через центр масс:

$$\epsilon = \epsilon_{\text{пост}} + \epsilon_{\text{вр}} = \frac{p^2}{2m_0} + \frac{M_z^2}{2I_0}, \quad (65.2)$$

где через p обозначен импульс молекулы, а через M_z — проекция момента количества движения на ось, параллельную оси z и проходящую через центр масс молекулы.

Дискретность значений энергии возникает из-за того, что как импульс, так и момент количества движения принимают дискретные значения. Как было выяснено в § 49, энергия поступательного движения определяется формулой (49.1), которая в рассматриваемом случае плоской модели может быть записана в виде

$$\epsilon_{\text{пост}} = \frac{(2\pi\hbar)^2}{2m_0} \left[\left(\frac{m_x}{a} \right)^2 + \left(\frac{m_y}{b} \right)^2 \right], \quad (65.3)$$

где a и b — размеры плоского «сосуда» по осям x и y , а m_x и m_y — произвольные целые числа. Рассмотрим теперь, каковы возможные значения момента количества движения. В квантовой механике устанавливается, что для проекции момента количества движения на некоторую ось z имеет место соотношение

$$M_z = m\hbar, \quad (65.4)$$

где m — произвольное целое число. Необходимость соотношения (65.4) можно не строго, но наглядно, пояснить следующим образом. Если молекула состоит из двух одинаковых атомов, то при вращении каждый из них описывает окружность диаметра l , где l — расстояние между атомами. Поскольку расстояние между атомами неизменно, то во вращательном движении они могут рассматривать-

ся как одна частица, обладающая суммарной массой, т. е. массой молекулы. Момент количества движения этой частицы равен

$$M_z = p_{\text{вр}} \frac{l}{2}, \quad (65.5)$$

где $p_{\text{вр}}$ — количество движения во вращательном движении по окружности диаметра l . Движение по окружности следует рассматривать как движение в «сосуде», длина которого равна длине окружности πl . Возможные значения вращательного импульса при таком движении в соответствии с формулами (46.7) равны

$$p_{\text{вр}} = \frac{2\pi\hbar}{\pi l} m,$$

где m — целое число. Подставляя последнее выражение в (65.5), найдем, что проекция момента импульса определяется формулой (65.4), т. е. принимает дискретные значения. Ясно, что тогда дискретны и значения вращательной энергии

$$\epsilon_{\text{вр}} = \frac{M_z^2}{2I_0} = \frac{m^2\hbar^2}{2I_0}. \quad (65.6)$$

Решение задачи об определении статистических свойств рассматриваемой модели должно начаться с определения омега-потенциала, для чего необходимо вычислить статистическую сумму. Принимая за подсистему все молекулы, находящиеся в состоянии i , характеризуемом определенным набором чисел m_x, m_y, m , т. е. обладающие энергией

$$\epsilon_i = \frac{4\pi^2\hbar^2}{2m_0a^2} m_x^2 + \frac{4\pi^2\hbar^2}{2m_0b^2} m_y^2 + \frac{\hbar^2}{2I_0} m^2, \quad (65.7)$$

для статистической суммы подсистемы можем написать

$$Z^* = \sum_{n_i} e^{-[(\epsilon_i - \mu)/(kT)]n_i},$$

где n_i — число молекул в состоянии i . Сумма подобного вида уже вычислялась, и результат зависит от того, каков общий спин молекулы. Если спин полуцелый, то молекула относится к частицам Ферми и в силу принципа Паули имеется всего две возможности: $n_i = 0$ и $n_i = 1$. Для Z_i^* получается

$$Z_i^* = 1 + e^{(\mu - \epsilon_i)/(kT)}.$$

Если суммарный спин целый, то молекула есть частица Бозе и $n_i = 0, 1, \dots, \infty$. Тогда (см. § 56)

$$Z_i^* = (1 - e^{(\mu - \epsilon_i)/(kT)})^{-1}.$$

Для омега-потенциала подсистемы находим соответственно

$$\Omega_i^* = -kT \ln Z_i^* = -kT \ln (1 + e^{(\mu - \epsilon_i)/(kT)})$$

для молекул — частиц Ферми и

$$\Omega_i^* = -kT \ln Z_i = kT \ln (1 - e^{(\mu - \epsilon_i)/(kT)})$$

для молекул — частиц Бозе.

Когда концентрация молекул достаточно низкая, так что химический потенциал отрицателен и по абсолютной величине много больше kT , то в обоих выражениях для омега-потенциала экспоненциальный член под знаком логарифма оказывается малым по сравнению с единицей и тогда приближенно оба они сводятся к одному и тому же выражению

$$\Omega_i^* = -kT e^{(\mu - \epsilon_i)/(kT)}.$$

Легко видеть, что последнее совпадает с выражением (56.7), определяющим омега-потенциал системы, вычисленный без учета неразличимости частиц. Оценим, при каких концентрациях справедливо сделанное выше предположение. Поскольку омега-потенциал в этом приближении одинаков как для бозонов, так и для фермионов, то можно использовать условие невырожденности газа Ферми. Пусть масса атомов в молекуле равна массе атома водорода $m_H = 1,67 \cdot 10^{-27}$ кг, тогда из (63.5) следует, что при температурах, больших 20 К (температура ожижения водорода при нормальном давлении), условие невырожденности выполняется, если концентрация молекул меньше, чем $n = 1,7 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$. Такое высокое значение концентрации соответствует конденсированным средам (жидкостям, твердым телам), так что условие невырожденности в газе можно считать выполненным. Для омега-потенциала всей системы получается

$$\Omega^* = \sum_i \Omega_i^* = -kT \sum_i e^{(\mu - \epsilon_i)/(kT)} = -kT e^{\mu/(kT)} \sum_i e^{-\epsilon_i/(kT)}.$$

Суммирование по i практически сводится к суммированию по m_x , m_y и m , следовательно,

$$\Omega^* = -kT e^{\mu/(kT)} \sum_{m_x} e^{-\alpha m_x^2/(kT)} \sum_{m_y} e^{-\beta m_y^2/(kT)} \sum_m e^{-\gamma m^2/(kT)},$$

где по (65.2) и (65.5)

$$\alpha = \frac{4\pi^2 \hbar^2}{2m_0 a^2}, \quad \beta = \frac{4\pi^2 \hbar^2}{2m_0 b^2}, \quad \gamma = \frac{\hbar^2}{2I_0}.$$

Для дальнейшего существенно обратить внимание на большую разницу в величине коэффициентов α , β и γ . Действительно, момент инерции молекулы равен сумме произведений масс атомов на квадрат их расстояния от оси вращения, т. е.

$$I_0 = \frac{m_0 l^2}{2}.$$

Таким образом, в α и β входят произведения $m_0 a^2$ и $m_0 b^2$, где a и b — размеры сосуда, а в γ входит произведение $m_0 l^2$, здесь l — рас-

стояние между атомами. Если размеры сосуда $a \approx b \approx 10^{-2}$ м, а расстояние между атомами $l \approx 0,7 \cdot 10^{-10}$ м, что соответствует расстоянию между атомами в молекуле водорода, то, считая массу атомов равной массе атома водорода, для величин коэффициентов получим следующие оценки: $\alpha \approx \beta \approx 7 \cdot 10^{-37}$ Дж, $\gamma \approx 1,4 \cdot 10^{-21}$ Дж.

Предположим, что газ находится при высокой температуре и kT много больше α , β и γ . Тогда все три суммы можно приближенно свести к однотипным интегралам, отличающимся значением параметра (α , β или γ). Рассмотрим одну из них, например по m_x . Учитывая, что число m_x принимает значения от $-\infty$ до $+\infty$ и что при переходе от одного слагаемого к следующему оно меняется на $\Delta m_x = 1$, можно написать

$$\sum_{m_x=-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha m_x^2/(kT)} = \sum_{m_x=-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha m_x^2/(kT)} \Delta m_x \approx \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha m^2/(kT)} dm.$$

Используя результаты приложения 2 для определения значения полученного интеграла, найдем

$$\sum_{m_x} e^{-\alpha m_x^2/(kT)} \approx \sqrt{\frac{kT}{\alpha}} \pi.$$

Таким образом, при достаточно высоких температурах

$$\Omega^* \approx -kT e^{\mu/(kT)} \frac{(\pi kT)^{3/2}}{\sqrt{\alpha\beta\gamma}}. \quad (65.8)$$

Среднее число молекул по (54.10) оказывается равным

$$\langle N \rangle = -\frac{\partial \Omega^*}{\partial \mu} = e^{\mu/(kT)} \frac{(\pi kT)^{3/2}}{\sqrt{\alpha\beta\gamma}}, \quad (65.9)$$

а внутренняя энергия в соответствии с (54.11)

$$U = \Omega^* - T \frac{\partial \Omega^*}{\partial T} - \mu \frac{\partial \Omega^*}{\partial \mu} = \frac{3}{2} kT e^{\mu/(kT)} \frac{(\pi kT)^{3/2}}{\sqrt{\alpha\beta\gamma}}$$

или, если использовать (65.9),

$$U = \frac{3}{2} kT \langle N \rangle,$$

что находится в полном соответствии с выводом классической теории (65.1). Каковы же температуры, при которых у молекулы проявляются все три ее степени свободы? Поскольку α и β много меньше γ , то сформулированное выше условие выполняется, если $kT \gg \gamma$. Учитывая численное значение γ и постоянной Больцмана, найдем, что неравенство выполняется при температурах, много больших T' , где

$$T' = \gamma/k = 100 \text{ К.}$$

Выясним теперь, что происходит при температурах, много меньших T' . Если температура такова, что $kT \ll \gamma$, но kT все еще много больше α и β , то суммы с параметрами α и β не меняют своего значения, а сумма по γ сводится к единице. Действительно, при $\gamma \gg kT$ все члены суммы, кроме того, в котором $m=0$, очень малы, так что с хорошей точностью

$$\sum_m e^{-\gamma m^2/(kT)} \approx 1.$$

Выражение для омега-потенциала оказывается следующим:

$$\Omega^* = -kT e^{\mu/(kT)} \cdot \frac{\pi kT}{\sqrt{\alpha\beta}}, \quad (65.10)$$

т. е. таким, как будто у молекулы имеется всего две степени свободы, соответствующие поступательному движению. Таким образом, при $T \ll T'$ вращательная степень свободы «вымерзает». Естественно, что если с помощью (65.10) вычислить внутреннюю энергию и теплоемкость, то получатся величины, которые соответствуют двум степеням свободы:

$$U = kT \langle N \rangle, \quad C_V = \langle N \rangle k.$$

При необходимости можно проследить за изменением теплоемкости от одного предельного значения до другого, для чего достаточно воспользоваться выражением для теплоемкости, полученным из омега-потенциала, в котором сумма по γ не заменяется интегралом. Для переходной области достаточно учесть в сумме несколько членов ($m=0, \pm 1, \pm 2$), так как влияние остальных мало. Такие вычисления, однако, целесообразно проводить для более реалистической модели, чем та, которая применялась выше.

Изложенное позволяет понять причину, по которой в двухатомных молекулах, а также линейных, т. е. многоатомных, в которых атомы располагаются на одной оси, следует учитывать лишь пять степеней свободы, а не шесть, как это необходимо делать при рассмотрении нелинейных многоатомных молекул. Дело в том, что в линейных молекулах момент инерции относительно оси, на которой лежат атомы, оказывается очень малым, так что соответствующий параметр γ и температура T' очень велики. Действительно, при вращении молекулы вокруг этой оси момент инерции определяется в основном электронами, масса которых на три порядка меньше массы ядра. Что касается вклада самих ядер, то из-за малого радиуса ядра, который на четыре порядка меньше, чем радиус атома, их вклад в момент инерции относительно оси, соединяющей ядра, оказывается на восемь порядков меньше, чем относительно осей, перпендикулярных этому направлению.

Аналогичным образом можно объяснить причину, по которой при низких температурах не сказываются колебания атомов молекул относительно друг друга. Поскольку энергия колебательного движения тоже принимает дискретные значения, то при энергии kT ,

меньшей, чем минимальная энергия, необходимая для возбуждения колебаний, вероятность возбуждения настолько мала, что колебания не нужно учитывать при подсчете статистических сумм.

Таким образом, квантовая теория позволяет объяснить функциональную связь теплоемкости с температурой, которая соответствует экспериментально наблюдаемому ходу этой зависимости.

Задачи к главе 10

1. Концентрация электронов в меди равна $8,5 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$. Определить, вырожден или невырожден электронный газ при комнатной температуре. При какой температуре происходит переход от вырожденного к невырожденному при заданной концентрации?

Решение. При $T=300 \text{ К}$ имеем

$$\left(\frac{m_0 k T}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \frac{2^{3/2}}{5 \sqrt{\pi}} \approx 1,3 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3};$$

это много меньше, чем $n=8,5 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$, следовательно, газ вырожден. Газ становится невырожденным при температуре, много большей, чем температура плавления и испарения меди.

2. В газовом разряде измеренная концентрация электронов $n=10^{18} \text{ м}^{-3}$, а их температура 2000 К . Чему равно давление электронов?

Решение. В данном случае газ невырожден, так как

$$\left(\frac{m_0 k T}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \frac{1}{\sqrt{2}} \approx 10^{26} \text{ м}^{-3},$$

что много больше значения концентрации. Отсюда вытекает, что для расчета давления можно воспользоваться формулой (36.2)

$$P = nkT \approx 3 \cdot 10^{-2} \text{ Па}.$$

ГЛАВА 11

УРАВНЕНИЕ БОЛЬЦМАНА

§ 66. Функция распределения в неравновесном случае

В гл. 5 было показано, что в классической статистике полное описание системы, находящейся в равновесии, дается распределением Гиббса (или большим каноническим распределением, когда число частиц в системе переменнo). На практике часто приходится иметь дело с системами, не находящимися в равновесии, и тогда возникает вопрос о том, какова плотность вероятности для них.

Поскольку исследование неравновесных систем представляет собой очень сложную задачу, то ниже будет рассмотрен только случай идеального газа, т. е. совокупности частиц, взаимодействие которых между собой настолько слабо, что с ним можно не считаться. Движение каждой частицы идеального газа происходит независимо, и поэтому полная функция распределения системы определяется функцией распределения одной частицы. Для того чтобы убедиться в этом, достаточно повторить рассуждения, приведенные в § 30. Действительно, если $f(r, p)$ — функция распределения, то

$$dn/N = f(r, p) d\tau d\Omega / N = dW(r, p)$$

есть вероятность обнаружить частицу в объеме $d\gamma = d\tau d\Omega$ μ -пространства.

Вероятность того, что частица 1 находится в объеме $d\gamma_1$, а частица 2 — в $d\gamma_2$, вследствие независимости движения частиц дается произведением вероятностей, т. е.

$$\begin{aligned} dW(r_1, p_1; r_2, p_2) &= dW(r_1, p_1) dW(r_2, p_2) = \\ &= f(r_1, p_1) d\gamma_1 f(r_2, p_2) d\gamma_2 \frac{1}{N^2}. \end{aligned}$$

Эти рассуждения можно продолжить, тогда для плотности вероятности всей системы получим

$$w(r_1, p_1 \dots r_N, p_N) = \frac{1}{N^N} f(r_1, p_1) \dots f(r_N, p_N).$$

Таким образом, основной задачей теории идеального газа является нахождение неравновесной функции распределения для одной частицы. Поскольку имеется в виду неравновесное состояние, то эта функция отличается от распределения Максвелла — Больцмана и необходимо иметь некоторый общий метод, позволяющий находить неизвестные функции распределения. Такой метод был дан Больцманом и состоит в решении предложенного им уравнения, носящего название кинетического или уравнения Больцмана. Прежде чем рассматривать уравнение для функции распределения, обратимся к задаче из области гидродинамики, которая позволит лучше понять смысл кинетического уравнения.

§ 67. Уравнение непрерывности

Рассмотрим движение газа, обладающего плотностью ρ . Если m_0 — масса одной молекулы газа, то концентрация (число молекул в единице объема) равна

$$n = \rho / m_0.$$

На рис. 11.1 показана система координат и мысленно выделенный элемент объема со сторонами dx , dy , dz . Предположим вначале, что газ течет вдоль оси y , и рассмотрим изменение его массы в выделенном элементарном объеме. Поскольку скорость изменения плотности газа в данной точке пространства равна $\partial \rho / \partial t$, то изменение массы, происшедшее за промежуток времени dt , можно записать в виде

$$dM = \frac{\partial \rho}{\partial t} dt dx dy dz, \quad (67.1)$$

где $d\tau = dx dy dz$. Увеличение или уменьшение массы может происходить только за счет того, что количество газа, втекающего через левую грань с координатой y ,

не равно количеству газа, вытекающему через правую с координатой $y + dy$. Если скорость течения равна v_y , то за промежуток времени dt объем газа, совпадавший в момент t с $d\tau$, сместится на расстояние $v_y dt$, причем он может несколько растянуться или сжаться, если скорости у правой и левой граней не одинаковы. Из рис. 11.1 видно, что из объема выйдет количество газа, равное

$$\rho_y dt dx dz = \rho(y + dy) v_y(y + dy) dt dx dz. \quad (67.2)$$

Вместе с тем слева в объем войдет количество газа, равное

$$\rho(y) v_y(y) dt dx dz. \quad (67.3)$$

Разница между выражениями (67.2) и (67.3) состоит в том, что значения плотности и скорости потока у левой грани y в общем

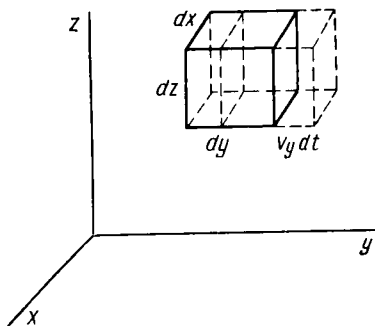


Рис. 11.1

случае не равны значениям скорости и плотности у правой $y + dy$. За время dt увеличение массы равно превышению вытекающей массы над вытекающей, т. е. разности

$$\rho(y) v_y(y) dt dx dz - \rho(y + dy) v_y(y + dy) dt dx dz.$$

Поскольку y и $y + dy$ отличаются на бесконечно малую величину dy , то эту же разность можно представить в виде

$$-\frac{\partial}{\partial y} [\rho(y) v_y(y)] dy dx dz = -\frac{\partial (\rho v_y)}{\partial y} dt dx dz. \quad (67.4)$$

По закону сохранения массы, приравнявая (67.3) и (67.4), можно написать

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial y} (\rho v_y).$$

Если поток газа имеет составляющие скорости по всем трем осям, то рассуждения, аналогичные приведенным выше, покажут, что уравнение непрерывности принимает вид

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\left[\frac{\partial (\rho v_x)}{\partial x} + \frac{\partial (\rho v_y)}{\partial y} + \frac{\partial (\rho v_z)}{\partial z} \right]. \quad (67.5)$$

Разделив обе части уравнения (67.5) на массу одной молекулы m_0 , найдем, что оно может быть записано в виде закона сохранения числа частиц

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\left[\frac{\partial (nv_x)}{\partial x} + \frac{\partial (nv_y)}{\partial y} + \frac{\partial (nv_z)}{\partial z} \right]. \quad (67.6)$$

В обозначениях, принятых в векторном анализе, имеем

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\operatorname{div} (nv). \quad (67.7)$$

Уравнение непрерывности в форме (67.6) или (67.7) показывает, что изменение числа частиц в некотором объеме равно превышению числа вытекающих в него частиц над числом вытекающих.

§ 68. Кинетическое уравнение Больцмана

Больцман предложил находить функцию распределения из уравнения, по смыслу аналогичного уравнению непрерывности, но написанного в фазовом пространстве. Вспомним, что в статистической физике идеального газа состояние частицы описывается заданием трех ее координат (x, y, z) и трех компонент импульса (p_x, p_y, p_z), т. е. шести координат фазового пространства (μ -пространства по § 30). Функция распределения должна в соответствии с ее смыслом рассматриваться как концентрация частиц в μ -пространстве, поскольку выражение

$$dn = f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) d\mathbf{y}$$

определяет среднее число частиц в элементе объема $d\gamma$ шестимерного μ -пространства.

Изменение числа частиц в $d\gamma$ обусловлено тем, что некоторые из них меняют свои координаты или значения импульса и выходят из $d\gamma$, а другие, наоборот, прибывают в него. Таким образом, для функции распределения имеет место уравнение, аналогичное уравнению непрерывности, но написанное в фазовом пространстве.

Если положение частицы в фазовом пространстве задается шестимерным вектором $\mathbf{r}_\Phi$ с компонентами

$$\mathbf{r}_\Phi = \{x, y, z, p_x, p_y, p_z\},$$

то скоростью движения в фазовом пространстве следует называть шестимерный вектор с компонентами

$$\mathbf{v}_\Phi = \{\dot{x}, \dot{y}, \dot{z}, \dot{p}_x, \dot{p}_y, \dot{p}_z\},$$

где точкой обозначена производная по времени. Поскольку по смыслу импульса

$$\dot{x} = p_x/m_0, \quad \dot{y} = p_y/m_0, \quad \dot{z} = p_z/m_0 \quad (68.1)$$

и поскольку, по второму закону Ньютона,

$$\dot{p}_x = F_x, \quad \dot{p}_y = F_y, \quad \dot{p}_z = F_z, \quad (68.1')$$

где F_x, F_y, F_z — компоненты вектора равнодействующей всех сил, действующих на частицу, то кинетическое уравнение Больцмана можно записать в следующем виде:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial t} = & - \left[\frac{1}{m_0} \frac{\partial}{\partial x} (f p_x) + \frac{1}{m_0} \frac{\partial}{\partial y} (f p_y) + \frac{1}{m_0} \frac{\partial}{\partial z} (f p_z) + \right. \\ & \left. + \frac{\partial}{\partial p_x} (f F_x) + \frac{\partial}{\partial p_y} (f F_y) + \frac{\partial}{\partial p_z} (f F_z) \right], \end{aligned} \quad (68.2)$$

или при силах, не зависящих от скорости движения частицы,

$$\frac{\partial f}{\partial t} = - \frac{p_x}{m_0} \frac{\partial f}{\partial x} - \frac{p_y}{m_0} \frac{\partial f}{\partial y} - \frac{p_z}{m_0} \frac{\partial f}{\partial z} - F_x \frac{\partial f}{\partial p_x} - F_y \frac{\partial f}{\partial p_y} - F_z \frac{\partial f}{\partial p_z}. \quad (68.3)$$

Уравнение (68.3) представляется в более сжатой форме, если использовать понятие о градиенте функции. Градиентом функции f в обычном пространстве называется вектор, проекции которого равны

$$\text{grad}_r f = \left\{ \frac{\partial f}{\partial x}, \frac{\partial f}{\partial y}, \frac{\partial f}{\partial z} \right\}.$$

Аналогично, градиентом в импульсном пространстве называют вектор

$$\text{grad}_p f = \left\{ \frac{\partial f}{\partial p_x}, \frac{\partial f}{\partial p_y}, \frac{\partial f}{\partial p_z} \right\}.$$

Легко видеть, что уравнение (68.3) эквивалентно следующему:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{\mathbf{p}}{m_0} \operatorname{grad}_r f - \mathbf{F} \operatorname{grad}_p f. \quad (68.4)$$

Уравнение (68.4) называется кинетическим и было предложено Больцманом для нахождения функции распределения f .

Из уравнения (68.3) просто получается так называемая теорема Лиувилля, точнее говоря, частный случай этой теоремы, относящийся к шестимерному μ -пространству.

Полная производная по времени от функции распределения, т. е. производная, вычисленная с учетом изменения координат x, y, z частицы и ее импульса p_x, p_y, p_z в соответствии с законом движения, равна

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial x} \dot{x} + \frac{\partial f}{\partial y} \dot{y} + \frac{\partial f}{\partial z} \dot{z} + \frac{\partial f}{\partial p_x} \dot{p}_x + \frac{\partial f}{\partial p_y} \dot{p}_y + \frac{\partial f}{\partial p_z} \dot{p}_z.$$

Если учесть уравнения (68.1) и (68.1'), то из (68.3) следует, что полная производная равна нулю:

$$\frac{df}{dt} = 0.$$

Предположим, что N частиц равномерно распределены по некоторому объему фазового пространства $\Delta\gamma$, тогда функция распределения отлична от нуля только в $\Delta\gamma$ и равна там

$$f = \frac{N}{\Delta\gamma}.$$

Поскольку $df/dt = 0$, то это значение сохранится и в области $\Delta\gamma'$, в которую частицы из $\Delta\gamma$ перейдут за время t . Тогда из условия

$$\frac{N}{\Delta\gamma} = \frac{N}{\Delta\gamma'}$$

следует, что

$$\Delta\gamma = \Delta\gamma',$$

т. е. при перемещении фазового объема его величина сохраняется. Это утверждение и составляет содержание теоремы Лиувилля.

§ 69. Взаимодействие с термостатом

Практически оказывается более удобным пользоваться не точной формой кинетического уравнения (68.3), а другой — приближенной. Для того чтобы пояснить характер используемых упрощений, рассмотрим, например, поведение электронов в плазме газового разряда. Считая электронный газ классическим и идеальным, мы пренебрегаем взаимодействием электронов между собой, но учитываем воздействие внешних электрических полей, а также взаимодействие с ионами и нейтральными молекулами. Когда внешних полей нет и когда ионы и молекулы находятся в равновесном состоя-

нии, электроны тоже пребывают в равновесии. Более того, если электроны каким-либо путем были выведены из равновесного состояния, то за счет столкновений с ионами и молекулами они вновь к нему возвращаются. Таким образом, ионы и молекулы следует рассматривать как некоторый термостат, за счет взаимодействия с которым исследуемая система (электронный газ) приходит к равновесию, характеризуемому температурой термостата.

Выделим из последнего слагаемого уравнения (68.4) ту часть, которая описывает взаимодействие с термостатом, и напомним

$$F \operatorname{grad}_p f = F_{\text{вн}} \operatorname{grad}_p f + \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{ст}}. \quad (69.1)$$

В (69.1) $F_{\text{вн}}$ — внешние силы (например, $-eE$ для электронов, находящихся в электрическом поле с напряженностью E), а $(\partial f / \partial t)_{\text{ст}}$ — условное обозначение для результата взаимодействия системы с термостатом (для столкновений электронов с нейтральными молекулами и ионами). Вообще говоря, член $(\partial f / \partial t)_{\text{ст}}$ имеет различный вид в зависимости от того, какие столкновения учитываются, однако в некотором классе случаев его можно представить следующим образом:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{ст}} = - \frac{f - f_0}{\tau}, \quad (69.2)$$

где f — неравновесная функция распределения, f_0 — равновесная функция распределения, τ — параметр, носящий название времени релаксации.

Какие соображения подсказывают такое выражение?

Во-первых, столкновения не должны нарушать равновесное распределение, так как именно благодаря им оно устанавливается.

Легко видеть, что если $f = f_0$, то $\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{ст}} = 0$. Равенство нулю имеет место для частиц любых импульсов, так что соотношение (69.2) удовлетворяет принципу детального равновесия.

Во-вторых, если отступления от равновесия малы, то следует ожидать, что скорость возвращения к равновесию должна быть пропорциональна отклонению от равновесного состояния, т. е.

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{ст}} \sim (f - f_0).$$

Параметр τ считается известной, например из опыта, величиной. Его смысл легко выяснить на следующем частном случае. Пусть распределение частиц в пространстве однородно, а по импульсам неравновесно, и внешних сил нет. Так, например, если под действием однородного внешнего электрического поля через газ протекает электрический ток, то функция распределения неравновесна, но однородна в пространстве, т. е. не зависит от координат. Предположим, что в момент времени $t=0$ поле выключается и, следовательно, после этого внешние силы равны нулю. Поскольку до включения поля функция распределения была неравновесна, то ясно,

что и в дальнейшем в течение некоторого времени она будет отличаться от f_0 . Для моментов времени после $t=0$ уравнение Больцмана имеет вид

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{f - f_0}{\tau}, \quad (69.3)$$

поскольку член $(p/m_0) \text{grad}_r f$ равен нулю, так как дифференцирование по координатам дает ноль (функция распределения однородна), а слагаемое $F_{\text{вн}} \text{grad}_p f$ обращается в ноль из-за того, что внешние силы равны нулю. Решение уравнения (69.3) легко находится и имеет вид

$$f(t) = f_0 + [f(0) - f_0] e^{-t/\tau}, \quad (69.4)$$

где $f(0)$ — значение неравновесной функции распределения в начальный момент времени. Видно, что величина

$$\Delta f = [f(0) - f_0] e^{-t/\tau}, \quad (69.5)$$

определяющая отклонение функции распределения от равновесной, экспоненциально уменьшается с постоянной времени τ , которую по этой причине называют временем релаксации. Итак, *система, отключенная от внешних воздействий, нарушающих равновесие, из-за взаимодействия с термостатом приходит в равновесие за время, характеризующееся временем релаксации τ .*

Следует иметь в виду, что включение в уравнение члена вида (69.2) было проведено не последовательно. Строго говоря, метод Больцмана подразумевает, что должно быть детально исследовано взаимодействие идеального газа с частицами, составляющими термостат, на основе конкретной модели строения частиц. Выражение (69.2) может быть оправдано только если точный анализ приводит к соотношению такого вида. Хотя в некоторых случаях это действительно имеет место (см. гл. 13), но часто оказывается и не так.

Таким образом, *приближенное уравнение Больцмана, учитывающее взаимодействие с термостатом членом с временем релаксации, имеет вид*

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{p}{m_0} \text{grad}_r f - F_{\text{вн}} \text{grad}_p f - \frac{f - f_0}{\tau}. \quad (69.6)$$

Широкое использование такой формы уравнения объясняется ее относительной простотой, позволяющей представить решение в приближенной, но не сложной и ясной по физическому содержанию форме. В дальнейшем будет рассматриваться только этот случай.

§ 70. Уравнение Больцмана в квантовом случае

При строгом квантовомеханическом подходе метод кинетического уравнения Больцмана оказывается неприменимым, так как неприменимо само представление о функции распределения как о функции координат и импульсов отдельных частиц. Причина этого обстоятельства очень глубока и связана с так называемым **прин-**

ципом неопределенности квантовой механики, по которому частица не может одновременно иметь точное положение (координату) и точное значение импульса. По принципу неопределенности если положение частицы на оси x устанавливается с точностью порядка Δx , то ее импульс может быть известен лишь с точностью Δp_x , причем имеет место соотношение

$$\Delta p_x \Delta x \gtrsim \pi \hbar. \quad (70.1)$$

Аналогичные соотношения неопределенности справедливы и для других осей:

$$\Delta p_y \Delta y \gtrsim \pi \hbar, \quad \Delta p_z \Delta z \gtrsim \pi \hbar. \quad (70.1)$$

В какой-то мере можно пояснить соотношения (70.1), используя метод квантования, примененный в гл. 7. Предположим, что координата x фиксируется с некоторой точностью Δx . Можно считать, что для этого частица помещается в потенциальный ящик, размер которого вдоль оси x равен Δx . Состояние частицы определяется в этом случае стоячей волной, и значение длины волны, т. е. импульса, дискретно. Стоячая волна представляет собой сумму двух бегущих навстречу волн с одинаковыми амплитудами. Это означает, что в любом из возможных состояний одинаково вероятно как положительное, так и отрицательное значение импульса. Для среднеквадратичного разброса импульса имеем

$$\langle \Delta p_x^2 \rangle = \langle (p_x - \langle p_x \rangle)^2 \rangle = \langle p_x^2 \rangle,$$

так как

$$\langle p_x \rangle = \frac{1}{2} p_x + \frac{1}{2} (-p_x) = 0.$$

Вычисление среднего значения квадрата импульса очень просто, а именно:

$$\langle p_x^3 \rangle = \frac{1}{2} p_x^2 + \frac{1}{2} (-p_x)^2 = p_x^2,$$

т. е. среднеквадратичное отклонение равно квадрату импульса. Поскольку по формуле (46.1)

$$p_x = k_x \hbar = \frac{m\pi \hbar}{x},$$

то для величины $\sqrt{\langle \Delta x^2 \rangle} \sqrt{\langle \Delta p_x^2 \rangle}$ получается

$$\sqrt{\langle \Delta x^2 \rangle} \sqrt{\langle \Delta p_x^2 \rangle} = \Delta x \frac{m\pi \hbar}{\Delta x} = m\pi \hbar.$$

Минимальное значение неопределенности координаты и импульса имеет место, когда $m=1$, и тогда действительно видно, что при $\Delta x = \sqrt{\langle x^2 \rangle}$ и $\Delta p_x = \sqrt{\langle \Delta p_x^2 \rangle}$

$$\Delta x \Delta p_x \gtrsim \pi \hbar.$$

Таким образом, в квантовой механике положение и импульс частицы не могут быть одновременно точно известны, а тогда, естественно, отпадает возможность описывать систему с помощью функции распределения, предполагающей знание как радиус-вектора, так и импульса частицы. В связи со сказанным следует обратить

внимание на то, что квантовые функции распределения Ферми — Дирака и Бозе — Эйнштейна в этом отношении отличаются от классических. Хотя они и дают среднее число частиц в данном состоянии, но квантовомеханическое задание состояния не подразумевает одновременного указания импульса и координаты.

Можно все же использовать классическое представление о функции распределения и при учете квантовых эффектов, если ограничиться так называемым квазиклассическим, т. е. почти классическим, приближением в квантовой механике. В этом приближении состояние частицы описывается импульсом, и координатой, но только в той мере, в какой это допускается принципом неопределенности. Так, в случае одномерного движения вдоль оси x частице приписывается импульс с точностью Δp_x , где Δp_x — некоторая величина, много меньшая, чем среднее значение модуля импульса частиц системы. По принципу неопределенности координата не может быть известна с точностью более высокой, чем

$$\Delta x \sim \frac{\Delta p_x}{\pi \hbar}.$$

Однако если в данной задаче такая точность задания координаты достаточна, то можно говорить и о координате x . В частности, такой подход возможен, если частица находится в силовом поле, потенциальная энергия которого настолько медленно меняется в зависимости от координаты, что на расстоянии порядка Δx ее следует считать практически постоянной. Вместе с тем сохраняются такие специфические квантовые особенности, как дискретность значений импульса и энергии, необходимость учитывать принцип неразличимости частиц, а также принцип Паули для частиц с полужелым спином.

Если привлечь понятие о плотности состояний введенное в § 48, то в этом приближении систему можно описывать функцией распределения $f(\mathbf{r}, \mathbf{p})$. Поскольку в уравнении Больцмана функция распределения имеет смысл среднего числа частиц в единичном объеме фазового пространства, то следует уточнить, что понимается под равновесной функцией распределения f_0 в члене с временем релаксации в тех случаях, когда она не может считаться классической.

Выделим элемент объема фазового пространства $\Delta\gamma = \Delta\tau\Delta\Omega$, где $\Delta\tau = \Delta x\Delta y\Delta z$ и $\Delta\Omega = \Delta p_x\Delta p_y\Delta p_z$ настолько велики, что удовлетворяются соотношения неопределенности (70.1), но одновременно настолько малы, что в них квазиклассическая функция распределения практически постоянна. Среднее число частиц в $\Delta\gamma$ равно

$$\langle \Delta N \rangle = \sum \langle n_i \rangle,$$

где сумма берется по всем состояниям, принадлежащим выбранному объему. Как было показано в § 48, число состояний в $\Delta\gamma$ выражается формулой

$$\Delta G = \Delta\gamma / (2\pi\hbar)^3.$$

Если среднее число частиц $\langle n_i \rangle$ в любом из состояний, принадлежащих этому объему, практически одинаково, то

$$\langle \Delta N \rangle = \langle n_i \rangle \Delta G = \langle n_i \rangle \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \Delta \gamma.$$

Таким образом, равновесная функция распределения f_0 равна

$$f_0 = \frac{\langle \Delta N \rangle}{\Delta \gamma} = \frac{\langle n_i \rangle}{(2\pi\hbar)^3},$$

или

$$f_0 = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \frac{1}{(e^{(\epsilon - \mu)/(kT)} + 1)} \quad (70.2)$$

в случае частиц Ферми и

$$f_0 = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \frac{1}{e^{(\epsilon - \mu)/(kT)} - 1} \quad (70.3)$$

в случае, когда газ состоит из бозонов. В приближении времени релаксации квазиклассическая функция распределения удовлетворяет уравнению Больцмана (69.6), однако в члене, учитывающем столкновения, при учете квантовых эффектов следует использовать равновесную функцию распределения Ферми — Дирака (70.2) или Бозе — Эйнштейна (70.3) в зависимости от типа частиц, из которых состоит газ. Функции распределения (70.2) и (70.3) относятся к частицам с определенным значением проекции спина. Если в задаче спин частиц несуществен, то их следует умножить на число возможных значений проекций спина (2 для электронов и 2 для фотонов).

ГЛАВА 12

ФУНКЦИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ В ДИФфуЗИОННОМ ПРИБЛИЖЕНИИ (ПРИБЛИЖЕНИЕ ЛОРЕНЦА)

§ 71. Функция распределения при малом времени релаксации

Кинетическое уравнение Больцмана при условии, что оно будет решено, дает полную информацию о поведении идеального газа. Поскольку уравнение даже с упрощенным членом, учитывающим столкновения, все еще очень сложно, то получить решение для общего случая в аналитическом виде практически невозможно. Есть, однако, один частный случай, который довольно часто встречается и в котором решение получается относительно просто. Рассмотрим его более подробно.

Время релаксации, входящее в уравнение Больцмана, определяет время возвращения системы в равновесное состояние и харак-

теризует интенсивность взаимодействия идеального газа с термостатом. Чем сильнее взаимодействие с термостатом, тем меньше время релаксации и тем быстрее система приходит в равновесие. Если внешние силы достаточно малы, то при малом времени релаксации они не в состоянии значительно нарушить равновесие и функция распределения должна быть достаточно близкой к равновесной. Эти физические соображения могут быть облечены в математическую форму.

Перепишем уравнение Больцмана в следующем виде:

$$f = f_0 - \tau \frac{\partial f}{\partial t} - \tau \frac{p}{m_0} \text{grad}_r f - \tau F_{\text{вн}} \text{grad}_p f. \quad (71.1)$$

Когда время релаксации мало, слагаемые, содержащие τ в качестве множителя, тоже малы и видно, что функция распределения f близка к равновесной f_0 . Подставим в правую часть значение f из того же уравнения (71.1), тогда получится

$$f = f_0 - \tau \frac{\partial f_0}{\partial t} - \tau \frac{p}{m_0} \text{grad}_r f_0 - \tau F_{\text{вн}} \text{grad}_p f_0 + O(\tau^2),$$

где через $O(\tau^2)$ обозначены члены второго порядка малости, т. е. пропорциональные τ^2 . Их можно опустить. Равновесная функция распределения не зависит от времени, так что

$$\frac{\partial f_0}{\partial t} = 0.$$

Таким образом, неравновесная функция распределения в этом приближении просто выражается через равновесную:

$$f = f_0 - \tau \frac{p}{m_0} \text{grad}_r f_0 - \tau F_{\text{вн}} \text{grad}_p f_0. \quad (71.2)$$

Однако условия, при которых справедливо решение (71.2), нарушаются, если не постоянная в пространстве концентрация идеального газа отлична от равновесной. Действительно, в данной небольшой области пространства равновесное распределение, соответствующее местной концентрации, устанавливается очень быстро. В то же время установление равновесной концентрации во всем объеме, который занимает газ, происходит диффузионным путем, т. е. путем постепенного перемешивания. Этот процесс оказывается довольно медленным, и поэтому представление (71.2), где под f_0 понимается равновесная функция распределения для всего газа в целом, не может дать хорошее приближение. Область применимости формулы (71.2) оказывается значительно шире, если считать ее справедливой локально, т. е. для относительно небольших областей пространства, причем равновесная функция распределения, входящая в правую часть, не одинакова в различных областях, так как зависит от концентрации (или, что то же самое, от химического потенциала), меняющейся от точки к точке. Поскольку закон изменения концентрации неизвестен, то формула (71.2) не может рас-

смагиваться как решение, во всяком случае до тех пор, пока не будет найдена функция $n=n(\mathbf{r}, t)$ или $\mu=\mu(\mathbf{r}, t)$.

Мы будем считать, что из-за эффективного взаимодействия с термостатом температура идеального газа постоянна по всему объему и равна температуре термостата. Поскольку теперь концентрация не предполагается постоянной, то равновесная функция распределения неявно (через концентрацию) может зависеть от времени, так что

$$\tau \frac{\partial f_0}{\partial t} = \tau \frac{\partial f_0}{\partial n} \frac{\partial n}{\partial t}.$$

В дальнейшем при рассмотрении уравнения диффузии выяснится, что скорость изменения концентрации $\frac{\partial n}{\partial t}$ есть малая величина, пропорциональная τ , так что член $\tau \frac{\partial f_0}{\partial t}$ второго порядка малости по τ , и хотя он отличен от нуля, но все равно должен быть опущен. Иногда приходится сталкиваться с задачами, в которых внешняя сила $\mathbf{F}_{\text{вн}}$ быстро меняется во времени. Если скорость ее изменения характеризуется временами, сравнимыми с временем релаксации τ , то необходимо учитывать член $\tau \frac{\partial f}{\partial t}$, который в этом случае нельзя заменить на $\tau \frac{\partial f_0}{\partial t}$. Примером такой ситуации может служить воздействие инфракрасного излучения на электронный газ в плазме и ряд других.

§ 72. Уравнение диффузии

В неравновесном случае нельзя сразу написать функцию, определяющую зависимость концентрации частиц от координат, но можно получить уравнение, носящее название уравнения диффузии, решение которого определяет эту зависимость. При выводе уравнения диффузии следует исходить из уравнения Больцмана

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{\mathbf{p}}{m_0} \text{grad}_{\mathbf{r}} f - \mathbf{F}_{\text{вн}} \text{grad}_{\mathbf{p}} f - \frac{f - f_0}{\tau}. \quad (72.1)$$

Поскольку концентрация частиц определяется соотношением

$$n(\mathbf{r}, t) = \int f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d\Omega,$$

где интеграл берется по всему импульсному пространству, то попробуем проинтегрировать (72.1) по импульсам.

Меняя порядок интегрирования по импульсам и дифференцирования по времени, легко показать, что

$$\int \frac{\partial f}{\partial t} d\Omega = \frac{\partial}{\partial t} \int f d\Omega = \frac{\partial n}{\partial t}.$$

Рассмотрим теперь результат интегрирования члена, содержащего время релаксации (т. е. описывающего столкновения). Имеем (если τ не зависит от энергии частиц)

$$\int \frac{(f - f_0)}{\tau} d\Omega = \frac{1}{\tau} \left(\int f d\Omega - \int f_0 d\Omega \right) = 0.$$

Здесь учтено, что оба интеграла равны одной и той же величине, а именно локальной концентрации частиц в области около точки r . Следует заметить, что нулевой результат получается и при гораздо более общих предположениях о члене, учитывающем столкновения. Действительно, достаточно, чтобы взаимодействие носило такой характер, что общее число частиц в данной области пространства (интеграл по всем импульсам) оставалось неизменным, т. е. не было уничтожения или рождения частиц. Таким образом, равенство

$$\int \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{ст}} d\Omega = 0$$

можно считать выполненным независимо от более частных предположений о характере взаимодействия с термостатом.

Обратимся к вычислению интеграла.

$$\int \mathbf{F}_{\text{вн}} \text{grad}_p f d\Omega.$$

Более подробно его можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned} \int \mathbf{F}_{\text{вн}} \text{grad}_p f d\Omega &= F_{\text{вн } x} \int \frac{\partial f}{\partial p_x} dp_x dp_y dp_z + \\ &+ F_{\text{вн } y} \int \frac{\partial f}{\partial p_y} dp_x dp_y dp_z + F_{\text{вн } z} \int \frac{\partial f}{\partial p_z} dp_x dp_y dp_z, \end{aligned}$$

так как проекции силы $F_{\text{вн } x}$, $F_{\text{вн } y}$, $F_{\text{вн } z}$ по предположению не зависят от скоростей и поэтому могут быть вынесены за знак интеграла. Вычисление каждого из трех интегралов проводится аналогично, и поэтому достаточно рассмотреть один из них. Имеем, например,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dp_y \int_{-\infty}^{+\infty} dp_z \int_{-\infty}^{+\infty} dp_x \frac{\partial f}{\partial p_x} = \int_{-\infty}^{+\infty} dp_y \int_{-\infty}^{+\infty} dp_z (f_{p_x=\infty} - f_{p_x=-\infty}).$$

Поскольку число частиц с бесконечно большим значением проекции импульса равно нулю, то

$$f_{p_x=\infty} - f_{p_x=-\infty} = 0$$

и, следовательно,

$$\int \mathbf{F}_{\text{вн}} \text{grad}_p f d\Omega = 0.$$

Оставшийся невычисленным интеграл

$$\int -(\mathbf{p}/m_0) \operatorname{grad}_r f \, d\Omega$$

заменой порядка дифференцирования по координатам и интегрирования по импульсам преобразуем к следующему виду:

$$\begin{aligned} \int -\frac{\mathbf{p}}{m_0} \operatorname{grad}_r f \, d\Omega = & -\frac{\partial}{\partial x} \int \frac{p_x}{m_0} f \, d\Omega - \frac{\partial}{\partial y} \int \frac{p_y}{m_0} f \, d\Omega - \\ & - \frac{\partial}{\partial z} \int \frac{p_z}{m_0} f \, d\Omega. \end{aligned} \quad (72.2)$$

Каждый из приведенных выше интегралов относится к определенной области пространства, в которой концентрация почти постоянна, так что для функции распределения можно использовать формулу (71.2). Выбрав для начала первый из них, можем написать

$$\begin{aligned} \int \frac{p_x}{m_0} f \, d\Omega = & \int \frac{p_x}{m_0} f_0 \, d\Omega - \int \frac{p_x}{m_0} \frac{\tau \mathbf{p}}{m_0} \operatorname{grad}_r f_0 \, d\Omega - \\ & - \int \frac{p_x}{m_0} \tau \mathbf{F}_{\text{вн}} \operatorname{grad}_p f_0 \, d\Omega. \end{aligned} \quad (72.3)$$

Рассмотрим теперь последовательно интегралы, стоящие в правой части последнего равенства. Имеем

$$\int (p_x/m_0) f_0 \, d\Omega = 0,$$

так как этот интеграл имеет смысл среднего значения x компоненты скорости в равновесном состоянии, описываемом функцией распределения f_0 . Формально равенство нулю вытекает из нечетности подынтегральной функции по p_x .

Займемся преобразованием второго интеграла, который можно представить в следующей форме:

$$\begin{aligned} \int \frac{p_x}{m_0} \frac{\tau \mathbf{p}}{m_0} \operatorname{grad}_r f_0 \, d\Omega = & \int \frac{p_x^2 \tau}{m_0^2} \frac{\partial f_0}{\partial x} \, d\Omega + \\ & + \int \frac{p_x p_y \tau}{m_0^2} \frac{\partial f_0}{\partial y} \, d\Omega + \int \frac{p_x p_z \tau}{m_0^2} \frac{\partial f_0}{\partial z} \, d\Omega. \end{aligned} \quad (72.4)$$

Из трех интегралов, стоящих в правой части, два последних равны нулю, так как подынтегральная функция нечетна, например, по p_x . Остается следующий интеграл:

$$\int \frac{p_x^2 \tau}{m_0^2} \frac{\partial f_0}{\partial x} \, d\Omega.$$

Поскольку $p_x^2/m_0^2 = v_x^2$ и зависимость от координаты входит через концентрацию n , функцией которой является f_0 , то можно написать

$$\int \frac{p_x^2 \tau}{m_0^2} \frac{\partial f_0}{\partial x} d\Omega = \int v_x^2 \tau \frac{\partial f_0}{\partial n} d\Omega \frac{\partial n}{\partial x} = D_x \frac{\partial n}{\partial x}, \quad (72.5)$$

где

$$D_x = \int v_x^2 \tau \frac{\partial f_0}{\partial n} d\Omega = \frac{\partial}{\partial n} \int v_x^2 \tau f_0 d\Omega.$$

Величину D_x называют коэффициентом диффузии.

Рассмотрим, наконец, последний интеграл в (72.3):

$$\begin{aligned} \int \frac{p_x}{m_0} \tau F_{\text{вн}} \text{grad}_p f_0 d\Omega &= \int \frac{p_x}{m_0} \tau F_{\text{вн}x} \frac{\partial f_0}{\partial p_x} d\Omega + \\ &+ \int \frac{p_x}{m_0} \tau F_{\text{вн}y} \frac{\partial f_0}{\partial p_y} d\Omega + \int \frac{p_x}{m_0} \tau F_{\text{вн}z} \frac{\partial f_0}{\partial p_z} d\Omega. \end{aligned}$$

Снова в силу нечетности подынтегральной функции два последних интеграла равны нулю. Поскольку сила не зависит от импульса, то

$$\int \frac{p_x}{m_0} \tau F_{\text{вн}x} \frac{\partial f_0}{\partial p_x} d\Omega = F_{\text{вн}x} \int \frac{p_x \tau}{m_0} \frac{\partial f_0}{\partial p_x} d\Omega.$$

Назовем коэффициентом дрейфа величину

$$\eta'_x = -\frac{1}{n} \int \frac{p_x \tau}{m_0} \frac{\partial f_0}{\partial p_x} d\Omega, \quad (72.6)$$

тогда

$$\int \frac{p_x \tau}{m_0} F_{\text{вн}x} \frac{\partial f_0}{\partial p_x} d\Omega = -\eta'_x F_{\text{вн}x} n.$$

Собирая все полученные результаты, можем для (72.3) написать

$$\int \frac{p_x}{m_0} f d\Omega = -D_x \frac{\partial n}{\partial x} + \eta'_x F_{\text{вн}x} n. \quad (72.7)$$

Совершенно такие же выкладки приводят к аналогичным выражениям для двух других интегралов в (72.2), а именно:

$$\int \frac{p_y}{m_0} f d\Omega = -D_y \frac{\partial n}{\partial y} + \eta'_y F_{\text{вн}y} n, \quad (72.7')$$

$$\int \frac{p_z}{m_0} f d\Omega = -D_z \frac{\partial n}{\partial z} + \eta'_z F_{\text{вн}z} n.$$

где обозначено

$$D_y = \frac{\partial}{\partial n} \int \frac{p_y^2 \tau}{m_0^2} f_0 d\Omega, \quad D_z = \frac{\partial}{\partial n} \int \frac{p_z^2 \tau}{m_0^2} f_0 d\Omega, \quad (72.8)$$

$$\eta'_y = -\frac{1}{n} \int \frac{p_y \tau}{m_0} \frac{\partial f_0}{\partial p_y} d\Omega, \quad \eta'_z = -\frac{1}{n} \int \frac{p_z \tau}{m_0} \frac{\partial f_0}{\partial p_z} d\Omega.$$

Поскольку f_0 и τ зависят только от модуля импульса, то легко видеть, что

$$D_x = D_y = D_z \quad \text{и} \quad \eta'_x = \eta'_y = \eta'_z,$$

так как эти интегралы переобозначением переменных интегрирования переводятся один в другой. В дальнейшем коэффициент диффузии будет обозначаться D , а коэффициент дрейфа η' .

Таким образом, уравнение диффузии можно записать в виде

$$\begin{aligned} \frac{\partial n}{\partial t} = & -\frac{\partial}{\partial x} \left[-D \frac{\partial n}{\partial x} + \eta' n F_{\text{вн} x} \right] - \\ & -\frac{\partial}{\partial y} \left[-D \frac{\partial n}{\partial y} + \eta' n F_{\text{вн} y} \right] - \frac{\partial}{\partial z} \left[-D \frac{\partial n}{\partial z} + \eta' n F_{\text{вн} z} \right] \end{aligned} \quad (72.9)$$

или, используя сокращенные обозначения векторного анализа,

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\text{div} [-D \text{grad } n + \eta' n \mathbf{F}_{\text{вн}}]. \quad (72.10)$$

В тех случаях, когда рассматривают газ заряженных частиц (электроны), на которые действует внешнее электрическое поле $\mathbf{E}$ с силой

$$\mathbf{F}_{\text{вн}} = e \mathbf{E}$$

(e — заряд частицы), вместо введенного выше коэффициента дрейфа η' применяют понятие коэффициента подвижности. Подвижность η равна

$$\eta = \eta' e.$$

Обычно используемая форма записи уравнения диффузии для электронов имеет следующий вид:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\text{div} [-D \text{grad } n + \eta n \mathbf{E}]. \quad (72.11)$$

Рассмотрим значение входящих в уравнение диффузии коэффициентов D и η . Если газ невырожденный, т. е. подчиняющийся статистике Максвелла, то коэффициент диффузии

$$\begin{aligned} D = & \frac{\partial}{\partial n} \int \frac{p_x^2 \tau}{m_0^2} \frac{n}{(2\pi m_0 kT)^{3/2}} e^{-p^2/(2m_0 kT)} d\Omega = \\ = & \int \frac{p_x^2 \tau}{m_0^2} \frac{1}{(2\pi m_0 kT)^{3/2}} e^{-p^2/(2m_0 kT)} d\Omega = \frac{\langle p_x^2 \tau \rangle}{m_0^2} = \langle v_x^2 \tau \rangle \end{aligned}$$

не зависит от концентрации. Как было выяснено выше,

$$\langle v_x^2 \tau \rangle = \langle v_y^2 \tau \rangle = \langle v_z^2 \tau \rangle,$$

поэтому, учитывая, что

$$\langle v^2 \tau \rangle = \langle (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \tau \rangle = \langle v_x^2 \tau \rangle + \langle v_y^2 \tau \rangle + \langle v_z^2 \tau \rangle,$$

можем выражение для коэффициента диффузии записать в таком виде:

$$D = \frac{1}{3} \langle v^2 \tau \rangle.$$

В невырожденном электронном газе подвижность тоже не зависит от концентрации:

$$\begin{aligned} \eta &= -\frac{e}{n} \int \frac{p_x \tau}{m_0} \frac{n}{(2\pi m_0 kT)^{3/2}} \frac{\partial}{\partial p_x} e^{-p^2/(2m_0 kT)} d\Omega = \\ &= -e \int \frac{p_x \tau}{m_0} \frac{1}{(2\pi m_0 kT)^{3/2}} \frac{\partial}{\partial p_x} e^{-p^2/(2m_0 kT)} d\Omega. \end{aligned} \quad (72.12)$$

После выполнения операции дифференцирования экспоненты под знаком интеграла получается следующее выражение:

$$\eta = \frac{e}{kT} \int \frac{p_x^2 \tau}{m_0^2} \frac{1}{(2\pi m_0 kT)^{3/2}} e^{-p^2/(2m_0 kT)} d\Omega.$$

Сравнение с (72.12) показывает, что

$$\eta = \frac{e}{kT} D. \quad (72.13)$$

Соотношение (72.13), связывающее между собой коэффициент диффузии и подвижность частиц, подчиняющихся классической статистике, носит название уравнения Эйнштейна.

Для частиц, подчиняющихся квантовой статистике, написанные выше уравнения несправедливы и само понятие о коэффициентах диффузии и подвижности теряет смысл. Поясним это утверждение на примере сильно вырожденного газа Ферми.

В случае сильного вырождения функция распределения согласно § 64 имеет вид (см. рис. 10.1),

$$f_0 = \begin{cases} \frac{2}{(2\pi\hbar)^3} & \text{при } \epsilon < \eta, \\ 0 & \text{при } \epsilon > \eta, \end{cases} \quad (72.14)$$

где уровень Ферми μ определяется уравнением (64.4)

$$\mu = n^{2/3} (5\pi^2 \hbar^3)^{2/3} / (2m_0). \quad (72.15)$$

Таким образом, для коэффициента диффузии можно написать

$$D = \frac{\partial}{\partial n} \int \frac{p_x^2 \tau}{m_0^2} f_0 d\Omega = \frac{\partial}{\partial n} \int v_x^2 \tau f_0 d\Omega.$$

Если использовать условие $\langle v_x^2 \tau \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \tau \rangle$, то

$$D = \frac{1}{3} \frac{\partial}{\partial n} \int v^2 \tau f_0 4\pi p^2 dp,$$

где учтено, что при подынтегральной функции, зависящей от модуля импульса, $d\Omega = 4\pi p^2 dp$.

Целесообразно перейти к интегралу по энергиям. Поскольку

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m_0} = \frac{m_0 v^2}{2},$$

то, учитывая специфический вид функции распределения (72.14), для коэффициента диффузии получим следующее выражение:

$$D = \frac{1}{3} \frac{\partial}{\partial n} \int_0^{\mu} \frac{2\varepsilon}{m_0} \tau \frac{2}{(2\pi\hbar)^3} 4\pi \sqrt{2} m_0^{3/2} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon. \quad (72.16)$$

Как показано в гл. 13, время релаксации обычно есть степенная функция энергии электрона

$$\tau = a\varepsilon^r, \quad (72.17)$$

где a и r — некоторые постоянные. После подстановки (72.17) в (72.16) интеграл просто вычисляется:

$$D = \frac{\partial}{\partial n} \left(\frac{2\sqrt{2} \sqrt{m_0}}{3\pi^2 \hbar^3} a \frac{\mu^{r+5/2}}{r+5/2} \right). \quad (72.18)$$

Поскольку уровень Ферми зависит от концентрации, то

$$D = \frac{\partial}{\partial \mu} \left(\frac{2\sqrt{2} \sqrt{m_0}}{3\pi^2 \hbar^3} a \frac{\mu^{r+5/2}}{r+5/2} \right) \frac{\partial \mu}{\partial n} = \frac{2\sqrt{2} \sqrt{m_0}}{3\pi^2 \hbar^3} a \mu^{r+3/2} \frac{\partial \mu}{\partial n}.$$

Подставляя μ из (72.15), найдем, что коэффициент диффузии зависит от концентрации по формуле

$$D = C n^{2(r+1)/3},$$

где C — постоянная, равная

$$C = \frac{2\sqrt{2} \sqrt{m_0}}{3\pi^2 \hbar^3} a \frac{2}{3} \frac{(5\pi^2 \hbar^3)^{2/3}}{2m_0} = \frac{2\sqrt{2} 5^{2/3}}{9} \frac{a}{\pi^{2/3} \sqrt{m_0} \hbar}.$$

Вместо того чтобы говорить о коэффициенте диффузии, зависящем от концентрации, лучше вообще не вводить такого понятия, а просто рассматривать нелинейное уравнение переноса, так же как в задачах электротехники, когда сопротивление цепи зависит от тока, лучше говорить не о сопротивлении, а о нелинейной вольт-амперной характеристике.

Аналогичным образом в случае сильного вырождения после интегрирования по частям (причем учитывается, что при $p_x = \infty$, $p_x = -\infty$ функция распределения обращается в ноль) найдем для подвижности

$$\begin{aligned} \eta &= -\frac{e}{n} \int \frac{p_x \tau}{m_0} \frac{\partial f_0}{\partial p_x} d\Omega = \frac{e}{n} \int f_0 \frac{\partial}{\partial p_x} \left(\frac{p_x \tau}{m_0} \right) d\Omega = \\ &= \frac{e}{n} \int f_0 \left(\frac{\tau}{m_0} + \frac{\partial \tau}{\partial \varepsilon} \frac{p_x^2}{m_0^2} \right) d\Omega = \frac{e}{n} \int f_0 \left(\frac{\tau}{m_0} + \frac{2\varepsilon}{3m_0} \frac{\partial \tau}{\partial \varepsilon} \right) d\Omega. \end{aligned}$$

Если использовать аппроксимацию (72.14) и перейти к интегралу по энергии, то

$$\eta = \frac{e}{n} \int_0^{\mu} \left(\frac{\tau}{m_0} + \frac{2}{3} \varepsilon \frac{\partial \tau}{\partial \varepsilon} \frac{1}{m_0} \right) \frac{4\pi (2m_0)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon$$

и после подстановки (72.17) получается

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{e}{n} \frac{1}{m_0} \left(1 + \frac{2}{3} r \right) \frac{4\pi (2m_0)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} a \frac{\mu^{r+3/2}}{r+3/2} = \\ &= \frac{e}{n} \frac{2}{3} \frac{\sqrt{2} \sqrt{m_0}}{\pi^2 \hbar^3} a \mu^{r+3/2}. \end{aligned}$$

Сравнение этого выражения с выражением для коэффициента диффузии показывает, что соотношение Эйнштейна не выполняется, а вместо него имеет место равенство

$$\eta = \frac{3}{2} \frac{eD}{\mu},$$

т. е. отношение коэффициента диффузии к подвижности зависит от концентрации (через μ). Поскольку подвижность оказывается зависящей от концентрации, то, по-видимому, лучше не вводить такой характеристики для сильно вырожденного газа.

Диффузионное уравнение (72.11) при постоянной температуре определяет концентрацию частиц в различных точках пространства, однако для получения единственного решения необходимо дополнить это уравнение граничными и начальными условиями, т. е. указать значения концентрации на границе той области, в которой она определяется, а также ее значения в начальный момент времени.

§ 73. Функция распределения в диффузионном приближении

Предположим, что путем решения уравнения диффузии удалось найти концентрацию как функцию координат, тогда можно получить окончательное выражение для неравновесной функции распределения. Рассмотрим более подробно классический случай, когда f_0 — максвелловская функция распределения:

$$f_0 = \frac{n}{(2\pi m_0 kT)^{3/2}} e^{-p^2/(2m_0 kT)}. \quad (73.1)$$

По (71.2) имеем

$$f = f_0 - \tau \frac{p}{m_0} \text{grad}_r f_0 - \tau F_{\text{вн}} \text{grad}_p f_0. \quad (73.2)$$

Поскольку

$$\frac{\partial f_0}{\partial p_x} = \frac{n}{(2\pi m_0 kT)^{3/2}} e^{-p^2/(2m_0 kT)} \left(-\frac{p_x}{m_0 kT} \right) = -\frac{p_x f_0}{m_0 kT},$$

то

$$\text{grad}_p f_0 = - \frac{p f_0}{m_0 k T}$$

и, следовательно,

$$\tau F_{nn} \text{grad}_p f_0 = - \tau \frac{p F_{nn}}{m_0 k T} f_0. \quad (73.3)$$

Далее,

$$\text{grad}_r f_0 = \frac{\partial f_0}{\partial n} \text{grad}_r n.$$

Поскольку из (73.1)

$$\frac{\partial f_0}{\partial n} = \frac{f_0}{n}, \quad (73.4)$$

то

$$\tau \frac{p}{m_0} \text{grad}_r f_0 = \frac{f_0}{n} \frac{\tau}{m_0} (p \text{grad}_r n). \quad (73.5)$$

Таким образом, для классической неравновесной функции распределения в диффузионном приближении справедливо следующее выражение:

$$f = f_0 - \frac{\tau f_0}{n m_0} p \text{grad}_r n + \frac{\tau p F_{nn}}{m_0 k T} f_0, \quad (73.6)$$

где f_0 — функция распределения Максвелла.

Используем формулу (73.6) для расчета плотности потока частиц. В соответствии с формулой (21.9) плотность потока определяется равенством

$$\mathbf{j} = \int n \mathbf{w}_p \frac{p}{m_0} d\Omega.$$

Поскольку по определению функции распределения

$$f = n \mathbf{w}_p,$$

то

$$\mathbf{j} = \int (p/m_0) f d\Omega. \quad (73.7)$$

В равновесном случае плотность потока обращалась в ноль, так как подынтегральное выражение оказывалось нечетной функцией компонент импульса (f_0 — четная функция p_x , p_y , p_z). В неравновесном случае это уже не так и плотность потока отлична от нуля.

Если в (73.7) подставить выражение для функции распределения по (73.6), то получится

$$\begin{aligned} \mathbf{j} = & \int \frac{p}{m_0} f_0 d\Omega - \int \frac{p}{m_0} \frac{\tau f_0}{n m_0} (p \text{grad}_r n) d\Omega - \\ & - \int \frac{\tau p}{m_0 k T} f_0 \left(\frac{p}{m_0} F_{nn} \right) d\Omega. \end{aligned}$$

Первый интеграл равен нулю из-за нечетности подынтегральной функции. В оставшихся двух следует записать произведение векторов в координатной форме, отбросить члены подынтегральной функции, нечетные по компонентам импульса, и вынести за знак интеграла функции координат. Эти преобразования аналогичны тем, которые были подробно рассмотрены при выводе уравнения диффузии. После их выполнения для потока получается

$$\mathbf{j} = - \int \frac{p^2 \tau}{3nm_0^2} f_0 d\Omega \operatorname{grad} n + \int \frac{p^2 \tau f_0}{3nm_0^2 kT} d\Omega \mathbf{F}_{\text{вн}} n. \quad (73.7)$$

Используя определение коэффициента диффузии и подвижности, можем написать

$$\mathbf{j} = -D \operatorname{grad} n + \eta \mathbf{F}_{\text{вн}} n. \quad (73.8)$$

Из (73.8) видно, что поток частиц в диффузионном приближении определяется двумя кинетическими явлениями (температура постоянна): диффузией, которой соответствует диффузный поток

$$\mathbf{j}_D = -D \operatorname{grad} n,$$

зависящий от градиента концентрации, и дрейфом с потоком

$$\mathbf{j}_\eta = \eta \mathbf{F}_{\text{вн}} n,$$

пропорциональным приложенной силе.

Сравнение уравнения диффузии с уравнением непрерывности (67.6) показывает, что уравнение диффузии допускает следующую физическую интерпретацию: *изменение числа частиц в единице объема в единицу времени равно превышению втекающего потока над вытекающим*, причем поток имеет две составляющие — дрейфовую и диффузионную.

Если к газу заряженных частиц приложено электрическое поле $\mathbf{E}$, то возникает дрейфовый поток

$$\mathbf{j}_\eta = \eta' n e \mathbf{E}$$

или, если использовать определение подвижности,

$$\mathbf{j}_\eta = \eta n \mathbf{E}.$$

Для плотности тока, связанного с движением заряженных частиц, можно написать

$$\mathbf{i} = e \mathbf{j} = -eD \operatorname{grad} n + e\eta n \mathbf{E}. \quad (73.9)$$

Имеется плотность диффузионного тока

$$\mathbf{i}_D = -eD \operatorname{grad} n$$

и плотность дрейфового тока

$$\mathbf{i}_\eta = e\eta n \mathbf{E}.$$

Когда среда однородна и концентрация постоянна, диффузионный ток равен нулю. Плотность тока определяется только дрейфом и пропорциональна напряженности электрического поля:

$$\mathbf{i} = e\eta \mathbf{E}.$$

Последняя запись представляет собой не что иное, как закон Ома в дифференциальной форме, который обычно приводят в форме

$$\mathbf{i} = \sigma \mathbf{E},$$

где σ — проводимость. Видно, что проводимость определяется через подвижность соотношением

$$\sigma = e\eta \eta. \quad (73.10)$$

§ 74. Основные уравнения диффузионного приближения

Одной из главных задач при исследовании неравновесных состояний является вычисление величины возникающего в системе тока. Для этой цели необходимо знание функции распределения. Однако в диффузионном приближении классическая функция распределения неравновесного состояния определяется общим соотношением (73.6), с помощью которого плотность тока выражается через концентрацию заряженных частиц и напряженность электрического поля. При этом подразумевается, что коэффициент диффузии и подвижность известны. Они могут быть определены экспериментально или рассчитаны теоретически, причем для теоретического расчета, как это видно из формул (72.12), (72.13), достаточно знать локально-равновесную функцию распределения f_0 .

Таким образом, в диффузионном приближении для вычисления токов нет необходимости каждый раз обращаться к функции распределения, а необходимо лишь знать коэффициент диффузии и подвижность, а также концентрацию как функцию координат и времени. Последняя находится решением уравнения диффузии (72.11), которое по этой причине является основным уравнением диффузионного приближения. Следует, однако, иметь в виду важную особенность этого уравнения: в него входит напряженность электрического поля $\mathbf{E}$. Электрическое поле определяется, с одной стороны, внешними источниками, но с другой — зависит от распределения заряженных частиц, дающих свой вклад в электрическое поле. Как было выяснено в § 28, для определения $\mathbf{E}$ можно использовать метод самосогласованного поля, приводящий к следующему уравнению [см. (28.2), (28.4)]:

$$\nabla^2 \varphi = - \frac{\rho}{\epsilon \epsilon_0} = \frac{e}{\epsilon \epsilon_0} (n - n_1) \quad (74.1)$$

или

$$\operatorname{div} \mathbf{E} = - \frac{e}{\epsilon \epsilon_0} (n - n_1).$$

Здесь n — концентрация отрицательно заряженных частиц (электронов), а n_1 — положительно заряженных. Подразумевается, что концентрация положительно заряженных частиц известна. Если это не так, то для определения n_1 следует дополнительно привлечь еще одно уравнение диффузии, но написанное для концентрации положительных частиц.

Таким образом, решение большинства задач в диффузионном приближении сводится к решению системы основных для этого метода уравнений, а именно уравнений диффузии в совокупности с уравнением самосогласованного поля (74.1). Эта система в математическом отношении довольно сложна, так как оказывается нелинейной (в уравнение диффузии входит член с произведением двух неизвестных величин: напряженности электрического поля E и концентрации частиц n).

Задачи к главе 12

1. Покажите, что в диффузионном приближении средняя энергия частицы такая же, как и в равновесном состоянии.

Решение. Средняя энергия вычисляется по формуле

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{1}{n} \int \frac{p^2}{2m_0} f d\Omega,$$

где для f следует использовать выражение (71.2). Поскольку два последних члена в (71.2) — нечетные функции p_x, p_y, p_z , а энергия — четная, то они дадут нулевой вклад. Таким образом,

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{1}{n} \int \frac{p^2}{2m_0} f_0 d\Omega,$$

что и требовалось показать.

2. Напишите уравнение диффузии и уравнение самосогласованного поля для случая, когда все величины зависят только от одной координаты x (одномерная задача).

Решение. Уравнение самосогласованного поля имеет вид

$$\operatorname{div} E = \frac{dE}{dx} = \frac{e}{\epsilon\epsilon_0} (n - n_1).$$

Для уравнения диффузии получаем

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\operatorname{div} (-D \operatorname{grad} n - \eta E n) = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \eta E n.$$

ГЛАВА 13

СТОЛКНОВЕНИЯ

§ 75. Учет взаимодействия столкновениями

В предыдущих главах в уравнении Больцмана для члена, который учитывает взаимодействие рассматриваемых частиц с другими, находящимися в равновесии, использовалась форма с временем

релаксации, не имевшая строгого обоснования. Задача настоящей главы состоит в более последовательном рассмотрении взаимодействия между частицами и, в частности, в выяснении условий, при которых можно пользоваться представлением о времени релаксации, а также в подсчете его величины. Для определенности будем рассматривать электроны, которые взаимодействуют с другими частицами (нейтральными молекулами, заряженными ионами и т. п.), представляющими термостат.

Поскольку теория неравновесных состояний рассматривается нами для систем, представляющих собой достаточно разреженные среды, то взаимодействие с термостатом следует трактовать как поочередные столкновения электрона с другими частицами. В разреженной среде очень мало вероятно, что электрон столкнется сразу с несколькими другими частицами. Подавляющее большинство столкновений носит, как говорят, парный характер, т. е. электрон взаимодействует лишь с одной частицей, около которой он в данный момент оказался, а все остальные в это время находятся далеко и их влиянием можно пренебречь. В конденсированных средах это предположение нарушается.

При столкновении электрона с другой частицей у него меняются величина и направление скорости. Описание этого процесса представляет собой задачу механики, которую мы рассмотрим в этом параграфе более подробно. Для краткости будем называть частицу, с которой сталкивается электрон, молекулой и обозначать все величины, относящиеся к этой частице, индексом 2 в отличие от электрона, для которого будем использовать индекс 1.

Прежде всего остановимся на некоторых общих свойствах процесса столкновения. Классические уравнения движения для обеих взаимодействующих частиц можно записать в виде

$$m_1 \ddot{\mathbf{r}}_1 = \mathbf{F}_{21}, \quad m_2 \ddot{\mathbf{r}}_2 = \mathbf{F}_{12}. \quad (75.1)$$

В этих уравнениях, представляющих собой второй закон Ньютона, не учитываются внешние силы, которые очень малы по сравнению с силой взаимодействия $\mathbf{F}_{12} = -\mathbf{F}_{21}$, возникающей при столкновении. При взаимодействии система электрон — молекула может считаться замкнутой. Напомним, что внешние силы, играющие существенную роль в промежутках между столкновениями, учтены в уравнении Больцмана отдельным членом.

Рассмотрение процесса столкновения заметно упрощается, если ввести новые переменные, а именно радиус-вектор центра масс системы двух частиц

$$\mathbf{r}_c = (m_1 \mathbf{r}_1 + m_2 \mathbf{r}_2) / (m_1 + m_2) \quad (75.2)$$

и радиус-вектор относительного движения

$$\mathbf{r}_o = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2. \quad (75.3)$$

Действительно, из механики известно, что центр масс замкнутой системы движется с постоянной скоростью, так что процесс столкно-

вения не сказывается на этом движении. С другой стороны, если умножить первое уравнение (75.1) на m_2 , а второе — на m_1 и вычесть второе из первого, то получится

$$m_1 m_2 (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = m_1 \mathbf{F}_{21} - m_2 \mathbf{F}_{12} = (m_1 + m_2) \mathbf{F}_{21}.$$

Разделив обе части последнего равенства на $m_1 + m_2$ и используя (75.3), найдем

$$\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \ddot{\mathbf{r}}_0 = \mathbf{F}_{21}. \quad (75.4)$$

Если принять, что сила $\mathbf{F}_{21}$, с которой вторая частица действует на первую, центральная, т. е. зависит от радиус-вектора $\mathbf{r}_0$, соединяющего вторую частицу с первой, то оказывается, что относительное движение происходит так, как будто частица с некоторой эффективной массой

$$m^* = m_1 m_2 / (m_1 + m_2) \quad (75.5)$$

движется относительно неподвижного центра, действующего на нее с силой $\mathbf{F}_{21}$. Задача сводится к задаче о рассеянии на неподвижном центре, т. е. к более простой.

Когда известны $\mathbf{r}_0$ и $\mathbf{r}_c$, исходные радиус-векторы $\mathbf{r}_1$ и $\mathbf{r}_2$ находят по формулам

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_c + \frac{m_2}{m_1 + m_2} \mathbf{r}_0 &= \frac{m_1 \mathbf{r}_1 + m_2 \mathbf{r}_2}{m_1 + m_2} + \frac{m_2 (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)}{m_1 + m_2} = \mathbf{r}_1, \\ \mathbf{r}_c - \frac{m_1}{m_1 + m_2} \mathbf{r}_0 &= \frac{m_1 \mathbf{r}_1 + m_2 \mathbf{r}_2}{m_1 + m_2} - \frac{m_1 (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)}{m_1 + m_2} = \mathbf{r}_2. \end{aligned} \quad (75.6)$$

Рассмотрим теперь рассеяние частицы на неподвижном центре. На рис. 13.1 частица с эффективной массой, обладающая импульсом $\mathbf{p}$, отлетает после столкновения под углом θ к направлению первоначального движения. Ограничимся только упругими столкновениями, при которых полная кинетическая энергия взаимодействующих частиц до и после столкновения одинакова. Поскольку рассеивающий центр неподвижен, то из закона сохранения энергии следует, что величина импульса эффективной частицы

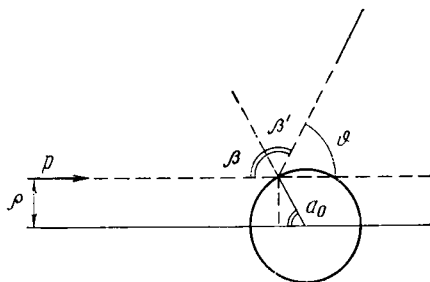


Рис. 13.1

после столкновения равна его величине до столкновения. Меняется лишь направление движения. Угол отклонения θ зависит от величины импульса, а также от параметра ρ , носящего название прицельного расстояния и равного расстоянию между первоначальным направлением движения и параллельной этому

направлению прямой, проходящей через рассеивающий центр (рис. 13.1).

Прониллюстрируем связь угла рассеивания θ и прицельного расстояния на простом примере взаимодействия точечной частицы с упругим шаром радиуса a_0 . Из рис. 13.1 видно, что угол падения β частицы, равный углу отражения β' , связан с прицельным расстоянием соотношением $a_0 \sin \beta = \rho$. Поскольку из того же рисунка следует, что $\theta + 2\beta = \pi$, то

$$\rho = a_0 \sin \beta = a_0 \sin \left(\frac{\pi - \theta}{2} \right) = a_0 \cos \frac{\theta}{2}. \quad (75.7)$$

Таким образом, значение угла отклонения зависит от прицельного расстояния ρ . Естественно, что для другого закона взаимодействия эта зависимость $\rho = \rho(\theta)$ окажется другой.

Если изменить прицельное расстояние на $d\rho$, то угол рассеяния изменится на $d\theta$, причем дифференцированием легко получить

$$d\rho = \frac{d\rho(\theta)}{d\theta} d\theta.$$

Так, в случае рассеяния на шаре получается

$$d\rho = -\frac{a_0}{2} \sin \frac{\theta}{2} d\theta. \quad (75.8)$$

В газе на данной молекуле может рассеиваться любой столкнувшийся с ней электрон. Пусть мысленно выделены только те электроны, у которых величины и направления импульса одни и те же (точнее, импульс принадлежит бесконечно малому интервалу значений, которому соответствует объем $d\Omega_1$ в пространстве импульсов). Эти электроны пролетают на разных расстояниях от молекулы, и поэтому прицельные расстояния для эффективных частиц могут быть любыми. Часть электронов пролетит практически не отклонившись от первоначального направления, а часть будет отклонена на определенный угол. Для дальнейшего важно найти долю электронов, отклонившихся в определенном направлении.

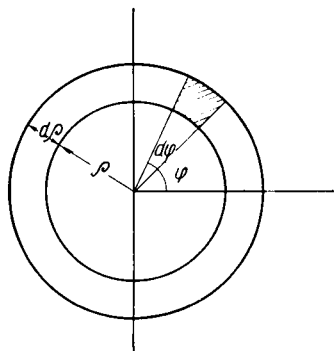


Рис. 13.2

На рис. 13.2 принимается, что плоскость чертежа перпендикулярна направлению движения. Ось z проходит через центр рассеяния в направлении движения. Все эффективные частицы, пролетевшие через изображенное на рисунке кольцо, обладают прицельным расстоянием, большим ρ , но меньшим $\rho + d\rho$, и, следовательно, пос-

ле столкновения направление их движения окажется в интервале углов от θ до $\theta + d\theta$ по отношению к оси z . Ограничимся только теми частицами, которые пересекают заштрихованную на рисунке площадку, соответствующую углам от φ до $\varphi + d\varphi$. Движение электрона в процессе столкновения происходит в одной плоскости, т. е. угол φ не меняется. Таким образом, частицы, пролетевшие через заштрихованную на рис. 13.2 область, площадь которой равна

$$ds_0 = \rho \, d\rho \, d\varphi, \quad (75.9)$$

отклонятся в телесный угол $d\omega$, характеризующийся углами $\theta \div (\theta + d\theta)$ по отношению к оси z , параллельной направлению движения налетающей частицы, и $\varphi \div (\varphi + d\varphi)$ в плоскости xy . Величина этого телесного угла равна

$$d\omega = \sin \theta \, d\theta \, d\varphi.$$

Площадь ds_0 называется дифференциальным эффективным сечением рассеяния в телесный угол $d\omega$.

Если в (75.9) подставить (75.7) и (75.8), то для рассеяния на упругом шаре получится

$$ds_0 = -a_0^2 \sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{\theta}{2} \frac{1}{2} \, d\theta \, d\varphi = -\frac{a_0^2}{4} \sin \theta \, d\theta \, d\varphi. \quad (75.10)$$

Пусть вдоль оси z летят частицы с определенным импульсом и поток их равен j , тогда число частиц dN , отклоненных в телесный угол $d\omega$ за время dt , совпадает с числом тех из них, которые пролетели за это время через площадку ds_0 , и, следовательно,

$$dN = j \, ds_0 \, dt. \quad (75.11)$$

Число частиц N , испытавших отклонение на произвольный угол, получается интегрированием (75.11) по всем возможным углам (по φ от 0 до 2π , а по θ от π при лобовом ударе до 0, когда частица пролетает мимо):

$$N = \int dN = \int j \, ds_0 \, dt = j \, dt \int ds_0.$$

Величина

$$s'_0 = \int ds_0 \quad (75.12)$$

называется *полным эффективным сечением рассеяния*. В случае рассеяния на шаре из (75.10) и (75.12) получается

$$s'_0 = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{\pi}^0 d\theta \left(-\frac{a_0^2}{4} \right) \sin \theta = \pi a_0^2. \quad (75.13)$$

Этот результат имеет очевидный геометрический смысл, так как s'_0 совпадает с площадью рассеивающей частицы, видимой со стороны налетающей. Как будет ясно из дальнейшего, удобнее принять за

полное эффективное сечение рассеяния величину, определенную следующим образом:

$$s_0 = \int (1 - \cos \theta) ds_0. \quad (75.14)$$

Для простого случая рассеяния на упругом шаре сечение s_0 оказывается равным сечению s_0' , так как

$$\int \cos \theta ds_0 = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{\pi}^0 \left(-\frac{a_0^2}{4} \right) \sin \theta \cos \theta d\theta = 0.$$

Взаимное движение электрона и молекулы обладает важным свойством, которое может быть пояснено с помощью рис. 13.3. На рисунке показана траектория относительного движения. Величина скорости (импульса) в начале и конце движения одна и та же. Рассмотрим траекторию, показанную на рис. 13.3 пунктиром. Она соответствует движению частицы, полученному из предыдущего вращением на 180° вокруг оси, отмеченной штрих-пунктиром. Ось проведена через центр рассеяния так, чтобы она лежала в плоскости траектории и была одинаково наклонена к начальному и конечному участкам траектории. При центральном характере сил взаимодействия из соображений симметрии ясно, что пунктирная траектория тоже соответствует возможному движению. Видно также, что начальная скорость второго движения по направлению и величине совпадает с конечной скоростью первого, а конечная, наоборот, с начальной. Ясно также из тех же соображений симметрии, что дифференциальное сечение рассеяния для первого и второго движения одинаково.

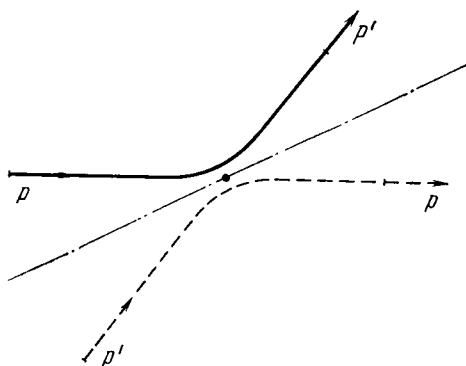


Рис. 13.3

Обратимся теперь к абсолютному движению. Из (75.6) после дифференцирования по времени вытекает

$$\mathbf{v}_c + \frac{m_2}{m_1 + m_2} \mathbf{v}_0 = \mathbf{v}_1; \quad \mathbf{v}_c - \frac{m_1}{m_1 + m_2} \mathbf{v}_0 = \mathbf{v}_2, \quad (75.15)$$

где $\mathbf{v}_c$ — неизменная по величине и направлению скорость движения центра масс, $\mathbf{v}_0$ — рассмотренная выше скорость относительного движения, а $\mathbf{v}_1$ и $\mathbf{v}_2$ — скорости абсолютного движения. Если начальное значение $\mathbf{v}_0$ в первом движении равно конечному значению этой скорости во втором, то из (75.15) следует, что при одной и той

же скорости движения центра масс начальные скорости v_1 и v_2 первого равны конечным скоростям v_1' и v_2' во втором, поскольку последние определяются соотношениями

$$v_c + \frac{m_2}{m_1 + m_2} v'_0 = v'_1; \quad v_c - \frac{m_1}{m_1 + m_2} v'_0 = v'_2, \quad (75.16)$$

аналогичными (75.15).

§ 76. Член столкновений в форме Больцмана

Больцман получил выражение для члена, учитывающего взаимодействие между частицами, которое справедливо в приближении парных столкновений. Вывод опирается на описание процесса соударения, приведенное в предыдущем параграфе, при этом существенно, что он дополнительно учитывает статистический, т. е. случайный характер явления.

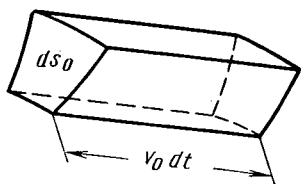


Рис. 13.4

Выделим элемент объема $d\tau$, который много больше среднего расстояния между частицами, но, с другой стороны, настолько мал, что функции распределения электронов и молекул в нем практически не зависят от координат. Рассмотрим те электроны и молекулы, импульсы которых равны соответственно p_1 и p_2 или, более точно, принадлежат элементам импульсного объема $d\Omega_1$ и $d\Omega_2$. Временно введем подвижную относительно лаборатории систему координат, в которой начало помещено в центр масс какой-то произвольной пары сталкивающихся электрона и молекулы. Поскольку скорости всех рассматриваемых электронов равны между собой, так же как и у рассматриваемых молекул, то центры масс сталкивающихся пар в новой системе координат неподвижны. Они, как и сами пары, распределены в элементе пространства $d\tau$ равномерно.

Выберем промежуток времени dt достаточно малый, чтобы можно было пренебречь изменением числа частиц в $d\tau$ вследствие столкновений, но много больший самого времени столкновения, и определим вероятность того, что эффективная частица какой-то одной произвольной пары отклонится в телесный угол $d\omega$. Искомая величина есть в то же время вероятность того, что эффективная частица, находящаяся в $d\tau$, пройдет в течение dt через площадку ds_0 , соответствующую рассеянию в $d\omega$, или, другими словами, вероятность того, что эффективная частица окажется (рис. 13.4) в цилиндрическом теле, опирающемся на площадку ds_0 и обладающем высотой $v_0 dt$. Она, таким образом, равна отношению объема цилиндрического тела $ds_0 v_0 dt$ к элементу объема $d\tau$.

Среднее число эффективных частиц dN , рассеянных в $d\omega$, можно найти, умножив полученную вероятность на число пар в $d\tau$. Если n_1 — концентрация электронов, а n_2 — молекул, то число пар

в $d\tau$ равно числу электронов $n_1 d\tau$, умноженному на число молекул $n_2 d\tau$. Таким образом, для dN получится

$$dN = (v_0 ds_0 dt/d\tau) n_1 d\tau n_2 d\tau = n_1 n_2 v_0 ds_0 dt d\tau.$$

Поскольку рассматриваются электроны с импульсами, принадлежащими $d\Omega_1$, и молекулы с импульсами, принадлежащими $d\Omega_2$, то

$$n_1 = f_1 d\Omega_1, \quad n_2 = f_2 d\Omega_2,$$

так что

$$dN = f_1 f_2 |v_1 - v_2| ds_0 d\Omega_1 d\Omega_2 dt d\tau, \quad (76.1)$$

где учтено, что

$$v_0 = v_1 - v_2 = (p_1/m_1) - (p_2/m_2)$$

— относительная скорость движения электрона и молекулы. Если в (76.1) f_1 , f_2 и относительная скорость рассматриваются как функции импульсов p_1 и p_2 электронов и молекул в исходной лабораторной системе координат, то и в дифференциальном эффективном сечении рассеяния углы θ и φ , а также величина относительной скорости должны быть выражены через параметры, характеризующие эти импульсы. Связь между скоростями была получена в предыдущем параграфе [см. (75.15)].

Легко найти связь между импульсом электрона p_1 и молекулы p_2 , с одной стороны, и импульсом центра масс $p_c = v_c(m_1 + m_2)$ и импульсом эффективной частицы $p_0 = m^* v_0$ — с другой. Действительно, если умножить первое уравнение системы (75.15) на m_1 , а второе — на m_2 , то

$$p_1 = m_1 v_1 = m_1 \frac{p_c}{m_1 + m_2} + p_0, \quad (76.2)$$

$$p_2 = m_2 v_2 = m_2 \frac{p_c}{m_1 + m_2} - p_0.$$

С помощью последних соотношений выражение (76.1) может быть представлено через переменные, описывающие движение центра масс и эффективной частицы:

$$dN = f_1 f_2 v_0 ds_0 d\Omega_0 d\Omega_c dt d\tau, \quad (76.3)$$

где $d\Omega_0$ и $d\Omega_c$ — элементы объема в пространстве импульсов эффективных частиц и центров масс. Нетрудно показать (см. приложение 4), что имеет место равенство

$$d\Omega_1 d\Omega_2 = d\Omega_0 d\Omega_c. \quad (76.4)$$

Оно было использовано при записи (76.3), в которой также подразумевается, что f_1 и f_2 представлены как функции p_c и p_0 с помощью уравнений (76.2).

После столкновения импульсы электрона и молекулы изменяются и становятся равными p'_1 и p'_2 , при этом импульс центра масс не меняется: $p'_c = p_c$ (закон сохранения импульса), а импульс эффективной частицы меняется только по направлению, так что

$p_0' = p_0$. Если набор первоначальных импульсов был таким, что интервал импульсов центров масс равнялся $d\Omega_c$, то, поскольку каждый импульс p_c не меняется, останется неизменным и интервал $d\Omega_c'$, так что $d\Omega_c' = d\Omega_c$.

Следующие рассуждения показывают, что и

$$d\Omega_o' = d\Omega_o. \quad (76.5)$$

Действительно, хотя вектор p_o и не равен вектору p_o' (изменилось его направление), но если вектор p_o изменить на dp_o , то импульс после столкновения изменится на такую же величину при условии,

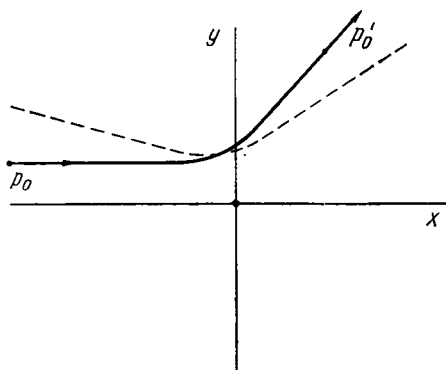


Рис. 13.5

что прицельное расстояние осталось тем же самым. Проще всего в этом убедиться с помощью рис. 13.5, на котором изображены импульсы до и после столкновения. Будем менять направление исходного импульса в определенном интервале углов. Учитывая центральную симметрию потенциала взаимодействия, тот же результат можно получить, оставляя исходный вектор неизменным, а поворачивая лишь исходную систему координат в том же самом интервале телесных углов.

Ясно, что при таких поворотах с точки зрения сил, действующих при рассеянии, ничего не меняется, поэтому конечное значение импульса остается неизменным. Но если считать, что вращается не система координат, а исходный вектор импульса, то это означает, что импульс после столкновения поворачивается точно на такие же углы, так что его изменения равны изменениям исходного импульса. Таким образом, $dp_o = dp_o'$, а отсюда уже вытекает равенство (76.5).

Итак, оказывается, что

$$d\Omega_c d\Omega_o = d\Omega_c' d\Omega_o'. \quad (76.6)$$

Поскольку импульсы после столкновения связаны между собой уравнениями (76.2) такими же, как и до столкновения, то в полной аналогии с (76.4) можно написать

$$d\Omega_1' d\Omega_2' = d\Omega_1 d\Omega_2.$$

Сопоставляя последнее равенство с (76.6), видим, что имеет место условие

$$d\Omega_1 d\Omega_2 = d\Omega_1' d\Omega_2', \quad (76.7)$$

т. е. произведение импульсных объемов электронов и молекул до столкновения равно соответствующему произведению импульсных объемов после столкновения.

Выражение (76.3) даст число электронов с импульсом $\mathbf{p}_1$, которые вследствие столкновения с молекулами, обладавшими импульсом $\mathbf{p}_2$, приобрели импульс $\mathbf{p}_1'$, т. е. в элементе объема $d\tau$ за время dt число электронов с импульсом $\mathbf{p}_1$ уменьшилось на dN , а число электронов с импульсом $\mathbf{p}_1'$ увеличилось на ту же величину. Однако для учета полного изменения числа рассматриваемых электронов необходимо принять во внимание, что в силу отмеченного в предыдущем параграфе свойства взаимности электроны с импульсами $\mathbf{p}_1'$, сталкиваясь с молекулами, обладающими импульсами $\mathbf{p}_2'$, после столкновения приобретут соответственно импульсы $\mathbf{p}_1$ и $\mathbf{p}_2$. Эти переходы играют обратную роль по отношению к предыдущим. Их число dN' может быть подсчитано по той же формуле (76.1), в которой необходимо, очевидно, заменить все нештрихованные переменные на штрихованные:

$$dN' = f_1' f_2' d\Omega_2' d\Omega_2' v_0' ds_0' d\tau dt.$$

Таким образом, полное число переходов, в которых уменьшение числа электронов с импульсом $\mathbf{p}_1$ и молекул с импульсом $\mathbf{p}_2$ сопровождается соответствующим увеличением числа электронов с импульсом $\mathbf{p}_1'$ и молекул с импульсом $\mathbf{p}_2'$, оказывается равным $dN - dN'$. Учитывая равенство (76.7), а также то, что относительные скорости до и после столкновения равны и что при том же прицельном расстоянии дифференциальные эффективные сечения одинаковы, получим

$$dN - dN' = (f_1 f_2 - f_1' f_2') d\Omega_1 d\Omega_2 v_0 ds_0 d\tau dt. \quad (76.8)$$

Для уравнения Больцмана, относящегося к электронам, представляет интерес выражение, определяющее убыль числа электронов с импульсом $\mathbf{p}_1$. При этом безразлично, с какими именно молекулами происходит столкновение, а также каково конечное состояние электронов. Другими словами, равенство (76.8) следует проинтегрировать по всем возможным значениям импульсов молекул, а также по всем конечным состояниям электронов, совместимым с начальными. Последнее означает, что нужно проинтегрировать это выражение по всем возможным углам рассеяния. В уравнении Больцмана изменение числа электронов подсчитывается для единичного фазового объема исходных электронов $d\Omega_1 d\tau$ и для единичного промежутка времени dt , так что

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{ст}} = - \int (f_1 f_2 - f_1' f_2') |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2| d s_0 d\Omega_2. \quad (76.9)$$

Выражение (76.9) представляет собой больцмановский член, учитывающий взаимодействие в приближении парных столкновений. Полное уравнение Больцмана должно быть записано в виде

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} = - \frac{\mathbf{p}}{m_0} \text{grad}_r f_1 - \mathbf{F}_{\text{вн}} \text{grad}_p f_1 - \int (f_1 f_2 - f_1' f_2') |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2| d s_0 d\Omega_2, \quad (76.10)$$

где предполагается, что функция распределения молекул f_2 известна.

Если система находится в равновесии, то столкновения не меняют равновесного состояния и член столкновений оказывается равным нулю. Действительно, подставляя вместо f_1 и f_2 равновесные функции распределения Максвелла — Больцмана (29.6), найдем

$$\begin{aligned} f_1 f_2 - f'_1 f'_2 &= C_{N1} e^{-[\epsilon_{n1}(r) + p_1^2/(2m_{01})]/(kT)} C_{N2} e^{-[\epsilon_{n2}(r) + p_2^2/(2m_{02})]/(kT)} - \\ &- C_{N1} e^{-[\epsilon_{n1}(r) + p_1'^2/(2m_{01})]/(kT)} C_{N2} e^{-[\epsilon_{n2}(r) + p_2'^2/(2m_{02})]/(kT)} = \\ &= C_{N1} C_{N2} e^{-[\epsilon_{n1}(r) + p_1^2/(2m_{01}) + \epsilon_{n2}(r) + p_2^2/(2m_{02})]/(kT)} - \\ &- e^{-[\epsilon_{n1}(r) + p_1'^2/(2m_{01}) + \epsilon_{n2}(r) + p_2'^2/(2m_{02})]/(kT)}, \end{aligned}$$

Разность двух экспонент в скобке равна нулю, так как полные энергии до и после столкновения одинаковы. Равенство нулю подынтегрального выражения в члене столкновений выражает собой принцип детального равновесия, по которому прямые переходы должны в равновесии компенсироваться обратными.

При выводе (76.9) электроны рассматривались классически, т. е. электронный газ считался невырожденным. Если концентрация электронов высока и необходимо учесть принцип неразличимости и принцип Паули, то результат оказывается несколько другим. При подсчете вероятности рассеяния эффективной частицы в телесный угол необходимо учесть, что конечные состояния, в которые совершается переход, должны быть свободны, т. е. вероятность отклонения в телесный угол $d\omega$ необходимо умножить на вероятность того, что конечное состояние свободно. Последняя равна $1 - W$, где W — вероятность того, что состояние занято. Поскольку возможное число частиц Ферми в конечном состоянии равно нулю или единице, то среднее число частиц определяется формулой

$$\langle n \rangle = 1 \cdot W + 0 \cdot (1 - W) = W,$$

так что

$$1 - W = 1 - \langle n \rangle.$$

Из (70.2) и (61.4) имеем

$$1 - \langle n \rangle = 1 - (2\pi\hbar)^3 f_{01}.$$

Аналогичное соотношение имеет место и в неравновесном случае, только равновесную функцию распределения следует заменить на неравновесную:

$$1 - \langle n \rangle = 1 - (2\pi\hbar)^3 f_1.$$

Таким образом, в выражении (76.1) появляется дополнительный множитель, а член столкновений принимает следующий вид:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{ст}} = - \int \{f_1[1 - (2\pi\hbar)^3 f'_1]f_2 - f'_1[1 - (2\pi\hbar)^3 f_1]f'_2\} \times \\ \times |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2| d\Omega_2. \quad (76.11)$$

Легко показать (см. задачу к настоящей главе), что из условия равенства нулю подынтегрального выражения в (76.11) вытекает равенство равновесной функции распределения электронов функции Ферми — Дирака.

§ 77. Приближение времени релаксации

Для оправдания использованной ранее формы члена, учитывающего столкновения, необходимо выяснить, при каких условиях больцмановское выражение (76.9) может быть представлено в форме

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{ст}} = - \frac{f_1 - f_0}{\tau}. \quad (77.1)$$

Оказывается, следует ограничиться упругими (или почти упругими) столкновениями, в результате которых кинетическая энергия сталкивающихся частиц до столкновения равна их кинетической энергии после столкновения. Хотя чаще всего столкновения именно этого типа играют доминирующую роль, но бывают существенны и неупругие столкновения, например такие, которые сопровождаются возбуждением молекул, вызывающим их последующее свечение (лазеры, газоразрядные источники света и т. п.). Важно учесть также, что масса молекулы примерно на четыре порядка больше, чем масса электрона. Это приводит к тому, что скорости молекул значительно меньше скоростей электронов; в равновесном состоянии среднеквадратичное значение скорости определяется равенством (см. § 19)

$$v_k = 1,73 \sqrt{kT/m_0},$$

из которого видно, что скорости молекул из-за большой их массы на два порядка меньше, чем скорости электронов.

При рассмотрении столкновения в первом приближении можно считать молекулы неподвижными и обладающими бесконечной массой. В процессе столкновения молекула остается в покое, а электрон отскакивает с той же по величине (но не по направлению) скоростью. Лабораторная система координат в этом приближении совпадает с системой центров масс, причем все центры масс неподвижны. Поскольку скорости (импульсы) электронов оказываются не связанными с импульсами молекул, то интегрирование по импульсам молекул можно выполнить независимо. Имеем

$$\int f_2 d\Omega_2 = \int f'_2 d\Omega_2 = n_2,$$

где n_2 — концентрация молекул в выделенном объеме $d\tau$. Член, описывающий столкновения, упрощается:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{cr}} = -n_2 |\mathbf{v}_1| \int (f_1 - f'_1) d s_0. \quad (77.2)$$

За знак интеграла вынесен модуль скорости относительного движения, равный в рассматриваемом приближении модулю скорости налетающего электрона, так как интегрирование по ds_0 означает фактически интегрирование по углам рассеивания, а $|\mathbf{v}_1|$ от них не зависит.

Если, как мы ожидаем, член столкновений приводится к форме (77.1), то функция распределения в диффузионном приближении имеет вид (73.6):

$$f_1 = f_{01} + \left[-\frac{\tau f_{01}}{n_1 m_{01}} \mathbf{p} \text{grad}_r n_1 + \frac{\tau (\mathbf{p} \mathbf{F}_{\text{вн}})}{m_{01} k T} f_{01} \right] \quad (77.3)$$

или

$$f_1 = f_{01} + \Delta f_1, \quad (77.4)$$

где f_{01} — равновесная функция распределения, а через Δf_1 обозначена неравновесная часть. Неравновесную часть функции распределения можно записать в виде

$$\Delta f_1 = \mathbf{L} \mathbf{p} f_{01}, \quad (77.5)$$

где из сопоставления с формулой (77.3) видно, что $\mathbf{L}$ — это вектор следующего вида:

$$\mathbf{L} = -\frac{\tau}{n_1 m_{01}} \text{grad}_r n_1 + \frac{\tau \mathbf{F}_{\text{вн}}}{m_{01} k T}. \quad (77.6)$$

Он не зависит от направления импульса электрона. После подстановки (77.4) в (77.2) получается

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{cr}} = -n_2 |\mathbf{v}_1| \int (f_{01} + \Delta f_1 - f'_{01} - \Delta f'_1) d s_0.$$

Поскольку модуль скорости до столкновения равен модулю скорости после столкновения, а равновесная часть функции распределения зависит только от энергии, т. е. от модуля скорости, то

$$f_{01} = f'_{01}.$$

Таким образом,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{cr}} &= -n_2 |\mathbf{v}_1| \int (\Delta f_1 - \Delta f'_1) d s_0 = \\ &= -n_2 |\mathbf{v}_1| \int (\mathbf{L} \mathbf{p} f_{01} - \mathbf{L} \mathbf{p}' f'_{01}) d s_0 = -n_2 |\mathbf{v}_1| f_{01} \int (\mathbf{L} \mathbf{p} - \mathbf{L} \mathbf{p}') d s_0. \end{aligned} \quad (77.7)$$

где учтено, что f_{01} и f'_{01} , так же как и $|\mathbf{v}_1|$, не зависят от переменных, по которым проводится интегрирование, и могут быть вынесены за знак интеграла.

Чтобы завершить вычисления, рассмотрим рис. 13.6, на котором изображены импульсы до и после столкновения ($\mathbf{p}$ и $\mathbf{p}'$), а также вектор $\mathbf{L}$. Сохраняя систему координат, которая была использована при рассмотрении сечения рассеяния, проведем ось z параллельно вектору $\mathbf{p}$. Угол между $\mathbf{p}$ и $\mathbf{p}'$ есть угол рассеяния, который обозначается θ . Для простоты примем, что вектору $\mathbf{p}'$ соответствует угол φ , равный нулю, т. е. что ось x выбрана в плоскости векторов $\mathbf{p}$ и $\mathbf{p}'$. Скалярные произведения $\mathbf{Lp}$ и $\mathbf{Lp}'$, входящие в интеграл (77.7), могут быть представлены в виде

$$Lp = Lp \cos \psi, \quad Lp' = Lp \cos \chi,$$

где через ψ и χ обозначены углы, показанные на рис. 13.6, и учтено, что величины импульсов $\mathbf{p}$ и $\mathbf{p}'$ одинаковы.

Если из начала векторов провести сферическую поверхность, то точки пересечения ее с векторами образуют вершины сферического треугольника. С помощью формул сферической тригонометрии можно выразить $\cos \chi$ через тригонометрические функции углов θ и ψ , а также угла φ , который равен углу между плоскостями векторов $(\mathbf{p}, \mathbf{p}')$ и $(\mathbf{p}, \mathbf{L})$. По теореме косинусов,

$$\cos \chi = \cos \psi \cos \theta + \sin \psi \sin \theta \cos \varphi.$$

Подставляя это значение в интеграл (77.7), получим три члена:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{cr}} &= -n_2 |\mathbf{v}_1| f_{01} \times \\ &\times \int (Lp \cos \psi - Lp \cos \psi \cos \theta - Lp \sin \psi \sin \theta \cos \varphi) ds_0. \end{aligned}$$

Интегрирование по ds_0 подразумевает фактически интегрирование по углам θ и φ . Поскольку в последний член входит интеграл от $\cos \varphi$ по $d\varphi$, то он равен нулю. Вынесем за знак интеграла $Lp \cos \psi$, тогда

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{cr}} = -n_2 |\mathbf{v}_1| f_{01} Lp \cos \psi \int (1 - \cos \theta) ds_0.$$

Вспомня выражение (75.14) для эффективного сечения рассеяния, напомним

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{cr}} = -n_2 |\mathbf{v}_1| s_0 f_{01} Lp \cos \psi.$$

Поскольку в соответствии с (77.5)

$$f_{01} Lp \cos \psi = f_{01} \mathbf{Lp} = \Delta f_1,$$

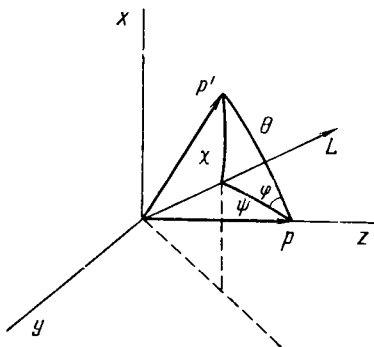


Рис. 13.6

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{ст}} = -n_2 |v_1| s_0 \Delta f_1. \quad (77.8)$$

Множитель $n_2 |v_1| s_0$, входящий в (77.8), имеет размерность, обратную времени, и поэтому можно назвать временем релаксации величину

$$\tau = 1/(n_2 |v_1| s_0). \quad (77.9)$$

Если теперь выразить Δf_1 через f_1 и f_{01} с помощью (77.4), то видно, что (77.8) эквивалентно выражению для члена столкновений с временем релаксации (69.2). Итак, *если рассматриваются упругие столкновения и можно приближенно пренебречь массой электронов по сравнению с массой молекул, то больцмановский член для столкновений приводится к форме с временем релаксации, причем под временем релаксации следует понимать величину, определяемую соотношением (77.9).*

Следует также отметить, что в этом приближении форма члена столкновений с временем релаксации не меняет своего вида и тогда, когда электронный газ оказывается вырожденным. Чтобы убедиться в этом, достаточно выписать выражение, стоящее в фигурных скобках под знаком интеграла в (76.11), раскрыть скобки и привести подобные члены. Действительно, поскольку функция распределения f_2 равна f_2' (энергия молекул не меняется при столкновениях с электронами), то оказывается, что

$$\begin{aligned} f_1 [1 - (2\pi\hbar)^3 f_1'] f_2 - f_1' [1 - (2\pi\hbar)^3 f_1] f_2' = \\ = f_2 (f_1 - f_1') = f_1 f_2 - f_1' f_2'. \end{aligned}$$

§ 78. Эффективные сечения рассеяния

Для определения времени релаксации необходимо знать эффективное сечение рассеяния s_0 . Точный расчет обычно оказывается довольно сложной задачей, однако легко получить оценку порядка этой величины, применяя формулу (75.13) для упругого шара, если надлежащим образом выбрать его радиус a_0 .

При кулоновских силах отталкивания разумно отождествить эффективный радиус с расстоянием, на которое сближаются электрон и рассеивающий центр при лобовом ударе. Для пояснения рассмотрим сечение рассеяния электрона на отрицательном ионе. Эта задача представляет интерес в применении как к плазме, так и к примесным полупроводникам. Пусть заряд иона равен $-Ze$. Если кинетическая энергия электрона на большом удалении от иона равна $p_1^2/(2m_1)$, то при лобовом ударе электрон сможет приблизиться к иону на расстояние a_0 , которое определится из условия, что на этом расстоянии вся кинетическая энергия перешла в потенциаль-

ную. Поскольку потенциальная энергия кулоновского взаимодействия с ионом равна $Ze^2/(4\pi\epsilon_0 a_0)$, то из условия

$$\frac{p_1^2}{2m_1} = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 a_0}$$

для эффективного радиуса получается

$$a_0 = \frac{Ze^2 m_1}{2\pi\epsilon_0 p_1^2}.$$

Если выразить импульс через энергию налетающего электрона, то после подстановки в (75.13) для сечения рассеяния на ионе находим

$$s_0 = \frac{Z^2 e^4}{16\pi\epsilon_0^2 \epsilon_1^2}. \quad (78.1)$$

Таким образом, сечение рассеяния зависит от энергии электрона. В данном случае чем больше энергия, тем меньше сечение, т. е. тем меньше рассеиваются электроны. Интересно отметить, что такая грубая оценка сечения находится в довольно хорошем согласии с более строгим расчетом*. Подставляя (78.1) в формулу, определяющую время релаксации, и выражая скорость электрона через его энергию ϵ_1 , приходим к следующему результату:

$$\tau = \frac{1}{n_2 s_0 |v|} = \frac{16\pi\epsilon_0^2 \sqrt{m_1}}{n_2 Z^2 e^4 \sqrt{2}} \epsilon_1^{3/2}. \quad (78.2)$$

Эта формула находится в соответствии с введенным ранее предположительно соотношением

$$\tau = a \epsilon_1^r$$

[см. (72.17)], причем $r = 3/2$.

С помощью (78.2) легко установить температурную зависимость проводимости для случая, когда доминирующую роль играет рассеяние на заряженных центрах. Температурная зависимость проводимости при постоянной концентрации электронов определяется температурной зависимостью подвижности или, если иметь в виду соотношение Эйнштейна, коэффициента диффузии D . Поскольку

$$D = \langle v_x^2 \tau \rangle \sim \epsilon \tau(\epsilon) \sim \epsilon^{r+1},$$

а энергия невырожденного электронного газа пропорциональна температуре, то

$$\sigma \sim \mu \sim \frac{D}{T} \sim \frac{T^{r+1}}{T} = T^r,$$

* Случай рассеяния при кулоновском взаимодействии особый, и для получения конечного результата при «строгом» расчете приходится вводить некоторые дополнительные ограничения, приводящие к появлению логарифмического множителя, численное значение которого обычно не превосходит нескольких единиц.

т. е. в данном случае проводимость растет с повышением температуры пропорционально $T^{3/2}$.

При рассеянии электронов на нейтральных молекулах в плазме или на нейтральных дефектах в кристаллической решетке твердого тела разумной аппроксимацией радиуса рассеивающего шара служит «радиус» молекулы или дефекта. В этом случае

$$s_0 = \pi a_0^2$$

и

$$\tau = \frac{1}{n_2 \pi a_0^2 v} = \frac{\sqrt{m_1}}{n_2 \pi a_0^2 \sqrt{2}} \varepsilon^{-1/2},$$

т. е. показатель степени ε равен $-1/2$. Такая зависимость времени релаксации от энергии приводит к температурной зависимости проводимости вида

$$\sigma \sim 1/\sqrt{T}.$$

Важным случаем является рассеяние электронов на тепловых колебаниях кристаллической решетки. Когда электрон движется вдоль правильного ряда атомов кристаллической решетки, тепловым движением которых мы пренебрегаем, то представление о последовательных столкновениях

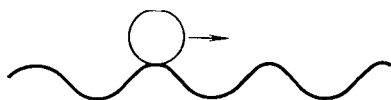


Рис. 13.7

лучше заменить картиной движения электрона в периодическом поле потенциальных сил. Наглядной моделью такого движения может служить движение шарика по идеальной гофрированной поверхности (наподобие листа

шифера) под действием силы тяжести (рис. 13.7). Ясно, что шарик движется с ускорением, замедляя свое движение на вершинах и ускоряя его во впадинах, но средняя скорость такого движения при отсутствии сил трения постоянна. Это означает, что никакого рассеяния нет и время релаксации равно бесконечности. Время релаксации конечно только тогда, когда имеются нарушения идеальной периодичности. В реальных кристаллах такие нарушения связаны либо с дефектами кристаллической структуры, например наличием незанятых узлов (вакансий), атомов в междоузлиях, присутствием атомов другого сорта (сплавы), либо с тепловым движением, приводящим к беспорядочному отклонению атомов решетки от положения устойчивого равновесия в узле. Рассеяние электрона состоит в этой модели в том, что после взаимодействия с рассеивающим центром он меняет направление и величину своей средней скорости.

Рассмотрим роль тепловых колебаний атомов. В не строгой, но зато наглядной трактовке можно принять, что тепловое смещение атома из положения равновесия приводит к появлению центра рассеяния с радиусом, равным среднему смещению атома из положения равновесия. При малых отклонениях взаимодействие атома

с соседними почти упругое. Если обозначить коэффициент жесткости упругой силы через β , то отклонение на расстояние r приведет к увеличению потенциальной энергии атома на $\beta r^2/2$. Поскольку по принципу равнораспределения энергии по степеням свободы средняя потенциальная энергия упругой силы равна $3/2 kT$, то для радиуса нейтрального рассеивающего центра получится

$$a_0 = \sqrt{\langle r^2 \rangle} = \sqrt{3kT/\beta}.$$

Определив сечение рассеяния, для времени релаксации найдем

$$\tau = \beta / (n_2 \pi 3kTv).$$

Отличие от предыдущего случая состоит в том, что сам коэффициент a при энергии в формуле для времени релаксации зависит от температуры. Из-за этого проводимость пропорциональна температуре в степени $-3/2$, а не $-1/2$, как при рассеянии на нейтральных дефектах кристаллической решетки.

В случае вырожденного электронного газа (металлы) средняя энергия электронов практически не зависит от температуры, поэтому проводимость обратно пропорциональна температуре при рассеянии на тепловых колебаниях решетки и не зависит от температуры при рассеянии на нейтральных дефектах.

§ 79. Длина свободного пробега

В модели парных столкновений электрон движется по инерции или под действием внешних сил и время от времени сталкивается с другими частицами, представляющими собой термостат (столкновение электронов друг с другом мы не рассматриваем, ограничиваясь случаями, в которых они не играют существенной роли). Какова вероятность того, что электрон испытает столкновение на участке своего пути длиной dx ?

Этот вопрос можно решить, если рассмотреть элементарный параллелепипед, изображенный на рис. 13.8. Грань, перпендикулярная направлению полета электрона, имеет площадь ΔS , а высота параллелепипеда равна dx . Пусть концентрация молекул n_2 , тогда в параллелепипеде имеется в среднем $n_2 \Delta S dx$ молекул. При сечении рассеяния s_0 общая площадь для столкновения электрона, пролетающего через выбранный объем в направлении оси x , с какой-либо из молекул равна $s_0 n_2 \Delta S dx$. Предполагается, что высота параллелепипеда dx очень мала, поэтому вероятностью того, что одна молекула «прикроет» собой другую, можно пренебречь. При этих условиях вероятность столкновения dW определяется отношением общей площади молекул ко всей площади передней грани параллелепипеда, т. е.

$$dW = \frac{s_0 n_2 \Delta S dx}{\Delta S} = n_2 s_0 dx.$$

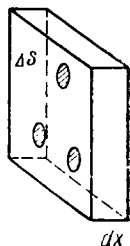


Рис. 13.8

Величина $1/(n_2 s_0)$ имеет размерность длины. Если обозначить ее λ , то

$$dW = dx/\lambda. \quad (79.1)$$

Рассмотрим теперь интервал длины x и определим вероятность того, что в этом интервале электрон не испытает ни одного столкновения. Если весь интервал x разбить на интервалы длиной dx каждый, так чтобы общее число интервалов было равно x/dx , то искомая вероятность может быть представлена как произведение вероятностей ряда независимых событий. Вероятность того, что электрон не испытает столкновения в интервале dx , равна $1 - dx/\lambda$, поэтому вероятность отсутствия столкновений на длине x есть

$$W_0 = \left(1 - \frac{dx}{\lambda}\right)^{x/dx} = \left(1 - \frac{x}{\lambda} \frac{dx}{x}\right)^{x/dx}.$$

Поскольку x/dx — большая величина (в пределе бесконечно большая), то, используя известный из математики предел

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{b}{N}\right)^N = e^{-b},$$

получим

$$W_0 = e^{-x/\lambda}.$$

Наконец, найдем вероятность dW' того, что электрон пройдет без столкновений путь x и испытает столкновение в замыкающем этот путь интервале dx . Она, очевидно, равна

$$dW' = e^{-x/\lambda} \frac{dx}{\lambda}. \quad (79.2)$$

С помощью последнего выражения можно подсчитать среднюю длину свободного пробега электрона. По общему правилу нахождения средних напишем

$$\langle x \rangle = \int_0^{\infty} x dW' = \int_0^{\infty} x e^{-x/\lambda} \frac{dx}{\lambda}.$$

Вычисление интеграла приводит к следующему результату:

$$\langle x \rangle = \lambda, \quad (79.3)$$

так что введенная выше величина λ имеет смысл среднего расстояния от произвольной точки до точки очередного столкновения. Если принять, что движение электрона начали рассматривать сейчас же после столкновения, то окажется, что λ есть среднее расстояние между двумя последовательными столкновения. Это позволяет интерпретировать λ как среднюю длину свободного пробега.

Возвращаясь к формуле (77.9) для времени релаксации, видим, что ее можно представить в виде

$$\tau = \frac{1}{n_2 s_0 v_1} = \frac{\lambda}{v_1}, \quad (79.4)$$

т. е. время релаксации имеет смысл промежутка времени от какого-то произвольного момента до момента ближайшего столкновения. Оно же может интерпретироваться как среднее время между двумя последовательными столкновениями.

Остановимся, наконец, на вопросе о длине свободного пробега при наличии центров рассеяния различных типов. Если имеются молекулы различных типов (1, 2, 3) с различными сечениями рассеяния s_{01} , s_{02} , s_{03} , то вероятность столкновения электрона в слое dx оказывается равной

$$dW = n_{21}s_{01} dx + n_{22}s_{02} dx + n_{23}s_{03} dx,$$

или

$$dW = \frac{dx}{\lambda_1} + \frac{dx}{\lambda_2} + \frac{dx}{\lambda_3} = \left(\frac{1}{\lambda_1} + \frac{1}{\lambda_2} + \frac{1}{\lambda_3} \right) dx.$$

Поскольку выражение (79.1) можно рассматривать как определение длины свободного пробега, то

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_1} + \frac{1}{\lambda_2} + \frac{1}{\lambda_3}. \quad (79.5)$$

Таким образом, при наличии многих центров рассеяния обратная величина средней длины свободного пробега равна сумме обратных величин длин свободного пробега при рассеянии на центрах каждого вида в отдельности. Из (79.4) вытекает, что аналогичное правило имеет место и для времени релаксации:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} + \frac{1}{\tau_3}. \quad (79.6)$$

§ 80. Разогрев электронного газа

Рассмотренная в § 77 форма для члена столкновений была получена при использовании предположения, обладающего принципиальным недостатком. Речь идет о допущении, что масса молекулы практически бесконечна по сравнению с массой электрона. Сделав его, невозможно объяснить, каким образом в стационарных условиях сохраняется постоянная средняя энергия электронов, находящихся во внешнем электрическом поле. Особенно легко в этом убедиться, если считать молекулы неподвижными. При каждом ударе электрон отскакивает, сохраняя величину своей скорости. Поскольку при наличии внешнего поля в системе идет ток, то это означает, что электрическое поле совершает работу, увеличивая энергию системы электронов. Следует выяснить, как поддерживается стационарное состояние. Хорошо известно, что при прохождении тока по проводнику в нем имеет место выделение тепла, т. е. передача энергии термостату. Ясно, что для объяснения этого явления необходимо учесть передачу энергии от электронов к молекулам при столкновениях, т. е. конечную величину отношения массы молекулы к массе электрона. Поскольку при равновесии передача энергии от электронов молекулам компенсируется ее обратным поступлением от молекул к электронам, то решающую роль играет неравно-

весный характер функции распределения электронов. Следует, однако, учесть, что поправка к функции распределения, найденная выше, не может дать объяснения этому эффекту. Скорее наоборот, поскольку этой поправкой определяется ток, то она способна объяснить, каким образом электроны получают энергию или, иначе, как они «разогреваются». Из дальнейшего будет видно, что это действительно так. Таким образом, напрашивается вывод, что в неравновесной функции распределения (77.3) функция f_{01} , которая считалась равновесной, в действительности таковой быть не может и в лучшем случае близка к равновесной. Так, например, если предположить, что она максвелловская, то ей должна соответствовать другая, более высокая температура, но возможно, что она и не является максвелловской. Изложению решения этого важного вопроса и посвящен настоящий параграф.

Мы начнем с предположения, что искомая функция распределения имеет вид

$$f_1 = f_{01} + \Delta f_1 \quad (80.1)$$

и отличается от той, которая использовалась ранее, только тем, что f_{01} не совпадает теперь с равновесной функцией распределения, но также зависит от модуля импульса или от энергии электронов. Задача состоит в том, чтобы найти эту, как принято говорить, изотропную часть функции распределения. Естественно, что при этом нужно исходить из уравнения Больцмана (76.10). Если подставить функцию распределения в предполагаемом виде (80.1) в уравнение Больцмана, то результат можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_{01}}{\partial t} + \frac{\partial \Delta f_1}{\partial t} = & - \frac{p_1}{m_1} \text{grad}_r f_{01} - \frac{p_1}{m_1} \text{grad}_r \Delta f_1 + \\ & + e E \text{grad}_p f_{01} + e E \text{grad}_p \Delta f_1 + \left(\frac{\partial f_{01}}{\partial t} \right)_{\text{ст}} + \left(\frac{\partial \Delta f_1}{\partial t} \right)_{\text{ст}}. \end{aligned} \quad (80.2)$$

Ограничимся относительно простым случаем, а именно стационарной задачей в постоянном и однородном электрическом поле. Поскольку поле от времени не зависит, то стационарное решение следует искать, положив в (80.2) члены с производными по времени равными нулю. В других условиях, например в случае, когда электронный газ находится в переменном электрическом поле достаточно высокой частоты, эти члены необходимо учитывать. Однородность в пространстве означает, что функция распределения не зависит от координат, поэтому первые два члена в правой части уравнения (80.2) тоже равны нулю. Уравнение принимает вид

$$- e E \text{grad}_p f_{01} - e E \text{grad}_p \Delta f_1 = \left(\frac{\partial f_{01}}{\partial t} \right)_{\text{ст}} + \left(\frac{\partial \Delta f_1}{\partial t} \right)_{\text{ст}}. \quad (80.3)$$

Если изотропная часть функции распределения равновесна, то член $\left(\frac{\partial f_{01}}{\partial t} \right)_{\text{ст}}$ равен нулю и член столкновений сводится к $\left(\frac{\partial \Delta f_1}{\partial t} \right)_{\text{ст}}$. В приближении времени релаксации для последнего использовалось представление (69.2)

$$\left(\frac{\partial \Delta f_1}{\partial t} \right)_{\text{ст}} = - \frac{\Delta f_1}{\tau}$$

и полагалось [см. (73.2), где $F = -eE$], что

$$\Delta f_1 = \tau e E \text{grad}_p f_{01} = \tau e E \frac{\partial f_{01}}{\partial p_{1x}} \quad (80.4)$$

(ось x выбрана в направлении электрического поля). Если сохранить эти соотношения, хотя они и не вполне точны, то окажется, что еще два члена в уравнении (80.3) взаимно уничтожаются, и тогда получается уравнение

$$eE \frac{\partial \Delta f_1}{\partial p_{1x}} = \left(\frac{\partial f_{01}}{\partial t} \right)_{\text{сг}} \quad (80.5)$$

или, если использовать (80.4) и интегральное представление для члена столкновений,

$$eE \frac{\partial}{\partial p_{1x}} \left(\tau eE \frac{\partial f_{01}}{\partial p_{1x}} \right) = \int (f_{01} f_2 - f'_{01} f'_2) |v_1 - v_2| d\Omega_2. \quad (80.6)$$

Левая часть этого уравнения не изотропна, т. е. включает поправку и к не-изотропной части функции распределения Δf_1 . Этой поправкой мы пренебрежем и для получения уравнения, определяющего изотропную функцию f_{01} , усредним правую и левую части по всем возможным направлениям импульса p_1 . Для этого следует умножить обе части равенства на $d\Omega_1$ и проинтегрировать в пространстве импульсов электрона по шаровому слою, для которого величина импульса больше p_1 , но меньше, чем $p_1 + dp_1$, или, если говорить об энергии электрона, по слою, для которого энергия меняется от ϵ_1 до $\epsilon_1 + d\epsilon_1$. Интегрирование по такому слою эквивалентно усреднению по углам, характеризующим направление импульса, и умножению на (см. § 19)

$$d\Omega_1 = 4\pi p_1^2 dp_1 = 4 \sqrt{2\pi} m_1^{3/2} \sqrt{\epsilon_1} d\epsilon_1 = g(\epsilon_1) d\epsilon_1. \quad (80.7)$$

Правая часть (80.6) изотропна и поэтому просто умножается на $g(\epsilon_1) d\epsilon_1$. Для преобразования левой части следует от производных по p_{1x} перейти к производным по энергии. Так,

$$J = eE \frac{\partial}{\partial p_{1x}} \left(\tau eE \frac{\partial f_{01}}{\partial p_{1x}} \right) = e^2 E^2 \frac{\partial}{\partial p_{1x}} \left(\tau \frac{\partial f_{01}}{\partial \epsilon_1} \frac{\partial \epsilon_1}{\partial p_{1x}} \right).$$

Поскольку

$$\frac{\partial \epsilon_1}{\partial p_{1x}} = \frac{1}{2m_1} \frac{\partial}{\partial p_{1x}} \left((p_{1x}^2 + p_{1y}^2 + p_{1z}^2) \right) = \frac{p_{1x}}{m_1},$$

то далее получаем

$$J = e^2 E^2 \frac{\partial}{\partial p_{1x}} \left(\tau \frac{\partial f_{01}}{\partial \epsilon_1} \frac{p_{1x}}{m_1} \right) = \frac{e^2 E^2}{m_1} \left[\tau \frac{\partial f_{01}}{\partial \epsilon_1} + p_{1x} \frac{\partial}{\partial p_{1x}} \left(\tau \frac{\partial f_{01}}{\partial \epsilon_1} \right) \right].$$

Снова переходим к производной по энергии

$$\frac{\partial}{\partial p_{1x}} \left(\tau \frac{\partial f_{01}}{\partial \epsilon_1} \right) = \frac{\partial}{\partial \epsilon_1} \left(\tau \frac{\partial f_{01}}{\partial \epsilon_1} \right) \frac{\partial \epsilon_1}{\partial p_{1x}} = \frac{\partial}{\partial \epsilon_1} \left(\tau \frac{\partial f_{01}}{\partial \epsilon_1} \right) \frac{p_{1x}}{m_1}$$

и получаем, наконец, для левой части следующее выражение:

$$J = \frac{e^2 E^2}{m_1} \left[\tau \frac{\partial f_{01}}{\partial \epsilon_1} + \frac{p_{1x}^2}{m_1} \frac{\partial}{\partial \epsilon_1} \left(\tau \frac{\partial f_{01}}{\partial \epsilon_1} \right) \right].$$

Усреднение его по углам при учете того, что $\langle p_{1x}^2 \rangle / (2m_1) = \epsilon_1 / 3$, дает

$$J = \frac{e^2 E^2}{m_1} \left[\tau \frac{\partial f_{01}}{\partial \epsilon_1} + \frac{2}{3} \epsilon_1 \frac{\partial}{\partial \epsilon_1} \left(\tau \frac{\partial f_{01}}{\partial \epsilon_1} \right) \right] = \frac{e^2 E^2}{m_1 \sqrt{\epsilon_1}} \frac{2}{3} \frac{\partial}{\partial \epsilon_1} \left(\epsilon_1^{3/2} \tau \frac{\partial f_{01}}{\partial \epsilon_1} \right).$$

Следовательно, левая часть, проинтегрированная по шаровому слою в пространстве импульсов, приводит к

$$\frac{e^2 E^2}{m_1 \sqrt{\epsilon_1}} \frac{2}{3} \frac{\partial}{\partial \epsilon_1} \left(\epsilon_1^{3/2} \tau \frac{\partial f_{01}}{\partial \epsilon_1} \right) g(\epsilon_1) d\epsilon_1.$$

Таким образом, уравнение для изотропной части функции распределения принимает следующий вид:

$$\begin{aligned} & \frac{e^2 E^2}{m_1 \sqrt{\varepsilon_1}} \frac{2}{3} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_1} \left(\varepsilon_1^{3/2} \tau \frac{\partial f_{01}}{\partial \varepsilon_1} \right) g(\varepsilon_1) d\varepsilon_1 = \\ & = \int (f_{01} f_2 - f'_{01} f'_2) |v_1 - v_2| ds_0 d\Omega_2 g(\varepsilon_1) d\varepsilon_1. \end{aligned} \quad (80.8)$$

Правая часть этого уравнения определяет число электронов, убывающих из шарового слоя $d\varepsilon_1$ вследствие столкновений с молекулами, т. е. эффект передачи энергии от электронов молекулам. Левая часть зависит от поля и показывает, что под действием поля неизотропная часть функции распределения, которая сама пропорциональна электрическому полю, слегка изменяется и дает при этом добавок к изотропной части, т. е. описывает эффект разогрева электронного газа. Дальнейшие преобразования имеют своей целью представить правую часть этого интегрального уравнения в более простой форме. Оказывается, что, используя условие малости передаваемой электронами при соударении с молекулами энергии, удастся привести это уравнение к относительно простому дифференциальному уравнению.

Чтобы сократить вычисления, целесообразно проинтегрировать обе части (80.8) от $\varepsilon_1 = 0$ до ε_1 , имея, таким образом, дело не с изменением числа частиц, энергия которых заключена в интервале $d\varepsilon_1$, а с изменением числа частиц, обладающих энергией, меньшей ε_1 . Левая часть, определяющая изменение, обусловленное подогревом в электрическом поле, оказывается равной

$$\begin{aligned} & \int_0^{\varepsilon_1} \frac{e^2 E^2}{m_1 \sqrt{\varepsilon_1}} \frac{2}{3} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_1} \left(\varepsilon_1^{3/2} \tau \frac{\partial f_{01}}{\partial \varepsilon_1} \right) g(\varepsilon_1) d\varepsilon_1 = \\ & = 4 \sqrt{2} \pi m_1^{1/2} \frac{2}{3} \varepsilon_1^{3/2} \tau \frac{\partial f_{01}}{\partial \varepsilon_1} e^2 E^2, \end{aligned} \quad (80.9)$$

где использовано представление $g(\varepsilon_1) d\varepsilon_1$ по (80.7). Правая часть, учитывающая изменение вследствие столкновений, записывается следующим образом:

$$\begin{aligned} & \int_0^{\varepsilon_1} \int (f_{01} f_2 - f'_{01} f'_2) |v_1 - v_2| ds_0 d\Omega_2 g(\varepsilon_1) d\varepsilon_1 = \\ & = \int_0^{\varepsilon_1} \int f_{01} f_2 |v_1 - v_2| ds_0 d\Omega_2 g(\varepsilon_1) d\varepsilon_1 - \int_0^{\varepsilon_1} \int f'_{01} f'_2 |v_1 - v_2| ds_0 d\Omega_2 g(\varepsilon_1) d\varepsilon_1. \end{aligned} \quad (80.10)$$

Пусть прямой переход состоит в том, что частицы с импульсами p_1 и p_2 после столкновения получают импульсы p'_1 и p'_2 и при этом первоначальная энергия электрона ε_1 изменяется и становится равной $\varepsilon_1 - \delta\varepsilon_1$. Если во втором интеграле в правой части (80.10) перейти к штрихованным переменным, т. е. импульсам после удара, то он примет следующую форму:

$$\int_0^{\varepsilon_1} \int f'_{01} f'_2 |v_1 - v_2| ds_0 d\Omega_2 g(\varepsilon_1) d\varepsilon_1 = \int_0^{\varepsilon_1 - \delta\varepsilon_1} f'_{01} f'_2 |v'_1 - v'_2| ds'_0 d\Omega'_2 g(\varepsilon'_1) d\varepsilon'_1,$$

где $(\varepsilon_1 - \delta\varepsilon_1)$ — энергия электрона после удара, соответствующая тому значению, которое она получает при новых значениях переменных. Последнее выражение отличается от первого члена в правой части (80.10) лишь обозначением переменных интегрирования и значением верхнего предела. Обозначение пере-

менных интегрирования несущественно и не меняет значения самого интеграла. В связи с этим можно написать

$$\int_0^{\epsilon_1} \left(\frac{\partial f_{01}}{\partial t} \right)_{c_1} g(\epsilon) d\epsilon = \int_0^{\epsilon_1} - \int_0^{\epsilon_1 - \delta\epsilon_1} = \int_{\epsilon_1 - \delta\epsilon_1}^{\epsilon_1} \int f_{01} f_2 |v_1 - v_2| d s_0 d \Omega_2 g(\epsilon_1) d\epsilon_1. \quad (80.11)$$

Для продолжения выкладок необходимо подробнее рассмотреть величину $\delta\epsilon_1$, характеризующую изменение энергии электрона в процессе удара:

$$\delta\epsilon_1 = \frac{m_1 v_1^2}{2} - \frac{m_1 v_1'^2}{2}. \quad (80.12)$$

С помощью соотношений (75.15) и (75.16) легко получить

$$v_1^2 = v_c^2 + \frac{m_2^2}{(m_1 + m_2)^2} v_o^2 + \frac{2m_2}{m_1 + m_2} v_c v_o,$$

$$v_1'^2 = v_c^2 + \frac{m_2^2}{(m_1 + m_2)^2} v_o'^2 + \frac{2m_2}{m_1 + m_2} v_c v_o',$$

так что после подстановки этих выражений в (80.12) находим

$$\delta\epsilon_1 = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} v_c (v_o - v_o').$$

Выразив скорость центра масс и относительные скорости через абсолютные, придем к следующему удобному для дальнейшего анализа выражению:

$$\begin{aligned} \delta\epsilon_1 &= \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \frac{m_1 v_1 + m_2 v_2}{m_1 + m_2} \frac{m_1 + m_2}{m_2} (v_1 - v_c - v_1' + v_c) = \\ &= \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} v_2 (v_1 - v_1') + \frac{m_1^2}{m_1 + m_2} v_1 (v_1 - v_1'). \end{aligned} \quad (80.13)$$

Скорость молекулы v_2 в $\sqrt{m_1/m_2}$ раз меньше, чем скорость электрона v_1 , поэтому первый член имеет порядок

$$\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} v_2 (v_1 - v_1') \approx m_1 v_2 v_1 \approx m_1 \sqrt{\frac{m_1}{m_2}} v_1^2,$$

т. е. в $\sqrt{m_2/m_1}$ раз больше, чем второй, имеющий порядок $(m_1/m_2) m_1 v_1^2$. Однако при оценке величины первого члена необходимо учитывать, что направление скорости v_2 относительно v_1 может быть любым. Хотя и имеется некоторое влияние скорости молекулы на направление скорости электрона после удара v_1' , но это влияние мало; в основном направление скорости после удара зависит от прицельного расстояния и остается почти таким же, как и при рассеянии на неподвижной молекуле. При произвольности направления v_2 это означает, что после усреднения первый член обращается в ноль. Среднее значение $\delta\epsilon_1$ определяется, таким образом, вторым членом и может быть представлено следующим выражением:

$$\begin{aligned} \delta\epsilon_1 &= \frac{m_1^2}{m_1 + m_2} v_1 (v_1 - v_1') \approx \frac{m_1^2}{m_2} (v_1^2 - v_1 v_1') \approx \\ &\approx \frac{m_1^2 v_1^2}{m_2} (1 - \cos \theta) = 2 \frac{m_1}{m_2} \epsilon_1 (1 - \cos \theta), \end{aligned} \quad (80.14)$$

где ϵ_1 — энергия электрона до столкновения, а θ — угол, близкий к углу рассеяния, поскольку скорости v_1 и v_1' близки к v_0 и v_0' .

Рассмотрим теперь квадрат $\delta\epsilon_1$:

$$\delta\epsilon_1^2 = \left(\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \right)^2 [v_2(v_1 - v_1')]^2 + \\ + 2 \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} v_2(v_1 - v_1') \frac{2m_1}{m_2} \epsilon_1 (1 - \cos \theta) + 4 \frac{m_1^2}{m_2^2} \epsilon_1^2 (1 - \cos \theta)^2. \quad (80.15)$$

Средний член в силу произвольности направлений v_2 при усреднении дает ноль, и его можно не учитывать. Последний член в m_1/m_2 раз меньше (80.14), так как равен квадрату этой малой величины. Первый член оказывается того же порядка по m_1/m_2 , что и (80.14). Действительно,

$$\left(\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \right)^2 [v_2(v_1 - v_1')]^2 \simeq m_1^2 v_{2\xi}^2 (v_1 - v_1')^2,$$

где $v_{2\xi}$ — проекция v на направление $v_1 - v_1'$. Среднее значение квадрата проекции скорости молекулы в соответствии с распределением Максвелла есть

$$\langle v_{2\xi}^2 \rangle = kT/m_2.$$

Далее,

$$(v_1 - v_1')^2 = v_1^2 + v_1'^2 - 2v_1 v_1' = 2v_1^2 - 2v_1 v_1' = 2v_1^2 (1 - \cos \theta).$$

Поэтому среднее значение первого члена в (80.15) равно

$$\frac{m_1^2}{m_2} kT 2v_1^2 (1 - \cos \theta) = 4 \frac{m_1}{m_2} kT \epsilon_1 (1 - \cos \theta),$$

т. е. того же порядка по малой величине m_1/m_2 , что и (80.14). Таким образом,

$$\langle \delta\epsilon_1^2 \rangle = 4 \frac{m_1}{m_2} kT \epsilon_1 (1 - \cos \theta) \quad (80.16)$$

и, следовательно, средние по направлениям скоростей молекул значения $\delta\epsilon_1$ и $\delta\epsilon_1^2$ — величины одного порядка по параметру m_1/m_2 . Это оказывается очень важным для дальнейших приближенных вычислений, так как показывает необходимость одновременного учета членов $\delta\epsilon_1$ и $\delta\epsilon_1^2$.

Вернемся теперь к уравнению (80.8). Из (80.13) видно, что $\delta\epsilon_1$ зависит от v_1 и от угла рассеяния, так как им определяется скорость v_1' . В связи с этим целесообразно сначала выполнить интегрирование по ϵ_1 , а затем уже по остальным переменным:

$$\int_0^{\epsilon_1} \left(\frac{\partial f_{10}}{\partial t} \right)_{\text{ст}} g(\epsilon_1') d\epsilon_1' = \int f_2 d\Omega_2 \int_{\epsilon_1 - \delta\epsilon_1}^{\epsilon_1} d\epsilon_1 s_0 f_{10}(\epsilon_1') |v_1 - v_2| g(\epsilon_1') d\epsilon_1'. \quad (80.17)$$

Интеграл

$$\int_{\epsilon_1 - \delta\epsilon_1}^{\epsilon_1} d\epsilon_1 s_0 f_{10}(\epsilon_1') |v_1 - v_2| g(\epsilon_1') d\epsilon_1' \quad (80.18)$$

можно вычислить приближенно, используя то обстоятельство, что интервал интегрирования $\delta\epsilon_1$ мал по сравнению со средней энергией электрона ϵ_1 (в m_1/m_2 раз меньше). Пренебрежем также v_2 в $|v_1 - v_2|$. Функцию распределения электронов

$f_{10}(\epsilon_1')$ следует разложить в ряд по отклонению энергии от ϵ_1 и ограничиться двумя членами:

$$f_{10}(\epsilon_1') = f_{10}(\epsilon_1) + (\epsilon_1' - \epsilon_1) \frac{\partial f_{10}}{\partial \epsilon_1}. \quad (80.19)$$

Действительно, следующие члены разложения после интегрирования по ϵ_1' дадут величины порядка $\delta\epsilon_1^3$ и выше, которыми можно пренебречь по сравнению с членами, пропорциональными $\delta\epsilon_1$ и $\delta\epsilon_1^2$.

Итак, подставляя (80.19) в (80.18), получим

$$\begin{aligned} \int_{\epsilon_1 - \delta\epsilon_1}^{\epsilon_1} ds_0 f_{10}(\epsilon_1) v_1 g(\epsilon_1') d\epsilon_1' + \int_{\epsilon_1 - \delta\epsilon_1}^{\epsilon_1} ds_0 \frac{\partial f_{10}}{\partial \epsilon_1} (\epsilon_1' - \epsilon_1) v_1 g(\epsilon_1') d\epsilon_1' = \\ = d s_0 f_{10}(\epsilon_1) v_1 g(\epsilon_1) \delta\epsilon_1 - d s_0 \frac{\partial f_{10}}{\partial \epsilon_1} v_1 g(\epsilon_1) \frac{\delta\epsilon_1^2}{2}, \end{aligned}$$

где берется некоторое среднее для интервала $\delta\epsilon_1$ значение величины $ds_0 v_1 g(\epsilon_1')$. Поскольку интервал интегрирования $\delta\epsilon_1$ мал по сравнению со средней энергией, то это применение теоремы о среднем при преобразовании интеграла мало сказывается на окончательном результате. Теперь исходный интеграл (80.11) принимает следующий вид:

$$\begin{aligned} \int_0^{\epsilon_1} \left(\frac{\partial f_{10}}{\partial t} \right)_{cr} g(\epsilon_1') d\epsilon_1' = f_{10}(\epsilon_1) g(\epsilon_1) v_1 \int \delta\epsilon_1 ds_0 f_2 d\Omega_2 - \\ - \frac{\partial f_{10}}{\partial \epsilon_1} \frac{1}{2} g(\epsilon_1) v_1 \int \delta\epsilon_1^2 ds_0 f_2 d\Omega_2. \end{aligned} \quad (80.20)$$

Интегрирование по $d\Omega_2$ соответствует усреднению по всем направлениям $\mathbf{v}_2$ и вычислению средних значений функции от v_2 , умножаемых, кроме того, на число молекул. Таким образом,

$$\int \delta\epsilon_1 ds_0 f_2 d\Omega_2 = 2 \frac{m_1}{m_2} n_2 \epsilon_1 \int (1 - \cos \theta) ds_0 = \frac{2m_1}{m_2} n_2 \langle s_0 \rangle \epsilon_1$$

и

$$\int \delta\epsilon_1^2 ds_0 f_2 d\Omega_2 = 4 \frac{m_1}{m_2} kT \epsilon_1 \int (1 - \cos \theta) ds_0 = \frac{4m_1}{m_2} n_2 \langle s_0 \rangle kT \epsilon_1.$$

Здесь были использованы равенства (80.14) и (80.16), а также определение эффективного сечения рассеяния (75.14). $\langle s_0 \rangle$ означает сечение рассеяния среднее для интервала $\delta\epsilon_1$. Оно практически не отличается от s_0 . Этим завершается вычисление интеграла (80.17).

Приравняв вычисленный интеграл выражению (80.9), получаем уравнение для функции f_{10} :

$$\begin{aligned} 4 \sqrt{2} \pi m_1^{1/2} \frac{2}{3} \epsilon_1^{3/2} \tau \frac{\partial f_{10}}{\partial \epsilon_1} e^2 E^2 = \\ = 4 \sqrt{2} \pi m_1^{3/2} \epsilon_1^{1/2} n_2 \langle s_0 \rangle v_1 \epsilon_1 \frac{2m_1}{m_2} \left(f_{10} - kT \frac{\partial f_{10}}{\partial \epsilon_1} \right). \end{aligned}$$

После сокращения на общие множители и учета того, что $n_2 \langle s_0 \rangle v_1 = 1/\tau$, получается дифференциальное уравнение

$$f_{10} = \left(kT + \frac{m_2}{3m_1^2} \tau e^2 E^2 \right) \frac{\partial f_{10}}{\partial \epsilon_1}, \quad (80.21)$$

которое просто решается методом разделения переменных. Прямой подстановкой легко убедиться, что искомая функция распределения имеет вид

$$f_{10} = C e^{-\int_0^{\varepsilon_1} \frac{d\varepsilon'_1}{kT + (m_2/m_1^2)/(\tau^2 e^2 E^2/3)}} \quad (80.22)$$

Постоянная C , как всегда, определяется условием нормировки

$$\int_0^\infty f_{10} g(\varepsilon_1) d\varepsilon_1 = n_1,$$

где n_1 — концентрация электронов.

Таким образом, при учете разогрева электронов постоянным электрическим полем функция распределения электронов по скоростям имеет вид

$$f_1 = f_{10} + \Delta f_1,$$

где f_{10} — так называемая изотропная часть функции распределения, определяемая выражением (80.22), а Δf_1 — поправка к ней, которая может быть взята в форме (80.4), причем в качестве f_{10} подставляется изотропная функция (80.22).

Если

$$\frac{m_2}{m_1^2} \frac{\tau^2 e^2 E^2}{3} = \frac{m_2}{m_1} \frac{\lambda^2 e^2 E^2}{6\varepsilon_1} \ll kT, \quad (80.23)$$

то из (80.22) получается функция распределения Максвелла

$$f_{10} = C e^{-\int_0^{\varepsilon} d\varepsilon/(kT)} = C e^{-\varepsilon/(kT)}$$

Поскольку в этом случае средняя энергия электронов равна $3/2 kT$, то из (80.23) следует, что разогрев электронного газа начинается при электрических полях, удовлетворяющих условию

$$\frac{m_2}{m_1} \frac{\lambda^2 e^2 E^2}{9kT} \simeq kT$$

или

$$\lambda e E \sqrt{\frac{m_2}{m_1}} \approx 3kT. \quad (80.24)$$

В газах, где длина свободного пробега может быть большой, а из-за относительно малой проводимости напряженность электрического поля тоже велика, условие разогрева довольно легко выполняется. В металлах проводимость очень высока и достичь напряженности электрического поля, при которой средняя энергия электронов заметно зависит от поля, практически невозможно. В полупроводниках при надлежащих условиях случай разогрева электронов возможен.

Если электрическое поле очень сильное, так что выполняется неравенство, обратное по отношению к (80.23), то, пренебрегая членом kT , можно получить

$$f_{10} = C e^{-\int_0^{\epsilon} \frac{d\epsilon_1}{(m_2/m_1)(\lambda^2 e^2 E^2 / 6\epsilon_1)}}.$$

Вид функции распределения зависит от характера зависимости длины свободного пробега от энергии. Так, например, при рассеянии на нейтральных молекулах, когда можно считать, что длина свободного пробега не зависит от энергии, получается так называемое распределение Дрювэстейна

$$f_{10} = C e^{-3\epsilon_1^2 / [(m_2/m_1)\lambda^2 e^2 E^2]},$$

сильно отличающееся от максвелловского. Другой пример приведен в задачах к настоящей главе.

На этом мы закончим изложение вопроса о неравновесных функциях распределения, хотя рассмотренный пример далеко не исчерпывает всех тех случаев, с которыми приходится сталкиваться на практике. Поведение электронов в высокочастотном электрическом поле, влияние магнитного поля, учет неупругих ударов — вот примеры задач, которые разрабатывались в течение ряда лет и продолжают разрабатываться в настоящее время. Их рассмотрение, однако, выходит за рамки настоящей книги.

Задачи к главе 13

1. Показать, что из принципа детального равновесия и формы члена столкновений (76.11), учитывающего принцип Паули, вытекает распределение Ферми — Дирака.

Решение. Из принципа детального равновесия вытекает, что в равновесии подынтегральное выражение в (76.11) должно быть равно нулю. Отсюда

$$f_1 [1 - (2\pi\hbar)^3 f'_1] f_2 = f'_1 [1 - (2\pi\hbar)^3 f_1] f'_2$$

или

$$\frac{f_1}{1 - (2\pi\hbar)^3 f_1} f_2 = \frac{f'_1}{1 - (2\pi\hbar)^3 f'_1} f'_2.$$

Здесь f_2 — функция распределения Максвелла, т. е.

$$f_2 = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} e^{(\mu - \epsilon_2)/(kT)}.$$

Если

$$\frac{(2\pi\hbar)^3 f_1}{1 - (2\pi\hbar)^3 f_1} = e^{(\mu - \epsilon_1)/(kT)},$$

где ϵ_1 — энергия электрона до столкновения, то детальное равновесие выполняется при условии, что

$$\epsilon_1 + \epsilon_2 = \epsilon'_1 + \epsilon'_2.$$

Находя f_1 из предыдущего уравнения, получим

$$f_1 = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \frac{1}{e^{(\epsilon_1 - \mu)/(kT)} + 1},$$

т. е. то, что требовалось показать.

2. При какой зависимости времени релаксации от энергии неравновесная функция распределения f_{10} остается максвелловской? Какова эффективная температура этого распределения?

Решение. Из (80.22) видно, что при $\tau = \text{const}$ получается максвелловское распределение с эффективной температурой

$$T_{\text{эфф}} = T + m_2 \tau^2 e^2 E^2 / (3m_1^2 k).$$

ГЛАВА 14

ФЛУКТУАЦИИ

§ 81. Значение флуктуаций

Рассматриваемые в статистической физике характеристики, такие, например, как внутренняя энергия или давление, получаются в результате усреднения соответствующих механических величин, относящихся к изучаемой системе частиц. Поскольку число частиц в системе обычно очень велико, то измеряемые на опыте значения близки к их математическим ожиданиям (средним значениям). Все же в некоторых случаях становятся существенными беспорядочные отклонения от средних значений, которые носят название флуктуаций. Величину флуктуаций принято характеризовать дисперсией, т. е. средним значением квадрата отклонения случайной величины от своего математического ожидания. Так, например, если рассматривается энергия системы частиц, то ее флуктуация характеризуется величиной

$$\langle \Delta \mathcal{E}^2 \rangle = \langle (\mathcal{E} - U)^2 \rangle,$$

где U — внутренняя энергия, т. е. математическое ожидание энергии системы. Выше уже приводились примеры флуктуаций. Так, в § 13 исследовались случайные отклонения числа частиц в объеме от их среднего значения, а в § 34 — случайные колебания указателя пружинных весов, а также напряжения на конденсаторе, включенном в колебательный контур.

Обычно, и это отмечалось в § 13 и 34, флуктуации малы, так что с ними можно не считаться, однако имеется очень важная для физики и техники область, в которой они играют определяющую роль. Речь идет о точных измерениях и технике связи. Повышение чувствительности измерительных приборов и приемных устройств привело к тому, что в целом ряде случаев реализуются предельные возможности, которые определяются флуктуациями. Поясним сказанное конкретным примером.

Для измерения мощности излучения в видимой и инфракрасной областях спектра иногда применяют так называемые тепловые приемники излучения. Принцип их действия состоит в том, что подлежащее измерению излучение направляется на небольшую зачерненную площадку, на которой оно поглощается, вызывая ее нагрев. Повышение температуры, пропорциональное величине падающей мощности, измеряется с помощью подсоединенной к площадке чувствительной термопары или каким-либо другим способом. Предельная чувствительность таких приемников определяется флуктуациями выходного напряжения прибора, так как принимаемый сигнал, величина которого меньше, чем величина флуктуаций, не может быть обнаружен на фоне беспорядочных всплесков выходного напряжения.

Можно указать различные причины, вызывающие флуктуации напряжения, или, как говорят иначе, шум. Прежде всего, если для измерения перегрева используется термопара, то она обладает определенным сопротивлением и в электрической цепи термопары с измерительным прибором возникает случайный сигнал, обусловленный тепловым движением электронов и флуктуацией их числа. Этот тип шума рассмотрен в § 85. Кроме электрического шума следует учитывать, что приемная площадка, которая для повышения чувствительности делается очень маленькой и легкой, непрерывно обменивается энергией с окружающей ее средой. Это приводит к случайным колебаниям температуры площадки, которые термопара превращает в случайный электрический сигнал. Флуктуации температуры наряду с флуктуациями целого ряда других термодинамических величин рассмотрены в § 83, 84. Наконец следует принять во внимание, что на приемную площадку попадает регистрируемое излучение вместе с фоном, обусловленным излучением находящихся в поле видимости приемника излучающих предметов. Фон дает излучение, мощность которого непрерывно флуктуирует, и этим вносит свой вклад в шумовое напряжение.

Флуктуации можно условно разделить на такие, которые имеют место в равновесных системах, и другие, которые проявляются при отклонениях системы от равновесия. Как правило, основную роль играют первые, поскольку отклонения от равновесия, с которыми обычно приходится иметь дело, малы. При изучении флуктуаций в равновесных системах можно использовать распределение Гиббса, и это позволяет дать полную теорию явления. Примером флуктуаций, проявляющихся в неравновесной системе, могут служить дробовые шумы, возникающие при прохождении электрического тока. Они рассмотрены в § 85.

§ 82. Флуктуации числа частиц и объема

Применим распределение Гиббса к вычислению флуктуации числа частиц, находящихся в определенном объеме. При этом получится общее соотношение, из которого, в частности для классического идеального газа, следует результат, приведенный в § 13, но

которое зато справедливо и для других систем (таких, например, как газ Бозе или газ Ферми).

В § 54 дифференцированием условия нормировки для большого канонического распределения Гиббса по μ было получено условие (54.10), определяющее среднее число частиц в системе. Это условие может быть записано в виде

$$\sum_{\nu_N} \left(\frac{\partial \Omega^*}{\partial \mu} + N \right) e^{(\Omega^* - \mathcal{G}_{\nu_N} + \mu N)/(kT)} = 0. \quad (82.1)$$

Для того чтобы получить математическое ожидание квадрата числа частиц, продифференцируем его по тому же параметру еще раз. При этом получится

$$\sum_{\nu_N} \left[\frac{\partial^2 \Omega^*}{\partial \mu^2} + \frac{1}{kT} \left(\frac{\partial \Omega^*}{\partial \mu} + N \right)^2 \right] e^{(\Omega^* - \mathcal{G}_{\nu_N} + \mu N)/(kT)} = 0. \quad (82.2)$$

Раскрывая внутренние скобки, найдем

$$\sum_{\nu_N} \left[\frac{\partial^2 \Omega^*}{\partial \mu^2} + \frac{1}{kT} \left(\frac{\partial \Omega^*}{\partial \mu} \right)^2 + \frac{2}{kT} \frac{\partial \Omega^*}{\partial \mu} N + \frac{1}{kT} N^2 \right] e^{(\Omega^* - \mathcal{G}_{\nu_N} + \mu N)/(kT)} = 0$$

или

$$\begin{aligned} & \frac{\partial^2 \Omega^*}{\partial \mu^2} \sum_{\nu_N} e^{(\Omega^* - \mathcal{G}_{\nu_N} + \mu N)/(kT)} + \frac{1}{kT} \left(\frac{\partial \Omega^*}{\partial \mu} \right)^2 \sum_{\nu_N} e^{(\Omega^* - \mathcal{G}_{\nu_N} + \mu N)/(kT)} + \\ & + \frac{2}{kT} \frac{\partial \Omega^*}{\partial \mu} \sum_{\nu_N} N e^{(\Omega^* - \mathcal{G}_{\nu_N} + \mu N)/(kT)} + \frac{1}{kT} \sum_{\nu_N} N^2 e^{(\Omega^* - \mathcal{G}_{\nu_N} + \mu N)/(kT)} = 0. \end{aligned}$$

Использование условия нормировки и определения средних

$$\begin{aligned} \sum_{\nu_N} e^{(\Omega^* - \mathcal{G}_{\nu_N} + \mu N)/(kT)} &= 1, \\ \sum_{\nu_N} N e^{(\Omega^* - \mathcal{G}_{\nu_N} + \mu N)/(kT)} &= \langle N \rangle, \\ \sum_{\nu_N} N^2 e^{(\Omega^* - \mathcal{G}_{\nu_N} + \mu N)/(kT)} &= \langle N^2 \rangle \end{aligned}$$

позволяет приведенное соотношение переписать в виде

$$\frac{\partial^2 \Omega^*}{\partial \mu^2} + \frac{1}{kT} \left(\frac{\partial \Omega^*}{\partial \mu} \right)^2 + \frac{2}{kT} \frac{\partial \Omega^*}{\partial \mu} \langle N \rangle + \frac{1}{kT} \langle N^2 \rangle = 0.$$

Поскольку

$$\frac{\partial \Omega^*}{\partial \mu} = - \langle N \rangle, \quad (82.3)$$

то полученный результат сводится к

$$\frac{\partial^2 \Omega^*}{\partial \mu^2} + \frac{1}{kT} \left[\langle N \rangle^2 - 2 \langle N \rangle^2 + \langle N^2 \rangle \right] = 0$$

или после приведения подобных членов и умножения на kT

$$kT \frac{\partial^2 \Omega^*}{\partial \mu^2} + (\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2) = 0.$$

Так как дисперсия по определению равна $\langle \Delta N^2 \rangle = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2$, то

$$\langle \Delta N^2 \rangle = -kT \frac{\partial^2 \Omega^*}{\partial \mu^2} \quad (82.4)$$

или, если принять во внимание (82.3),

$$\langle \Delta N^2 \rangle = kT \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu}. \quad (82.5)$$

Таким образом, из распределения Гиббса для величины флуктуаций среднего числа частиц получаются формулы (82.4) и (82.5). Подставляя в (82.4) то или иное выражение для омега-потенциала, можно находить дисперсию числа частиц в системе.

Для классического идеального газа по (62.8) и (62.10) имеем

$$\Omega^* = -\frac{4\pi (kT)^{5/2}}{(2\pi\hbar)^3} (2m_0)^{3/2} V e^{\mu/(kT)},$$

т. е.

$$\langle N \rangle = -\frac{\partial \Omega^*}{\partial \mu} = \frac{4\pi (kT)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} (2m_0)^{3/2} V e^{\mu/(kT)}$$

и

$$\langle \Delta N^2 \rangle = kT \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} = \langle N \rangle. \quad (82.6)$$

Этот результат более прямым способом был получен в § 13. Из (82.6) видно, что относительная величина флуктуации, т. е. отношение корня квадратного из дисперсии к среднему числу частиц, равна

$$\frac{\sqrt{\langle \Delta N^2 \rangle}}{\langle N \rangle} = \frac{1}{\sqrt{\langle N \rangle}}.$$

Поскольку число частиц, с которыми приходится иметь дело в реальных системах, необычайно велико, то, как правило, флуктуации оказываются незаметными и вполне достаточно знать лишь среднее число частиц. Однако при очень точных измерениях в малых системах флуктуации обнаруживают себя и ограничивают в какой-то мере точность измерений.

Рассмотрим теперь Бозе-газ и определим дисперсию числа частиц, находящихся в данном состоянии i . По (56.5),

$$\Omega_i^* = kT \ln(1 - e^{(\mu - \epsilon_i)/(kT)}). \quad (82.7)$$

Далее имеем

$$\langle n_i \rangle = - \frac{\partial \Omega_i^*}{\partial \mu} = \frac{1}{e^{(\epsilon_i - \mu)/(kT)} - 1}, \quad (82.8)$$

(распределение Бозе — Эйнштейна). Из общей формулы (82.5) для флуктуации получается

$$\langle \Delta n_i^2 \rangle = kT \frac{\partial \langle n_i \rangle}{\partial T} = \frac{e^{(\epsilon_i - \mu)/(kT)}}{(e^{(\epsilon_i - \mu)/(kT)} - 1)^2}.$$

Последнее равенство удобно преобразовать следующим образом:

$$\begin{aligned} \langle \Delta n_i^2 \rangle &= \frac{e^{(\epsilon_i - \mu)/(kT)} - 1 + 1}{(e^{(\epsilon_i - \mu)/(kT)} - 1)^2} = \frac{1}{e^{(\epsilon_i - \mu)/(kT)} - 1} + \frac{1}{(e^{(\epsilon_i - \mu)/(kT)} - 1)^2} = \\ &= \langle n_i \rangle + \langle n_i \rangle^2, \end{aligned} \quad (82.9)$$

где использовано выражение (82.8). Эта формула отлична от классической, но при больших отрицательных μ , когда среднее число частиц в данном состоянии $\langle n_i \rangle$ очень мало, можно пренебречь $\langle n_i \rangle^2$ по сравнению с $\langle n_i \rangle$ и тогда получается классический результат.

Дисперсию полного числа частиц в системе можно получить совершенно аналогичным образом, исходя из выражения (56.6) для омега-потенциала

$$\Omega^* = kT \sum_i \ln(1 + e^{(\mu - \epsilon_i)/(kT)}). \quad (82.10)$$

Поскольку вся разница между (82.7) и (82.10) состоит в том, что в последнем случае проводится суммирование по всем состояниям i , то естественно, что конечный результат имеет вид

$$\langle \Delta N^2 \rangle = \sum_i \langle n_i \rangle (1 + \langle n_i \rangle). \quad (82.11)$$

Таким образом, дисперсия общего числа частиц Бозе равна сумме дисперсий числа частиц в каждом состоянии i . Это указывает на независимость числа частиц в различных состояниях.

После перехода от суммы к интегралу последнее выражение представляется в виде

$$\langle \Delta N^2 \rangle = \int \langle n_i \rangle (1 + \langle n_i \rangle) g_\epsilon d\epsilon = \int \frac{e^{(\epsilon - \mu)/(kT)}}{(e^{(\epsilon - \mu)/(kT)} - 1)^2} g_\epsilon d\epsilon,$$

где было вновь использовано уравнение (82.9).

Для фотонов, полагая $\mu=0$, $\varepsilon=\hbar\omega$, используя (57.5) и учитывая две возможные поляризации, можем написать

$$\langle \Delta N^2 \rangle = 2 \int \frac{e^{\hbar\omega/(kT)}}{(e^{\hbar\omega/(kT)} - 1)^2} \frac{4\pi\omega^2 d\omega}{(2\pi c)^3} V.$$

Если регистрируются все частоты, то нижний предел интегрирования равен нулю, а верхний — бесконечности, и тогда

$$\langle \Delta N^2 \rangle = \frac{8\pi (kT)^3}{(2\pi c)^3 \hbar^3} V \int_0^\infty \frac{e^x x^2 dx}{(e^x - 1)^2},$$

где введена безразмерная переменная интегрирования $x = \hbar\omega/(kT)$. Так как *)

$$\int_0^\infty \frac{e^x x^2 dx}{(e^x - 1)^2} = \frac{\pi^2}{3},$$

то окончательно получается

$$\langle \Delta N^2 \rangle = \frac{1}{3} \left(\frac{kT}{\hbar c} \right)^3 V.$$

Аналогичным образом можно вычислить дисперсию для частиц Ферми. Используя выражения (61.2) и (61.3)

$$\Omega_i^* = -kT \ln(1 + e^{(\mu - \varepsilon_i)/(kT)}); \quad \Omega^* = \sum_i \Omega_i^*,$$

придем к следующим соотношениям:

$$\begin{aligned} \langle \Delta n_i^2 \rangle &= \langle n_i \rangle (1 - \langle n_i \rangle), \\ \langle \Delta N^2 \rangle &= \sum_i \langle n_i \rangle (1 - \langle n_i \rangle). \end{aligned} \quad (82.12)$$

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \frac{x^2 e^x dx}{(e^x - 1)^2} &= \int_0^\infty \frac{e^{-x} x^2 dx}{(1 - e^{-x})^2} = \int_0^\infty x^2 e^{-x} (1 + 2e^{-x} + 3e^{-2x} + \dots) dx = \\ &= \sum_{n=1}^\infty \int_0^\infty n x^2 e^{-nx} dx = 2 \sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n^2} = 2 \frac{\pi^2}{6} = \frac{\pi^2}{3}. \end{aligned}$$

Значение суммы $\sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n^2} = \frac{\pi^2}{6}$ приведено, например, в [12], с. 226.

Последнее равенство после перехода к интегралу представляется в виде

$$\langle \Delta N^2 \rangle = \int_0^\infty \frac{e^{(\varepsilon - \mu)/(kT)}}{(e^{(\varepsilon - \mu)/(kT)} - 1)^2} g_\varepsilon d\varepsilon.$$

Флуктуации числа частиц в заданном объеме тесно связаны с вопросом о флуктуациях объема при заданном числе частиц. Действительно, рассмотрим для конкретности газ в сосуде (рис.

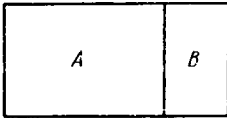


Рис. 14.1

14.1), который представляет собой систему с заданным числом частиц. Предположим, что произошла флуктуация, в результате которой весь газ собрался в части сосуда A , так что в части B молекул не осталось.

Это же событие можно трактовать иначе. Пусть мы рассматриваем систему, представляющую собой газ в части сосуда A , тогда флуктуация состоит в том, что число частиц в A увеличилось на ΔN . Очевидно, что при не слишком малых флуктуациях, когда часть B содержит много частиц,

$$\Delta N = \frac{\Delta V}{V} N, \quad (82.13)$$

где N — полное число частиц в сосуде, V — его объем, ΔV — объем части B . Возводя предыдущее равенство в квадрат и усредняя, найдем

$$\langle \Delta V^2 \rangle = \langle \Delta N^2 \rangle \frac{1}{(N/V)^2},$$

где отношение N/V , равное также производной $\left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial V}\right)_T$, есть средняя плотность частиц. Если подставить $\langle \Delta N^2 \rangle$ из (82.5), то получится

$$\langle \Delta V^2 \rangle = kT \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \left/ \left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial V}\right)_T^2 \right. \quad (82.14)$$

Дальнейшие преобразования имеют своей целью представить эту формулу в более простом виде.

При постоянной температуре давление есть функция только μ , так как омега-потенциал пропорционален объему, а давление определяется производной $\frac{\partial \Omega^*}{\partial V}$. В связи с этим можно написать

$$\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} = \left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_T.$$

Поскольку справедливо следующее тождество:

$$\frac{\partial P}{\partial \mu} = \frac{\partial}{\partial \mu} \left(-\frac{\partial \Omega^*}{\partial V}\right) = -\frac{\partial^2 \Omega^*}{\partial \mu \partial V} = \frac{\partial}{\partial V} \left(-\frac{\partial \Omega^*}{\partial \mu}\right) = \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial V},$$

то (82.14) представляется в виде

$$\begin{aligned}\langle \Delta V^2 \rangle &= kT \left[\left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial P} \right)_{T,V} / \left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial V} \right)_{T,P} \right] = \\ &= kT \left[\left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial P} \right)_{T,V} / \left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial V} \right)_{T,P} \right].\end{aligned}$$

Для системы с постоянным числом частиц при постоянной температуре

$$d\langle N \rangle = \left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial V} \right)_P dV + \left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial P} \right)_V dP = 0$$

и поэтому

$$\left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial P} \right)_{V,T} / \left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial V} \right)_{P,T} = - \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{\langle N \rangle, T}.$$

Если подставить это выражение в формулу для $\langle \Delta V^2 \rangle$, то для флуктуации объема в системе с постоянным числом частиц при условии, что температура постоянна, получается

$$\langle \Delta V^2 \rangle = -kT \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{\langle N \rangle, T}. \quad (82.15)$$

Следует подчеркнуть, что выражение (82.15) относится к достаточно большим флуктуациям, по отношению к которым справедливо предположение (82.13). Флуктуирующая система тоже должна быть достаточно большой (содержать достаточно много частиц), чтобы к ней имело смысл применять термодинамические соотношения, используемые при переходе от (82.14) к (82.15).

§ 83. Флуктуации энергии и температуры

Рассмотрим флуктуации энергии в системе с фиксированным числом частиц, находящейся в определенном объеме V . По определению внутренней энергии и учитывая условие нормировки [см. (53.2) и (53.3)], можно написать

$$\sum_N e^{(\Omega^* - \mathcal{E}_N + \mu N)/(kT)} (\mathcal{E}_N - U) = 0. \quad (83.1)$$

Пусть число частиц в системе постоянно, т. е. $N = \langle N \rangle$, тогда удобно ввести свободную энергию [см. (54.17)]

$$F^* = \Omega^* + \mu \langle N \rangle.$$

Соотношение (83.1) принимает следующий вид:

$$\sum_v (\mathcal{E}_v - U) e^{(F^* - \mathcal{E}_v)/(kT)} = 0. \quad (83.2)$$

Для того чтобы найти среднее значение квадрата отклонения энергии от равновесного значения, т. е. $\langle (\mathcal{E}_v - U)^2 \rangle$, можно продифференцировать (83.2) по температуре. При этом получается

$$\sum_v (\mathcal{E}_v - U) \left[\frac{\partial F^*}{\partial T} \frac{1}{kT} - \frac{1}{kT^2} (F^* - \mathcal{E}_v) \right] e^{(F^* - \mathcal{E}_v)/(kT)} - \frac{\partial U}{\partial T} \sum_v e^{(F^* - \mathcal{E}_v)/(kT)} = 0. \quad (83.3)$$

Так как по (54.20)

$$\frac{\partial F^*}{\partial T} = \frac{\partial \Omega^*}{\partial T},$$

то из уравнения Гиббса — Гельмгольца (54.11) вытекает

$$T \frac{\partial F^*}{\partial T} - F^* = T \frac{\partial \Omega^*}{\partial T} - (\Omega^* + \mu \langle N \rangle) = -U$$

и, следовательно, (83.3) приводит к уравнению

$$\sum_v \frac{1}{kT^2} (\mathcal{E}_v - U)^2 e^{(F^* - \mathcal{E}_v)/(kT)} - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 0. \quad (83.4)$$

Поскольку

$$\langle \Delta \mathcal{E}_v^2 \rangle = \langle (\mathcal{E}_v - U)^2 \rangle = \sum_v (\mathcal{E}_v - U)^2 e^{(F^* - \mathcal{E}_v)/(kT)},$$

то дисперсия энергии определяется следующим простым соотношением:

$$\langle \Delta \mathcal{E}_v^2 \rangle = kT^2 \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V. \quad (83.5)$$

Так как

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = C_V,$$

где C_V — теплоемкость системы при постоянном объеме, то (83.5) можно также записать в виде

$$\langle \Delta \mathcal{E}_v^2 \rangle = kT^2 C_V. \quad (83.6)$$

Формулы (83.5) и (83.6) и есть те основные соотношения, которые определяют величину флуктуации энергии в системе с постоянным числом частиц, находящейся при постоянном объеме.

Если система находится при постоянном объеме, а число частиц в ней постоянно, то с макроскопической точки зрения изменение внутренней энергии связано с изменением температуры системы. В связи с этим из (83.6) можно определить величину флуктуаций температуры. Действительно,

$$\Delta U = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \Delta T = C_V \Delta T, \quad (83.7)$$

поэтому принимают

$$\langle \Delta \mathcal{E}_v \rangle = C_V^2 \langle \Delta T^2 \rangle.$$

Сравнение последнего выражения с (83.6) показывает, что

$$\langle \Delta T^2 \rangle = kT^2/C_V. \quad (83.8)$$

Остановимся на смысле последнего соотношения. В теории Гиббса температура выступает как постоянный параметр, характеризующий в конечном счете термостат, и поэтому говорить о флуктуациях температуры вроде бы не следует. Однако при измерении температуры в качестве термостата следует рассматривать ту часть тела, с которой контактирует измерительный прибор. Инерционность прибора, т. е. время, которое ему требуется, чтобы показания установились, определяет в то же время объем части тела, в которой за это время успевает установиться тепловое равновесие. Под теплоемкостью, входящей в (83.8), при условии, что теплоемкость самого термометра пренебрежимо мала, следует понимать как раз теплоемкость этой части. Если постоянная времени измерительного прибора такова, что тепловое равновесие успевает установиться во всем теле, то показания прибора характеризуют флуктуации температуры этого тела.

§ 84. Флуктуации других термодинамических величин

Полученные в предыдущих двух параграфах выражения для $\langle \Delta V^2 \rangle$ и $\langle \Delta T^2 \rangle$ позволяют рассматривать флуктуации всевозможных других термодинамических величин, происходящие в системах с постоянным числом частиц.

Предварительно отметим, что флуктуации объема и температуры в том смысле, в каком они были рассмотрены выше, статистически независимы. Это следует из того, что флуктуации объема рассматривались при постоянной температуре и по существу были обусловлены флуктуацией числа частиц, а флуктуации температуры рассматривались при постоянном объеме и при постоянном числе частиц, т. е. никак не были связаны с флуктуациями числа частиц. Если составить произведение $\Delta V \Delta T$ и усреднить его, то в силу независимости ΔV и ΔT усреднение можно производить независимо сначала по ΔV , а затем по ΔT . Таким образом,

$$\langle \Delta V \Delta T \rangle = \langle \Delta V \rangle \langle \Delta T \rangle.$$

Поскольку как среднее значение флуктуации объема, так и среднее значение флуктуации температуры равны нулю, то

$$\langle \Delta V \Delta T \rangle = 0. \quad (84.1)$$

Общий прием вычисления величины флуктуаций рассмотрим на примере флуктуации давления. Ограничиваясь, как и ранее, рассмотрением флуктуаций в малых, но макроскопических системах,

по отношению к которым только и имеет смысл вводить понятие давления, можем считать, что изменение давления при постоянном числе частиц есть следствие изменения объема и температуры:

$$\Delta P = \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \Delta V + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \Delta T.$$

Возводя это соотношение в квадрат и усредняя, найдем

$$\langle \Delta P^2 \rangle = \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \langle \Delta V^2 \rangle + 2 \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \langle \Delta V \Delta T \rangle + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V^2 \langle \Delta T^2 \rangle$$

или, учитывая статистическую независимость флуктуаций объема и температуры,

$$\langle \Delta P^2 \rangle = \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T^2 \langle \Delta V^2 \rangle + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V^2 \langle \Delta T^2 \rangle.$$

Выражения для величин $\langle \Delta V^2 \rangle$ и $\langle \Delta T^2 \rangle$ были получены выше, так что после подстановки их в последнее равенство получим

$$\begin{aligned} \langle \Delta P^2 \rangle &= \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_V^2 \left[-kT \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \right] + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V^2 \frac{kT^2}{C_V} = \\ &= kT \left[- \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_V + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V^2 \frac{T}{C_V} \right]. \end{aligned} \quad (84.2)$$

Путем несколько громоздких преобразований, которые мы проводить не будем, можно показать, что (84.2) эквивалентно следующему равенству:

$$\langle \Delta P^2 \rangle = -kT \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S,$$

где $\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S$ — производная от давления по объему при постоянной энтропии, т. е. в адиабатическом процессе.

В качестве второго примера рассмотрим среднее значение произведения флуктуаций объема и давления. Поскольку

$$\Delta V \Delta P = \Delta V \left[\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \Delta V + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \Delta T \right] = \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \Delta V^2 + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \Delta V \Delta T,$$

то после усреднения с учетом (84.1) найдем

$$\langle \Delta P \Delta V \rangle = \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \langle \Delta V^2 \rangle,$$

или после подстановки $\langle \Delta V^2 \rangle$

$$\langle \Delta P \Delta V \rangle = \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T (-kT) \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -kT.$$

Таким образом, флуктуации давления и объема оказываются не независимыми. Из приведенного соотношения видно, что поскольку правая часть отрицательна, то в среднем увеличение объема сопровождается уменьшением давления, и наоборот.

Аналогичным образом можно показать, что зависимы флуктуации давления и температуры:

$$\begin{aligned}\langle \Delta P \Delta T \rangle &= \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \langle \Delta V \Delta T \rangle + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \langle \Delta T^2 \rangle = \\ &= \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \langle \Delta T^2 \rangle = \frac{kT^2}{C_V} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V.\end{aligned}$$

Этих примеров, по-видимому, достаточно, чтобы понять метод, которым удобно вычислять флуктуации различных термодинамических величин.

§ 85. Шумовые токи

Рассмотрим теперь важный в практическом отношении вопрос о шумовых токах, которые часто определяют предельную чувствительность современной измерительной радиотехнической аппаратуры. Ограничимся упрощенным вариантом теории, чтобы можно было использовать простой математический аппарат.

Пусть по проводнику длиной l и площадью поперечного сечения S протекает электрический ток I . Говорят, что в этом случае мы имеем дело с элементом тока Il . Для исследования вопроса о шумах элемент тока удобно представить в другой форме. Поскольку сила тока связана с плотностью тока соотношением $I = iS$, а плотность тока, в свою очередь, в силу формул (21.14) и (21.2) может быть представлена в форме

$$i = -ej = -en\langle v \rangle, \quad (85.1)$$

где n — концентрация электронов, а $\langle v \rangle$ — их средняя скорость, то

$$Il = iSl = iV = -e\langle v \rangle nV = -e\langle v \rangle \langle N \rangle$$

($V = Sl$ — объем проводника, $\langle N \rangle = nV$ — число электронов в нем).

Полученное выражение допускает следующую физическую интерпретацию. Электрон, обладающий зарядом $-e$ и движущийся со скоростью v , представляет собой элемент тока $-ev$. Элемент тока Il есть просто сумма элементов тока отдельных электронов. Это положение мы примем за основу и будем считать его точным, т. е. не только для средних значений, а и для мгновенных, так что

$$I(t)l = \sum_{\alpha} -ev_{\alpha x},$$

где $v_{\alpha x}$ — мгновенное значение проекции скорости электрона с номером α на направление тока (ось x). Сумма берется по всем электронам, находящимся в проводнике. Из последнего соотношения для мгновенной силы тока следует

$$I(t) = -\frac{e}{l} \sum_{\alpha} v_{\alpha x}. \quad (85.2)$$

Дальнейший анализ будет опираться на это уравнение.

Из (85.2) вытекает, что ток — величина случайная и ее случайность вызвана двумя причинами. С одной стороны, скорости электронов имеют составляющую, обусловленную тепловым хаотическим движением. С другой стороны, число электронов в проводнике тоже случайно, так что число слагаемых в сумме флуктуирует.

Рассчитаем дисперсию тока, которая по определению равна

$$\langle \Delta I^2 \rangle = \langle [I(t) - \langle I \rangle]^2 \rangle.$$

С помощью (85.2) для дисперсии получаем

$$\langle \Delta I^2 \rangle = \left\langle \left[\frac{e}{l} \sum_{\alpha} v_{\alpha x} - \frac{e}{l} \langle v_{\alpha x} \rangle \langle N \rangle \right]^2 \right\rangle. \quad (85.3)$$

Предполагая, что по проводнику идет ток, мы должны считать, что скорость электрона с номером α может быть представлена в виде

$$v_{\alpha x} = \langle v_{\alpha x} \rangle + \Delta v_{\alpha x},$$

где $\langle v_{\alpha x} \rangle$ — среднее значение скорости (отличное от нуля, поскольку идет ток), а $\Delta v_{\alpha x}$ — случайная тепловая скорость. Среднее значение тепловой скорости, естественно, равно нулю, и, кроме того, тепловые скорости различных электронов независимы. После подстановки последнего выражения в (85.2) для дисперсии тока получается

$$\begin{aligned} \langle \Delta I^2 \rangle &= \frac{e^2}{l^2} \left\langle \left[\sum_{\alpha} (\langle v_{\alpha x} \rangle + \Delta v_{\alpha x}) - \langle v_{\alpha x} \rangle \langle N \rangle \right]^2 \right\rangle = \\ &= \frac{e^2}{l^2} \left\langle \left[\sum_{\alpha} \langle v_{\alpha x} \rangle + \sum_{\alpha} \Delta v_{\alpha x} - \langle v_{\alpha x} \rangle \langle N \rangle \right]^2 \right\rangle. \end{aligned}$$

Сумма $\sum_{\alpha} \langle v_{\alpha x} \rangle$ равна $\langle v_{\alpha x} \rangle N$, где N — мгновенное значение числа электронов. Положим

$$N = \langle N \rangle + \Delta N,$$

так что ΔN — отклонение числа электронов от среднего. Выражение для дисперсии примет следующий вид:

$$\langle \Delta I^2 \rangle = \frac{e^2}{l^2} \left\langle \left[\langle N \rangle \langle v_{\alpha x} \rangle + \Delta N \langle v_{\alpha x} \rangle + \sum_{\alpha} \Delta v_{\alpha x} - \langle v_{\alpha x} \rangle \langle N \rangle \right]^2 \right\rangle,$$

или после приведения подобных членов

$$\langle \Delta I^2 \rangle = \frac{e^2}{l^2} \left\langle \left[\langle v_{\alpha x} \rangle \Delta N + \sum_{\alpha} \Delta v_{\alpha x} \right]^2 \right\rangle.$$

Флуктуации числа электронов и флуктуации скорости электронов независимы, поэтому средние значения от произведений $\Delta v_{\alpha x} \Delta N$

равны нулю. Это позволяет после возведения в квадрат и усреднения написать

$$\langle \Delta I^2 \rangle = \frac{e^2}{l^2} \left[\langle v_{ax} \rangle^2 \langle \Delta N^2 \rangle + \left\langle \left(\sum_a \Delta v_{ax} \right)^2 \right\rangle \right].$$

Если еще учесть независимость скоростей различных электронов, то усреднением по скоростям легко получить

$$\left\langle \left(\sum_a \Delta v_{ax} \right)^2 \right\rangle = \sum_a \langle \Delta v_{ax}^2 \rangle = N \langle \Delta v_{ax}^2 \rangle.$$

Теперь проведем усреднение по числу электронов, тогда

$$\langle \Delta I^2 \rangle = \frac{e^2}{l^2} \langle v_{ax} \rangle^2 \langle \Delta N^2 \rangle + \frac{e^2}{l^2} \langle N \rangle \langle \Delta v_{ax}^2 \rangle. \quad (85.4)$$

Из (85.4) видно, что дисперсия тока состоит из двух составляющих. Одна связана с флуктуациями скоростей электронов и называется тепловым или джонсоновским шумом. Она не зависит от силы тока (от скорости направленного движения) и поэтому имеет место и тогда, когда по проводнику ток не идет. Вторая составляющая носит название дробового шума или шума Шоттки. Она связана с флуктуацией числа электронов и проявляется только тогда, когда по проводнику идет ток. Иногда ее называют генерационно-рекомбинационным шумом, что зависит от причины, вызывающей флуктуацию числа частиц.

Получим более удобные выражения для обеих составляющих шумового тока.

Среднее квадратичное значение дробового шума, как это следует из (85.4), равно

$$\langle \Delta I_{др}^2 \rangle = \frac{e^2}{l^2} \langle v_{ax} \rangle^2 \langle \Delta N^2 \rangle. \quad (85.5)$$

Если электроны в проводнике образуют невырожденный электронный газ, как это, например, имеет место в электронном полупроводнике с не слишком высокой концентрацией электронов, то в соответствии с (82.6)

$$\langle \Delta N^2 \rangle = nV.$$

Подставляя это выражение в (85.5), сможем написать

$$\langle \Delta I_{др}^2 \rangle = \frac{e^2}{l^2} \langle v_{ax} \rangle^2 nV = e \frac{e \langle v_{ax} \rangle n}{l \langle v_{ax} \rangle} \frac{V}{l}.$$

Поскольку $V/l = S$ есть сечение проводника, а $l/\langle v_{ax} \rangle = t_0$ — время пролета, т. е. время, за которое электрон проходит через проводник, то с учетом (85.1) из последнего соотношения получится

$$\langle \Delta I_{др}^2 \rangle = e \frac{iS}{t_0} = e \frac{I}{t_0}. \quad (85.6)$$

Физически дробовую составляющую шума можно интерпретировать следующим образом. Каждый электрон, перемещаясь по проводнику со средней скоростью $\langle v_{ax} \rangle$, создает импульс тока длительностью, равной времени пролета*. Импульсы тока отдельных электронов случайны в том отношении, что случаен момент их возникновения.

Для определения реакции цепей и приборов, подключенных к проводнику, на дробовой шум целесообразно перейти к спектральному представлению, т. е. представить импульс тока в виде суммы синусоидальных сигналов. Такое представление можно получить, используя разложение Фурье. Спектральное представление упрощает рассмотрение, так как прохождение синусоидального сигнала через электрическую цепь легко рассчитать, если известна частотная характеристика цепи.

Из теории разложения Фурье известно, что спектральная плотность $S(\omega)$ импульса тока, форма которого определяется функцией $f(t)$, вычисляется по формуле (см. [12], с. 544)

$$S(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) e^{-i\omega t} dt.$$

В данном случае, имея в виду прямоугольную форму импульса тока, амплитуду которого обозначим A , и выбирая начало отсчета времени посередине импульса, получим

$$S(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-t_0/2}^{+t_0/2} A e^{-i\omega t} dt.$$

Вычисление этого интеграла приводит к следующему результату:

$$S(\omega) = \frac{A}{2\pi} \frac{[e^{i\omega t_0/2} - e^{-i\omega t_0/2}]}{i\omega} = \frac{A}{2\pi} t_0 \frac{\sin(\omega t_0/2)}{\omega t_0/2}.$$

Энергия спектральной составляющей с частотой ω пропорциональна квадрату модуля спектральной плотности на этой частоте:

$$|S(\omega)|^2 = \frac{A^2 t_0^2}{4\pi^2} \frac{\sin^2(\omega t_0/2)}{(\omega t_0/2)^2}. \quad (85.7)$$

График этой функции представлен на рис. 14.2. Она достигает максимального значения при нулевой частоте и постепенно убывает с ростом абсолютного значения частоты. При $\omega = 2\pi/t_0$ функция

* В случае генерационно-рекомбинационного шума длительность отдельных импульсов определяется не столько временем пролета, сколько так называемым временем жизни электрона, т. е. средним временем его существования, которое обычно много меньше, чем время пролета.

первый раз обращается в ноль и после этого ее значение очень мало. При $\omega=0$

$$|S(0)|^2 = \frac{A^2 t_0^2}{4\pi^2}.$$

Оказывается удобным ввести понятие о полосе частот, в которой дробовой шум отличен от нуля. Для этого заменяют реальную функцию $|S(\omega)|^2$ прямоугольником так, как это показано на рис. 14.2 пунктиром. Высота прямоугольника равна значению квадрата модуля спектральной плотности в максимуме $|S(0)|^2$, а ширина выбирается такой, чтобы площадь прямоугольника равнялась площади под кривой $|S(\omega)|^2$. Ширина обозначена $2\Delta\omega$, так как физический смысл имеют лишь положительные частоты. Математически равенство площадей записывается следующим образом:

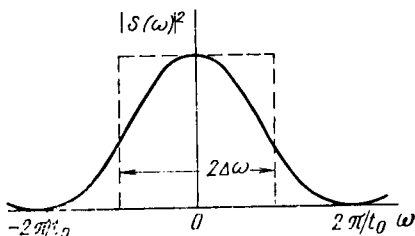


Рис. 14.2

$$2\Delta\omega |S(0)|^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} |S(\omega)|^2 d\omega.$$

Поскольку

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |S(\omega)|^2 d\omega = |S(0)|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2(\omega t_0/2)}{(\omega t_0/2)^2} d\omega = |S(0)|^2 \frac{2}{t_0} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 y}{y^2} dy, \quad a^*$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 y}{y^2} dy = \pi,$$

то

$$2\Delta\omega = 2\pi/t_0.$$

Если вместо циклической частоты ω ввести обычную f , то для полосы частот, в которой дробовой шум отличен от нуля, получится

$$\Delta f_{\text{шп}} = \frac{1}{2t_0}.$$

* Интегрирование по частям дает

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 y}{y^2} dy = -\frac{\sin^2 y}{y} \Big|_{-\infty}^{+\infty} + \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{2 \sin y \cos y}{y} dy = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin 2y}{y} dy.$$

Значение последнего интеграла есть π (см., например, [12], с. 408).

Таким образом, для дробового шума имеет место следующее выражение:

$$\langle \Delta I_{др}^2 \rangle = 2eI \Delta f_{др}.$$

Устройство, подключенное к шумящему проводнику, может реагировать не на все частоты, содержащиеся в спектре дробового шума. Если оно пропускает полосу частот Δf , приходящуюся на диапазон частот вблизи максимума спектральной чувствительности, т. е. на частоты, много меньшие $f = 1/t_0$, при которой спектральная плотность обращается в ноль, то шум определяется мощностью пропущенных спектральных составляющих. Мощность прошедшего через устройство шума, пропорциональная квадрату силы тока, во столько раз меньше полной мощности дробового шума, во сколько полоса устройства Δf меньше полосы $\Delta f_{др}$. Таким образом, *дробовой шум, действующий на прибор, подключенный к проводнику, обладает дисперсией*

$$\langle \Delta I_{др}^2 \rangle = 2eI \Delta f, \quad (85.8)$$

которая пропорциональна силе тока в проводнике и полосе частот прибора.

Прохождение случайного тока по проводнику с сопротивлением R вызывает появление на нем случайного напряжения. Среднее квадратичное значение этого напряжения может быть легко получено умножением (85.8) на квадрат сопротивления:

$$\langle \Delta U_{др}^2 \rangle = R^2 \langle \Delta I_{др}^2 \rangle = 2eIR^2 \Delta f. \quad (85.9)$$

Мощность дробового шума в проводнике определяется формулой

$$P = \langle \Delta I_{др}^2 \rangle R = 2eIR \Delta f.$$

Приведем примеры использования полученных соотношений. Пусть по проводнику, изготовленному из кремния n -типа, идет ток силой 10 мА. Если концентрация электронов в кремнии 10^{15} см^{-3} , что соответствует удельному сопротивлению материала около 10 Ом·см, и образец имеет длину 1 мм и поперечное сечение 1 мм², то его сопротивление 100 Ом. Пусть он подключен на вход усилителя, который пропускает полосу частот от 100 до 10 000 Гц. Какова величина шума, действующего на усилитель? По формуле (85.9) получим

$$\begin{aligned} \sqrt{\langle \Delta U_{др}^2 \rangle} &= \sqrt{2eIR^2 \Delta f} = \sqrt{2 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-4} \cdot 9900} \text{ мкВ} = \\ &= 0,45 \text{ мкВ}. \end{aligned}$$

Необходимо, однако, проверить, выполнены ли условия, при которых справедлива формула (85.8), а следовательно, и (85.9). Рассчитаем поэтому полосу частот, в которой действует дробовой шум. Для этого следует воспользоваться (85.7), определив предварительно время пролета. Плотность тока в кремнии равна 1 А/см² и по-

этому с помощью (85.1) при учете известной концентрации электронов легко найти среднюю скорость дрейфа электронов. Имеем

$$\langle v \rangle = \frac{i}{en} = \frac{1}{1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 10^{15}} = 6 \cdot 10^3 \text{ см/с.}$$

Следовательно, при длине образца 1 мм время пролета равно $1,6 \cdot 10^{-5}$ с, т. е. полоса частот дробового шума по (85.7) равна 30 кГц. Это перекрывает полосу частот усилителя, и, следовательно, формула (85.9) применима.

Предположим теперь, что образец изготовлен из кремния с удельным сопротивлением 1 Ом·см (концентрация электронов 10^{16} см^{-3}), а его длина равна 10 мм, тогда сопротивление образца останется прежним, но напряжение дробового шума не будет равно 0,45 мкВ. Действительно, в этом случае скорость дрейфа электронов в 10 раз меньше, чем в предыдущем случае, а время пролета в 100 раз больше, так как в 10 раз увеличилась длина пути. Полоса частот дробового шума укладывается в диапазон 0—30 Гц, а эти частоты усилителем не воспринимаются.



Рис. 14.3

Перейдем теперь к тепловому шуму. Дисперсия тока теплового шума по (85.4) равна

$$\langle \Delta I_T^2 \rangle = \frac{e^2}{l^2} \langle N \rangle \langle \Delta v_{ax}^2 \rangle.$$

Поскольку $\langle v_{ax}^2 \rangle = kT/m_0$, а среднее число частиц $\langle N \rangle = nV$, то

$$\langle \Delta I_T^2 \rangle = \frac{e^2}{l^2} V n \frac{kT}{m_0}. \quad (85.10)$$

Предположим, что от столкновения до столкновения электроны движутся одно и то же время τ независимо от их скорости. Проекция тепловой скорости отдельного электрона на оси x , как функция времени, имеет тогда вид, показанный на рис. 14.3, т. е. ток, обусловленный данным электроном, представляет собой последовательность импульсов одинаковой длительности, но разной амплитуды.

В рассматриваемой модели подвижность электронов оказывается равной

$$\eta = e\tau/(2m_0). \quad (85.11)$$

Действительно, в поле E электрон движется с ускорением $a = -eE/m_0$. Он увеличивает свою скорость от нулевой после столкновения до

$$v = a\tau = -eE\tau/m_0$$

перед следующим столкновением, после которого он снова теряет направленную скорость движения. Средняя скорость дрейфа равна, таким образом,

$$\langle v \rangle = \frac{v + 0}{2} = \frac{v}{2} = -\frac{eE\tau}{2m_0} = -\eta E,$$

откуда и вытекает формула (85.11).

Если (85.10) умножить и разделить на τ , то можно написать

$$\langle \Delta I_{\tau}^2 \rangle = \frac{e^2 n V k T \tau}{l^2 m_0 v} = 2 \frac{e v}{2 m_0} e n \frac{V}{l^2} \frac{k T}{v} = 2 \mu e n \frac{V}{l^2} \frac{k T}{v}.$$

Вводя проводимость $\sigma = \eta e n$, найдем

$$\langle \Delta I_{\tau}^2 \rangle = 2 \sigma \frac{k T}{l^2} V \frac{1}{v} = 2 \frac{k T}{l^2 / (\sigma V)} \frac{1}{v}.$$

Поскольку сопротивление проводника равно

$$R = \frac{l}{\sigma S} = \frac{l^2}{\sigma V},$$

то полученную формулу можно также записать в виде

$$\langle \Delta I_{\tau}^2 \rangle = 2 \frac{k T}{R} \frac{1}{\tau}.$$

Случайные импульсы теплового тока предполагаются имеющими одинаковую длительность, поэтому переход к спектральному представлению осуществляется точно так же, как и в случае дрейфового тока. В результате получается

$$\langle \Delta I_{\tau}^2 \rangle = 4 \frac{k T}{R} \Delta f_{\tau},$$

где $\Delta f_{\tau} = 1/2\tau$ — полоса частот теплового шума. Поскольку τ очень мало (порядка 10^{-12} с при комнатных температурах), то спектр теплового шума практически равномерен от нулевой частоты до очень высоких частот порядка $1/\tau$. Эти частоты соответствуют миллиметровому диапазону длин волн. Учитывая точно так же, как и раньше, роль полосы пропускания прибора, найдем для величины теплового шума, действующего на прибор с полосой пропускания Δf ,

$$\langle \Delta I_{\tau}^2 \rangle = 4 \frac{k T}{R} \Delta f.$$

Для среднего значения квадрата напряжения тепловых шумов получим

$$\langle \Delta U_{\tau}^2 \rangle = 4 k T R \Delta f, \quad (85.12)$$

а для мощности теплового шума

$$P = 4 k T \Delta f.$$

Последние три формулы, определяющие величину тепловых шумов в электрической цепи, носят название формул Найквиста.

В виде примера оценим напряжение теплового шума для рассмотренного выше проводника и усилителя, считая температуру комнатной (300 К). Так как в обоих случаях сопротивление равно 100 Ом, то по (85.13) получим

$$\sqrt{\langle \Delta U_T^2 \rangle} = \sqrt{4kTR\Delta f} = \sqrt{4 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 300 \cdot 100 \cdot 9900} = 0,12 \text{ мкВ}.$$

1. Интеграл вероятности при малых и больших значениях аргумента

При $x_0 \leq 1$ в интеграле

$$\Phi(x_0) = \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{x_0} e^{-x^2/2} dx$$

переменная x , меньшая x_0 , тоже меньше единицы и экспоненту можно разложить в ряд, который быстро сходится. Тогда имеем

$$\begin{aligned} \Phi(x_0) &= \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{x_0} \left[1 - \frac{x^2}{2} + \frac{1}{2} \left(\frac{x^2}{2} \right)^2 - \dots \right] dx = \\ &= \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \left(x_0 - \frac{x_0^3}{6} + \frac{x_0^5}{40} - \dots \right). \end{aligned}$$

Если ограничиться первым членом ряда, то

$$\Phi(x_0) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} x_0$$

и, как видно, из предыдущего выражения, ошибка при $x_0 \leq 1$ меньше $1/6$, т. е. 15%. Учет двух членов обеспечивает точность 2,5%.

При $x_0 \gg 1$ интеграл вероятности оценивают иначе. Запишем

$$\Phi(x_0) = 1 - \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_{x_0}^{\infty} e^{-x^2/2} dx.$$

Если x_0 велико, то интеграл мал и $\Phi(x_0)$ близка к единице. Преобразуем написанное выражение следующим образом:

$$\Phi(x_0) = 1 - \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_{x_0}^{\infty} \frac{1}{x} e^{-x^2/2} d\left(\frac{x^2}{2}\right) = 1 + \int_{x_0}^{\infty} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1}{x} d(e^{-x^2/2}).$$

Если провести теперь интегрирование по частям, то

$$\sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_{x_0}^{\infty} \frac{1}{x} d(e^{-x^2/2}) = -\sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1}{x_0} e^{-x_0^2/2} + \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_{x_0}^{\infty} \frac{1}{x^2} e^{-x^2/2} dx.$$

Последний интеграл в правой части из-за множителя x^{-2} по крайней мере в x_0^{-2} раз меньше, чем исходный. Поэтому если x_0 велико, то

$$\sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_{x_0}^{\infty} e^{-x^2/2} dx \simeq \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1}{x_0} e^{-x_0^2/2}$$

и, следовательно,

$$\Phi(x_0) = 1 - \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{x_0} e^{-x_0^2/2}$$

с ошибкой порядка

$$\frac{2}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{x_0^3} e^{-x_0^2/2}.$$

При $x_0 > 2$ эта формула обеспечивает точность, достаточную в большинстве практических расчетов.

2. Вычисление некоторых часто встречающихся интегралов

Вычисление интеграла

$$I(\beta) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta p_x^2} dp_x$$

имеет смысл рассмотреть подробно, так как он и целый ряд других близких к нему интегралов часто встречаются в статистике. Оказывается более удобным вычислять не $I(\beta)$, а квадрат этого интеграла. Поскольку переменная интегрирования может обозначаться любым способом, то

$$I^2(\beta) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta x^2} dx \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta y^2} dy.$$

Произведение интегралов может быть представлено в виде одного двойного интеграла, который берется по всей плоскости (x, y) :

$$I^2(\beta) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta(x^2+y^2)} dx dy.$$

Дальнейшие вычисления упрощаются, если перейти к полярным координатам на плоскости. Так как

$$x^2 + y^2 = \rho^2,$$

где ρ — расстояние точки с координатами x, y , от начала координат, а элемент площади dS в полярной системе имеет вид

$$dS = \rho d\rho d\varphi$$

(φ — полярный угол), то

$$I^2(\beta) = \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} e^{-\beta \rho^2} \rho d\rho d\varphi.$$

Поскольку интегрирование ведется по всей плоскости, то ρ меняется от 0 до ∞ , а угол φ — от 0 до 2π . Интеграл по φ дает 2π и тогда

$$I^2(\beta) = 2\pi \int_0^{\infty} e^{-\beta \rho^2} \rho d\rho = \pi/\beta,$$

т. е.

$$I(\beta) = \sqrt{\pi/\beta}.$$

По вычисленному интегралу легко находятся значения целого ряда других интегралов, встречающихся в статистике. Так, например, если продифференцировать тождество

$$\sqrt{\pi/\beta} = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta p_x^2} dp_x$$

по β , то получится

$$-\frac{\sqrt{\pi}}{2} \beta^{-3/2} = - \int_{-\infty}^{+\infty} p_x^2 e^{-\beta p_x^2} dp_x.$$

Дифференцируя последнее соотношение по β еще раз, найдем

$$\frac{3}{4} \sqrt{\pi} \beta^{-5/2} = \int_{-\infty}^{+\infty} p_x^4 e^{-\beta p_x^2} dp_x$$

и т. д. Этим способом легко получают значения следующих интегралов:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} p_x^{2n} e^{-\beta p_x^2} dp_x = \sqrt{\frac{\pi}{\beta^{2n-1}}} \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \dots (2n-1)}{2^n}.$$

3. Теорема о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы

Рассмотрим доказательство теоремы о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы. Пусть положение системы в пространстве определяется $3N$ координатами. Поскольку такими координатами могут служить

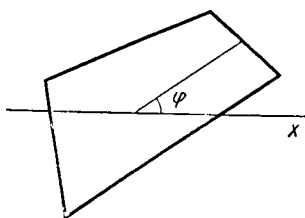


Рис. П.3

не только расстояния, отсчитанные по осям декартовой системы координат, но и какие-то другие величины, как, например, угол поворота при вращении твердого тела, то будем называть их обобщенными координатами и обозначать q_i . Если минимальное число обобщенных координат $q_1, q_2, \dots, q_{3N}$, необходимых для полного определения положения системы в пространстве, равно $3N$, то говорят, что число степеней свободы системы равно $3N$. Так, положение твердого тела, закрепленного на неподвижной оси, вокруг которой оно может вращаться, определяется всего одной координатой, за которую удобно принять угол поворота φ . Если ось

вращения выбрать за ось z , то угол поворота φ может отсчитываться от некоторого направления, принятого за ось x , так, как это показано на рис. П.3. Угол φ является обобщенной координатой данной системы, которая, таким образом, обладает одной степенью свободы.

Производная от обобщенной координаты по времени носит название обобщенной скорости, и в приведенном примере обобщенная скорость совпадает с угловой скоростью вращения $\dot{\varphi}$:

$$\dot{\varphi} = \omega.$$

Декартовы координаты любой точки системы однозначно определяются обобщенными координатами, и поэтому ее скорость есть линейная функция

обобщенных скоростей. Действительно, пусть декартова координата x_i одной из точек системы является функцией обобщенных координат $q_1, q_2, \dots, q_{3N}$

$$x_i = f_i(q_1, q_2, \dots, q_{3N}), \quad (\text{П3.1})$$

тогда

$$v_{ix} = \dot{x}_i = \frac{\partial f_i}{\partial q_1} \dot{q}_1 + \frac{\partial f_i}{\partial q_2} \dot{q}_2 + \dots + \frac{\partial f_i}{\partial q_{3N}} \dot{q}_{3N} = \sum_{j=1}^{3N} \frac{\partial f_i}{\partial q_j} \dot{q}_j, \quad (\text{П3.2})$$

где производные $\frac{\partial f_i}{\partial q_j}$, хотя и зависят от обобщенных координат, но не зависят от их производных, т. е. от обобщенных скоростей. Так, например, для точек твердого тела, вращающегося вокруг оси z ,

$$x_i = r_i \cos \varphi, \quad y_i = r_i \sin \varphi, \quad (\text{П3.3})$$

где r_i — расстояние точки i от оси вращения, и поэтому

$$v_{ix} = \dot{x}_i = -r_i \sin \varphi \cdot \dot{\varphi}, \quad (\text{П3.4})$$

$$v_{iy} = \dot{y}_i = r_i \cos \varphi \cdot \dot{\varphi}.$$

Кинетическая энергия системы

$$\mathcal{E}_k = \sum_i \left(\frac{m_i v_{ix}^2}{2} + \frac{m_i v_{iy}^2}{2} + \frac{m_i v_{iz}^2}{2} \right).$$

Если подставить в выражение для кинетической энергии значения компонент скорости, выраженные через обобщенные скорости по (П3.2), то окажется, что кинетическая энергия есть однородная функция второй степени от обобщенных скоростей, т. е. имеет вид

$$\mathcal{E}_k = \sum_{i,j} a_{ij} \dot{q}_i \dot{q}_j, \quad (\text{П3.5})$$

где a_{ij} — некоторые коэффициенты, которые, вообще говоря, могут зависеть от обобщенных координат (но не от обобщенных скоростей). Для твердого тела, вращающегося вокруг неподвижной оси z ,

$$\mathcal{E}_k = \sum_i \frac{m_i}{2} (v_{ix}^2 + v_{iy}^2),$$

где m_i — масса i -го элемента, входящая в его состав. Подставляя значения скоростей из (П3.4), найдем выражение кинетической энергии через обобщенную скорость:

$$\mathcal{E}_k = \sum_i \frac{m_i r_i^2}{2} \dot{\varphi}^2 = I \frac{\dot{\varphi}^2}{2}, \quad (\text{П3.6})$$

где

$$I = \sum_i m_i r_i^2$$

— момент инерции твердого тела относительно оси вращения. Таким образом, в данном конкретном случае имеется одна степень свободы и единственный коэффициент a_{11} в (П3.5) равен половине момента инерции.

Импульс материальной точки, входящей в состав системы, может быть представлен следующим образом:

$$p_{ix} = m_i v_{ix} = \frac{\partial}{\partial v_{ix}} \left(\frac{m_i v_{ix}^2}{2} \right) = \frac{\partial}{\partial v_{ix}} \sum_j \frac{m_j v_j^2}{2} = \frac{\partial \mathcal{E}_k}{\partial v_{ix}}. \quad (\text{ПЗ.7})$$

По аналогии с (ПЗ.7), обобщенным импульсом p_i называют производную от кинетической энергии системы по обобщенной скорости:

$$p_i = \frac{\partial \mathcal{E}_k}{\partial \dot{q}_i} = \sum_j a_{ij} \dot{q}_j. \quad (\text{ПЗ.8})$$

Из (ПЗ.8) видно, что обобщенный импульс есть линейная функция обобщенных скоростей, поэтому, наоборот, обобщенная скорость может быть представлена как линейная функция обобщенных импульсов. Так, для случая вращения твердого тела вокруг неподвижной оси обобщенный импульс есть

$$p = \frac{\partial \mathcal{E}_k}{\partial \dot{\varphi}} = \frac{\partial}{\partial \dot{\varphi}} \left(\frac{I \dot{\varphi}^2}{2} \right) = I \dot{\varphi} = I \omega, \quad (\text{ПЗ.9})$$

т. е. это момент количества движения.

Если выразить обобщенные скорости через импульсы с помощью уравнений (ПЗ.8)

$$\dot{q}_j = \sum_i A_{ji} p_i \quad (\text{ПЗ.10})$$

и подставить получившиеся выражения в (ПЗ.5), то кинетическая энергия окажется однородной функцией второй степени от обобщенных импульсов, т. е. будет иметь вид

$$\mathcal{E}_k = \sum_{i,j} b_{ij} p_i p_j. \quad (\text{ПЗ.11})$$

Для рассматриваемого примера из (ПЗ.9)

$$\dot{\varphi} = \omega = p/I$$

и по (ПЗ.6)

$$\mathcal{E}_k = \frac{I}{2} \frac{p^2}{I^2} = \frac{p^2}{2I}, \quad (\text{ПЗ.12})$$

так что единственный коэффициент b_{11} равен

$$b_{11} = 1/(2I).$$

Поскольку кинетическая энергия — однородная функция второй степени, то по теореме Эйлера имеет место следующее тождество:

$$\mathcal{E}_k = \frac{1}{2} \sum_i p_i \frac{\partial \mathcal{E}_k}{\partial p_i}. \quad (\text{ПЗ.13})$$

Это соотношение классической механики лежит в основе вывода теоремы о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы.

Кинетическая энергия, приходящаяся на i -ю степень свободы, дается следующим выражением (ПЗ.13), имеющим индекс i :

$$\mathcal{E}_{ki} = \frac{1}{2} p_i \frac{\partial \mathcal{E}_k}{\partial p_i}. \quad (\text{ПЗ.14})$$

Для среднего значения кинетической энергии, приходящейся на i -ю степень свободы, следует в соответствии с распределением Гиббса написать

$$\langle \mathcal{E}_{ki} \rangle = \int \mathcal{E}_{ki} d\omega = \int \frac{1}{2} p_i \frac{\partial \mathcal{E}_k}{\partial p_i} e^{(F-\mathcal{E})/(kT)} d\Gamma. \quad (\text{П3.15})$$

Полная энергия системы $\mathcal{E}$ есть сумма кинетической и потенциальной, но поскольку потенциальная энергия не зависит от скоростей, а следовательно, и от импульсов, то

$$\frac{\partial \mathcal{E}_k}{\partial p_i} = \frac{\partial (\mathcal{E}_k + \mathcal{E}_n)}{\partial p_i} = \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial p_i}.$$

Это позволяет переписать (П3.15) в виде

$$\langle \mathcal{E}_{ki} \rangle = \int \frac{1}{2} p_i \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial p_i} e^{(F-\mathcal{E})/(kT)} d\Gamma,$$

где $d\Gamma$ — элемент объема фазового пространства:

$$d\Gamma = dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 dy_2 dz_2 \dots dx_N dy_N dz_N \times \\ \times dp_{x1} dp_{y1} dp_{z1} dp_{x2} dp_{y2} dp_{z2} \dots dp_{xN} dp_{yN} dp_{zN}.$$

Интегрирование легче выполнить, если от декартовых координат и импульсов перейти к обобщенным. Как известно из математики, этот переход осуществляется по правилу

$$d\Gamma = J dq_1 \dots dq_{3N} dp_1 \dots dp_{3N}, \quad (\text{П3.16})$$

где

$$J = \frac{\partial (x_1 y_1 z_1 \dots x_N y_N z_N p_{x1} p_{y1} p_{z1} \dots p_{xN} p_{yN} p_{zN})}{\partial (q_1 \dots q_{3N}, p_1 \dots p_{3N})} = \\ = \begin{vmatrix} \frac{\partial x_1}{\partial q_1} \dots \frac{\partial x_1}{\partial q_{3N}} & \dots & \frac{\partial x_1}{\partial p_1} \dots \frac{\partial x_1}{\partial p_{3N}} \\ \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial z_N}{\partial q_1} \dots \frac{\partial z_N}{\partial q_{3N}} & \dots & \frac{\partial z_N}{\partial p_1} \dots \frac{\partial z_N}{\partial p_{3N}} \\ \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial p_{x1}}{\partial q_1} \dots \frac{\partial p_{x1}}{\partial q_{3N}} & \dots & \frac{\partial p_{x1}}{\partial p_1} \dots \frac{\partial p_{x1}}{\partial p_{3N}} \\ \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial p_{zN}}{\partial q_1} \dots \frac{\partial p_{zN}}{\partial q_{3N}} & \dots & \frac{\partial p_{zN}}{\partial p_1} \dots \frac{\partial p_{zN}}{\partial p_{3N}} \end{vmatrix}.$$

— детерминант, носящий название **я к о б и а н а**.

Поскольку декартовы координаты по (П3.1) зависят только от обобщенных координат, то все производные по обобщенным импульсам, стоящие в правом верхнем углу и отделенные пунктиром, равны нулю. В связи с этим якобиан разбивается на произведение двух детерминантов:

$$J = \begin{vmatrix} \frac{\partial x_1}{\partial q_1} \dots \frac{\partial x_1}{\partial q_{3N}} \\ \dots \\ \frac{\partial z_N}{\partial q_1} \dots \frac{\partial z_N}{\partial q_{3N}} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \frac{\partial p_{x1}}{\partial p_1} \dots \frac{\partial p_{x1}}{\partial p_{3N}} \\ \dots \\ \frac{\partial p_{zN}}{\partial p_1} \dots \frac{\partial p_{zN}}{\partial p_{3N}} \end{vmatrix}.$$

Можно показать, что это произведение равно единице. Для этого в выражении (П3.7)

$$p_i = \frac{\partial \mathcal{E}_k}{\partial \dot{q}_i}$$

рассмотрим кинетическую энергию как функцию декартовых переменных:

$$p_i = \frac{\partial \mathcal{E}_k}{\partial v_{x1}} \frac{\partial v_{x1}}{\partial \dot{q}_i} + \dots + \frac{\partial \mathcal{E}_k}{\partial v_{zN}} \frac{\partial v_{zN}}{\partial \dot{q}_i} = p_{x1} \frac{\partial v_{x1}}{\partial \dot{q}_i} + \dots + p_{zN} \frac{\partial v_{zN}}{\partial \dot{q}_i}.$$

Из полученного соотношения видно, что

$$\frac{\partial v_{x1}}{\partial \dot{q}_i} = \frac{\partial p_i}{\partial p_{x1}}, \dots, \frac{\partial v_{zN}}{\partial \dot{q}_i} = \frac{\partial p_i}{\partial p_{zN}}.$$

С другой стороны, из (П3.2) и аналогичных ему соотношений после дифференцирования по q_i следует

$$\frac{\partial v_{x1}}{\partial \dot{q}_i} = \frac{\partial x}{\partial q_i}, \dots, \frac{\partial v_{zN}}{\partial \dot{q}_i} = \frac{\partial z_N}{\partial q_i}$$

и поэтому

$$\frac{\partial p_i}{\partial p_{x1}} = \frac{\partial x}{\partial q_i}, \dots, \frac{\partial p_i}{\partial p_{zN}} = \frac{\partial z_N}{\partial q_i}.$$

Таким образом, первый детерминант можно представить следующим образом:

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial p_1}{\partial p_{x1}} & \dots & \frac{\partial p_{3N}}{\partial p_{x1}} \\ \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial p_1}{\partial p_{zN}} & \dots & \frac{\partial p_{3N}}{\partial p_{zN}} \end{vmatrix}.$$

Переставив в нем строки и столбцы, что не меняет значения детерминанта, запишем якобиан в виде

$$J = \begin{vmatrix} \frac{\partial p_1}{\partial p_{x1}} & \dots & \frac{\partial p_1}{\partial p_{zN}} \\ \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial p_{3N}}{\partial p_{x1}} & \dots & \frac{\partial p_{3N}}{\partial p_{zN}} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \frac{\partial p_{x1}}{\partial p_1} & \dots & \frac{\partial p_{x1}}{\partial p_{3N}} \\ \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial p_{zN}}{\partial p_1} & \dots & \frac{\partial p_{zN}}{\partial p_{3N}} \end{vmatrix}.$$

Если теперь провести умножение по правилу «строка на столбец», то

$$J = \begin{vmatrix} \frac{\partial p_1}{\partial p_1} \frac{\partial p_1}{\partial p_2} \dots \frac{\partial p_1}{\partial p_{3N}} \\ \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial p_{3N}}{\partial p_1} \frac{\partial p_{3N}}{\partial p_2} \dots \frac{\partial p_{3N}}{\partial p_{3N}} \end{vmatrix},$$

т. е. фактически

$$J = \begin{vmatrix} 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & \dots & 0 \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ 0 & 0 & \dots & 1 \end{vmatrix}, \quad (\text{ПЗ.17})$$

так как $\frac{\partial p_i}{\partial p_i} = 1$ и $\frac{\partial p_i}{\partial p_j} = 0$ ($i \neq j$). Таким образом, показано, что якобиан равен единице и, следовательно, среднее значение кинетической энергии, приходящейся на i -ю степень свободы, определяется выражением

$$\langle \mathcal{E}_{ki} \rangle = \int \frac{1}{2} p_i \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial p_i} e^{(F-\mathcal{E})/(kT)} dq_1 \dots dq_{3N} dp_1 \dots dp_{3N}.$$

Выполним сначала интегрирование по p_i , учитывая, что возможные значения обобщенного импульса лежат в пределах от $-\infty$ до $+\infty$. Поскольку

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{p_i}{2} \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial p_i} e^{(F-\mathcal{E})/(kT)} dp_i = -\frac{kT}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} p_i \frac{\partial}{\partial p_i} [e^{(F-\mathcal{E})/(kT)}] dp_i,$$

то после интегрирования по частям получится

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{p_i}{2} \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial p_i} e^{(F-\mathcal{E})/(kT)} dp_i &= -\frac{kT}{2} p_i e^{(F-\mathcal{E})/(kT)} \Big|_{-\infty}^{+\infty} + \\ &+ \frac{kT}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{(F-\mathcal{E})/(kT)} dp_i. \end{aligned}$$

Первое слагаемое обращается в ноль, так как при бесконечном значении обобщенного импульса бесконечна и энергия системы, а тогда экспоненциальный множитель бесконечно мал. Теперь выражение для $\langle \mathcal{E}_{ki} \rangle$ можно записать в виде

$$\langle \mathcal{E}_{ki} \rangle = \frac{kT}{2} \int e^{(F-\mathcal{E})/(kT)} dq_1 \dots dq_{3N} dp_1 \dots dp_{3N},$$

т. е.

$$\langle \mathcal{E}_{ki} \rangle = kT/2, \quad (\text{ПЗ.18})$$

так как по условию нормировки

$$\int e^{(F-\mathcal{E})/(kT)} dq_1 \dots dq_{3N} dp_1 \dots dp_{3N} = \int e^{(F-\mathcal{E})/(kT)} d\Gamma = 1.$$

Формула (ПЗ.18) и есть математическая запись теоремы о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы.

В заключение заметим, что аналогичное соотношение может иметь место и для потенциальной энергии, однако для этого необходимо выполнение следующих условий.

Во-первых, потенциальная энергия должна быть квадратичной функцией обобщенных координат q_i , так что

$$\mathcal{E}_n = \sum_i \frac{1}{2} q_i \frac{\partial \mathcal{E}_n}{\partial q_i}. \quad (\text{ПЗ.19})$$

Во-вторых, кинетическая энергия не должна зависеть от обобщенных координат, так чтобы соотношение (П3.19) можно было переписать в виде

$$\mathcal{E}_{\text{п}} = \sum_i \frac{1}{2} q_i \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial q_i}.$$

Теперь для среднего значения потенциальной энергии, приходящейся на i -ю степень свободы, т. е. для

$$\langle \mathcal{E}_{\text{п}i} \rangle = \left\langle \frac{1}{2} q_i \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial q_i} \right\rangle,$$

учитывая, что якобиан равен единице, по общему правилу находим

$$\langle \mathcal{E}_{\text{п}i} \rangle = \int \frac{1}{2} q_i \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial q_i} e^{(F-\mathcal{E})/(kT)} dq_1 \dots dq_{3N} dp_1 \dots dp_{3N}$$

Интегрирование выполняется тем же способом, что и в предыдущем случае, и приводит к равенству

$$\langle \mathcal{E}_{\text{п}i} \rangle = kT/2. \quad (\text{П3.20})$$

4. Переход к системе отсчета, связанной с центром масс

По (76.2),

$$\begin{aligned} p_1 &= \frac{m_1}{(m_1 + m_2)} p_c + p_o, \\ p_2 &= \frac{m_2}{(m_1 + m_2)} p_c - p_o. \end{aligned} \quad (\text{П4.1})$$

Поскольку

$$d\Omega_1 d\Omega_2 = |J| d\Omega_c d\Omega_o,$$

где J — якобиан преобразования от p_1, p_2 к p_c, p_o , то необходимо вычислить якобиан. Имеем

$$J = \begin{vmatrix} \frac{\partial p_{1x}}{\partial p_{cx}} & \frac{\partial p_{1x}}{\partial p_{cy}} & \frac{\partial p_{1x}}{\partial p_{cz}} & \frac{\partial p_{1x}}{\partial p_{ox}} & \frac{\partial p_{1x}}{\partial p_{oy}} & \frac{\partial p_{1x}}{\partial p_{oz}} \\ \frac{\partial p_{1y}}{\partial p_{cx}} & \frac{\partial p_{1y}}{\partial p_{cy}} & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial p_{2x}}{\partial p_{cx}} & \frac{\partial p_{2x}}{\partial p_{cy}} & \frac{\partial p_{2x}}{\partial p_{cz}} & \frac{\partial p_{2x}}{\partial p_{ox}} & \frac{\partial p_{2x}}{\partial p_{oy}} & \frac{\partial p_{2x}}{\partial p_{oz}} \end{vmatrix}.$$

Соответствующие производные легко вычислить с помощью (П4.1). Отличны от нуля

$$\begin{aligned} \frac{\partial p_{1x}}{\partial p_{cx}} = \frac{\partial p_{1y}}{\partial p_{cy}} = \frac{\partial p_{1z}}{\partial p_{cz}} &= \frac{m_1}{m_1 + m_2}; & \frac{\partial p_{1x}}{\partial p_{ox}} = \frac{\partial p_{1y}}{\partial p_{oy}} = \frac{\partial p_{1z}}{\partial p_{oz}} &= 1; \\ \frac{\partial p_{2x}}{\partial p_{cx}} = \frac{\partial p_{2y}}{\partial p_{cy}} = \frac{\partial p_{2z}}{\partial p_{cz}} &= \frac{m_2}{m_1 + m_2}; & \frac{\partial p_{2x}}{\partial p_{ox}} = \frac{\partial p_{2y}}{\partial p_{oy}} = \frac{\partial p_{2z}}{\partial p_{oz}} &= -1. \end{aligned}$$

После подстановки в (П4.2) получается

$$J = \begin{vmatrix} \frac{m_1}{m_1 + m_2} & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{m_1}{m_1 + m_2} & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{m_1}{m_1 + m_2} & 0 & 0 & 1 \\ \frac{m_2}{m_1 + m_2} & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{m_2}{m_1 + m_2} & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{m_2}{m_1 + m_2} & 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}.$$

Если прибавить четвертую строку к первой, пятую ко второй, а шестую к третьей, то получится выписанный ниже детерминант, абсолютная величина которого, очевидно, равна единице:

$$J = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{m_2}{m_1 + m_2} & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{m_2}{m_1 + m_2} & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{m_2}{m_1 + m_2} & 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}.$$

- Бозе частицы (бозоны) 140, 157
- Величина случайная 23
 — дискретная 23
 — непрерывная 23
- Вероятностей биномиальное распределение 21
- Вероятности плотность 24
 —, условие нормировки 30
- Вероятность безусловная 18
 — события 11, 51
 — условная 18
- Вина закон смещения 168
 — формула — *см.* Формула Вина
- Время релаксации 196, 226, 229, 231
- Газ идеальный, уравнение состояния 112
 — реальный 108
 —, свободная энергия 111
 —, уравнение состояния 123
 — электронный 177
 — вырожденный 181
 —, критерий вырождения 182
 —, — невырожденности 181
 —, — невырожденный 179
- Гиббса принцип — *см.* Принцип Гиббса
- Градиент функции 193
- Дебая температура — *см.* Температура Дебая
- Дисперсия 29, 240
 — тока 252
 —, шум дробовой (Шоттки) 253, 256
 —, — тепловой (джонсоновский) 253, 257
 — числа частиц 42, 243.
- Длина Дебая 88
 — свободного пробега средняя 230
- Закон Вольта 84
 — Ома — *см.* Плотность тока
 — смещения Вина 168
 — Стефана — Больцмана 168
- Излучательная способность 165
 — абсолютно черного тела 166
- Излучения квантованные 133
 —, квантовые числа 136
- Интеграл вероятности 41, 260
 — состояний 96
- Испытание (определение) 11
- Карно цикл 122
- Клапейрона — Менделеева уравнение 113
- Коэффициент диффузии 204
 — дрейфа 204
 — подвижности 205
- Майера соотношение 127
- Математическое ожидание 27
- Мезоны 157
- Мера количества информации 38
 — неожиданности 37
 — неопределенности ситуации 39
- Метод самосогласованного поля 85
- Омега-потенциал 150
 — бозонов 159
 — электронов 178
- Омега-потенциала спектральная плотность 163
- Опыт Перрена 79
 — Штерна — *см.* Распределение Максвелла
- Дэвисона и Джермера 132
 — Фабриканта, Сушкина, Бибирмана 132
- Плазма — *см.* Распределение Максвелла
- Планка формула — *см.* Формула Планка
- Плотность вероятности 24
 — импульса 44, 54
 — Максвелла 49
 — Максвелла — Больцмана 94
 —, условие нормировки 30
 — потока частиц 60, 62
 — состояний 162, 178
 — тока 65, 211
 —, закон Ома 211
- Постоянная Авогадро 49, 80
 — Больцмана 49, 78, 80
 — нормировочная 47
 — Стефана — Больцмана 168
- Потенциал химический 151, 155, 176, 183
- Потенциальный ящик 73, 177
- Принцип детального равновесия 74
 — неопределенности 197
 — неразличимости 136, 139
 — Паули 140, 174
- Прицельное расстояние 214
- Проводимость 211
 —, зависимость температурная 227, 228
- Пуассона уравнение — *см.* Уравнение Пуассона

Работа выхода 64
Разность потенциалов контактная 82
Распределение Бозе — Эйнштейна 160
— — — для фотонов 161
— Гаусса (нормальное) 35, 36
— Гиббса 95, 96
— — — большое каноническое 149
— — — — для фотонов 161
— — в квантовой статистике 140
— для газа идеального одноатомного 97
— Дрювестейна 239
— Максвелла (по скоростям) 53
— —, экспериментальная проверка (опыт Штерна) 66
— —, — — (плазма) 67
— Максвелла — Больцмана 100
— по энергии 55
— Пуассона 34
— Ферми — Дирака 176
Рэлея — Джинса формула — *см.* Формула Рэлея — Джинса

Сечение рассеяния эффективное 216
— — — дифференциальное 216
— — — полное 216
Событие достоверное 13
— случайное 11
Событий несовместимых полная группа 11
События случайного вероятности 11
— независимые 16
— несовместимые 13
— мера неожиданности 37
— равновозможные 14
Среднее значение 27, 50
— —, правило определения 27
Стирлинга формула — *см.* Формула Стирлинга

Температура Дебая 173
Теорема Лиувилля 194
Теплоемкость 126
— газов 126, 183
— молярная 126
— удельная 126
Термодинамики начало второе 120
— — третье 146
Уравнение Больцмана кинетическое 194, 196, 221

— Гиббса — Гельмгольца 116
— диффузии 201
— — для электронов 205
— Пуассона (самосогласованного поля) 87, 211
— состояния 112, 115, 153, 156
— Клапейрона — Менделеева 113
— Эйнштейна 206
Условие изотропности 44
— независимости движения 44
— нормировки 30, 47, 93, 141, 149

Фазовое пространство (μ -пространство) 93
— — — полное (гамма-пространство) 95
Ферми частицы (фермионы) 140, 174
Флуктуации 40, 104, 240
— объема 247
— температуры 248
— числа частиц 243
— энергии 248
Фонон 157, 171
Формула барометрическая 78
— Вина 167
— Планка 166
— Ричардсона 66
— Рэлея — Джинса 167
— Стирлинга 22
Формулы Найквиста 259
Фотон 130, 157, 161
Фотона волновое число 131
Функция распределения 60
— — квазиклассическая 199
— — Максвелла 60, 92, 209
— — — и Больцмана 93
— — — неравновесная 191
— — равновесная 93
— — электронов по скоростям 238

Шум дробовой — *см.* Дисперсия тока
— —, мощность 256
— тепловой 253, 257
— —, мощность 258

Энергетическая светимость 168
Энергия внутренняя 117, 152
— — свободная 116, 155
— — квантовой системы 141
Энтропия 117, 144, 154
—, принцип максимума 146
—, статистический смысл 119

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Курсы статистической физики для университетов

1. Терлецкий Я. П. Статистическая физика. 2-е изд. М., 1973.
2. Ансельм А. И. Основы статистической физики и термодинамики. М., 1973.

Пособия для пединститутов

3. Ноздрев В. Ф., Сенкевич А. А. Курс статистической физики. М., 1969.
4. Радужевич Л. В. Курс статистической физики. М., 1966.

Монографии

5. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. М., 1976.
6. Френкель Я. И. Статистическая физика. М. — Л., 1948.
7. Керзон Хуанг. Статистическая механика. М., 1966.
8. Кубо Р. Статистическая механика. М., 1967.
9. Хир К. Статистическая механика, кинетическая теория и стохастические процессы. М., 1976.
10. Исихара А. Статистическая физика. М., 1973.
11. Чемпен С., Каулинг Т. Математическая теория неоднородных газов. М., 1960.

Справочник

12. Бронштейн И. Н., Семендяев К. А. Справочник по математике для инженеров и учащихся втузов. 10-е изд. М., 1964.

Андрей Михайлович Васильев

ВВЕДЕНИЕ В СТАТИСТИЧЕСКУЮ ФИЗИКУ

Зав. редакцией литературы по физике и математике Е. С. Гридасова. Редактор С. А. Крылов. Младший редактор С. А. Доровских. Переплет художника В. И. Сидоренко. Художественный редактор В. П. Спирина. Технический редактор Е. И. Герасимова. Корректор Г. И. Кострикова

ИБ № 2150

Изд. № ФМ-642 Сдано в набор 10.04.80. Подп. в печать 09.10.80.
Формат 60×90^{1/16}. Бум. тип. № 1. Гарнитура литературная. Печать высокая.
Объем 17 усл. печ. л. 16,32 уч.-изд. л. Тираж 20 000 экз. Зак. № 434. Цена 80 коп.
Издательство «Высшая школа». Москва, Пеглинная ул., д. 29/14.
Московская типография № 8 Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли, Хохловский пер., 7.