Часто столкновительный член заменяется простым приближенным выражением

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{столк}} = \frac{f - f_e}{\tau} \equiv -\frac{g}{\tau}. \tag{6.17}$$

Это соответствует предположению о том, что вследствие столкновений отклонение функции распределения от равновесного значения просто экспоненциально затухает со временем. При этом τ иногда считают просто константой, или, в более общем случае, функцией от p. Эта константа характеризует скорость релаксации от неравновесного к равновесному состоянию, в связи с чем ее часто называют временем релаксации. Величина τ — одного порядка с временем свободного пробега, но не равна ему. Такой упрощенный подход полезен для качественного понимания многих задач, хотя и является весьма нестрогим.

ПРИМЕРЫ

1. Показать, что если в (1.68) полумакроскопическая переменная α описывает состояние малой подсистемы I рассматриваемой системы, то распределение флуктуаций этой переменной может быть записано в виде

$$P(\alpha') = Ce^{-W_{\text{мин}}(\alpha^*,\ \alpha')/kT^*},$$

где $W_{\text{мин}}(\alpha^*, \alpha')$ соответствует минимальной работе, которую следует совершить, чтобы перевести подсистему I из равновесного состояния α^* в состояние $\alpha^* + \alpha'$ при учете взаимодействия с остальной частью системы, а T^* — значение температуры в состоянии равновесия, т. е. температура подсистемы II.

РЕШЕНИЕ

Соотношение (1.68) применимо ко всей системе I + II. Пусть при переходе подсистемы I из состояния α^* в состояние $\alpha^* + \alpha'$ полная система I + II переходит из состояния A^* в $A^* + A'$. При этом совершается некоторая работа, которая в случае квазистатического (или обратимого) перехода должна иметь минимальную величину; таким образом, можно написать

$$W_{\text{мин}}(\alpha^*, \alpha') = \int_{A^*}^{A^*+A'} (dU - T\,dS), \tag{1}$$

где U и S — соответственно внутренняя энергия и энтропия полной системы I + II, T — температура системы на каждой из промежуточных стадий процесса. Так как изменение α' соот-

ветствует изменению состояния достаточно малой подсистемы I, отклонение A' состояния полной системы I + II от равновесного можно считать очень малым и, следовательно, полагать, что в состоянии $A^* + A'$ температура T равна T^*. При рассмотрении флуктуаций полную систему нужно считать изолированной, так что в состоянии $A^* + A'$ система имеет ту же внутреннюю энергию E, как и в состоянии A^*. В таком случае соотношение (1) можно записать в виде

$$W_{\text{мин}}(\alpha^*, \alpha') = -T^* \{S(E, N, V, \alpha^* + \alpha') - S(E, N, V, \alpha^*)\}. \qquad (2)$$

Подставляя (2) в (1.68), приходим к требуемому выражению.

2. Для разреженного газа с максвелловским распределением молекул по скоростям найти среднее время свободного пробега, т. е. среднее время между двумя последовательными столкновениями некоторой молекулы. При этом рассматривать молекулу как упругую сферу радиусом a. Найти также среднюю длину свободного пробега, т. е. среднее расстояние, которое пролетает молекула за время свободного пробега.

С помощью полученных формул определить значения соответствующих величин для азота N_2 (считая $a = 1{,}90$ Å) при нормальных условиях (0° С и 1 *атм*).

РЕШЕНИЕ

Для упрощения вычислений предположим, что мы имеем смесь газов, один из которых состоит из молекул с массой m_1, а другой — из молекул с массой m_2, и будем учитывать столкновения между молекулами разных сортов. Обозначим их радиусы через a_1 и a_2 и скорости через $\boldsymbol{v}_1$ и $\boldsymbol{v}_2$. При этом скорость центра масс $\boldsymbol{V}$ и скорость относительного движения $\boldsymbol{u}$ будут равны

$$\boldsymbol{V} = \frac{m_1\boldsymbol{v}_1 + m_2\boldsymbol{v}_2}{m_1 + m_2}, \qquad \boldsymbol{u} = \boldsymbol{v}_2 - \boldsymbol{v}_1. \qquad (1)$$

За единицу времени в единице объема происходит

$$f_1\, d\boldsymbol{v}_1 f_2\, d\boldsymbol{v}_2\, \pi (a_1 + a_2)^2 \{\sin^2(\theta + d\theta) - \sin^2\theta\}\, u \qquad (2)$$

столкновений типа изображенных на фиг. 134. Здесь f_1 и f_2 — максвелловские функции распределения (1.100), умноженные на плотность числа молекул. Из (1) получаем

$$\begin{gathered} m_1\boldsymbol{v}_1^2 + m_2\boldsymbol{v}_2^2 = (m_1 + m_2)\boldsymbol{V}^2 + \mu\boldsymbol{u}^2, \\ \mu^{-1} = m_1^{-1} + m_2^{-1}, \end{gathered} \qquad (3)$$

$$d\boldsymbol{v}_1\, d\boldsymbol{v}_2 = \left|\frac{\partial(\boldsymbol{v}_1, \boldsymbol{v}_2)}{\partial(\boldsymbol{V}, \boldsymbol{u})}\right| d\boldsymbol{V}\, d\boldsymbol{u} = d\boldsymbol{V}\, d\boldsymbol{u}. \qquad (4)$$

Используя эти соотношения, проинтегрируем (2) по всем возможным ориентациям линии, соединяющей центры молекул, в пределах $0 < \theta < \pi/2$, откуда

$$N_{12} = \int\int d\boldsymbol{V} d\boldsymbol{u} n_1 n_2 \frac{(m_1 m_2)^{3/2}}{(2\pi kT)^3} \exp\left\{-\frac{(m_1+m_2)\boldsymbol{V}^2 + \mu \boldsymbol{u}^2}{2kT}\right\} \times$$

$$\times \pi (a_1 + a_2)^2 \boldsymbol{u} \int_0^{\pi/2} 2 \sin\theta \cos\theta \, d\theta =$$

$$= n_1 n_2 \left(\frac{\mu}{2\pi kT}\right)^{3/2} \int_0^{\infty} 4\pi u^2 \, du e^{-\mu u^2/2kT} \pi (a_1 + a_2)^2 u =$$

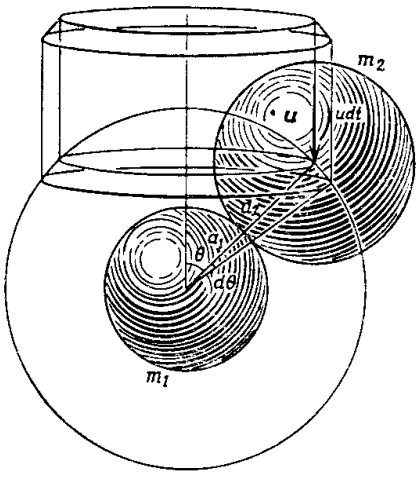
$$= 2 n_1 n_2 (a_1 + a_2)^2 \sqrt{\frac{2\pi kT}{\mu}}. \qquad (5)$$

Полученное выражение дает среднее число столкновений молекул разных сортов в единицу времени в единичном объеме газа. Среднее число столкновений одной молекулы можно получить, разделив N_{12} на n_1. Из вычисленного таким образом числа столкновений в единицу времени находим среднее время между столкновениями

$$\tau = \left\{4n\pi d^2 \sqrt{\frac{kT}{\pi m}}\right\}^{-1} = \frac{1}{4n\sigma}\sqrt{\frac{\pi m}{kT}}, \qquad (6)$$

где мы положили $m_1 = m_2 = m$, $n_1 = n_2 = n$, $a_1 = a_2 = d/2$, $\sigma = \pi d^2$ — сечение рассеяния. Расстояние, пролетаемое молекулой за этот промежуток времени, можно вычислить по формуле

$$l = \tau \bar{v} = \tau \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \frac{1}{n\sigma\sqrt{2}}. \qquad (7)$$



Фиг. 134

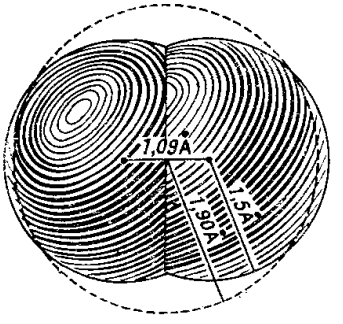
Плотность числа частиц найдем из уравнения состояния идеального газа $p = nkT$. При $p = 1$ *атм* $= 1{,}013 \cdot 10^6$ *дин/см*^{2} и $T = 273°$K получаем $n = 2{,}69 \cdot 10^{19}$ *см*$^{-3}$. Сечение рассеяния $\sigma = \pi d^2 = 4\pi a^2$ при $a = 1{,}90 \cdot 10^{-8}$ *см* равно $45{,}4 \cdot 10^{-16}$ *см*^{2}. Масса молекулы азота $m = 28{,}0 \cdot 1{,}66 \cdot 10^{-24} = 46{,}5 \cdot 10^{-24}$ *г*, где 28, 0 — молекулярный вес азота. Таким образом получаем $\bar{v} = \sqrt{8kT/\pi m} = 453$ *м/сек*.

Из (7) находим $l = 5{,}79 \cdot 10^{-6} = 5{,}8 \cdot 10^{-6}$ *см*. Среднее время свободного пробега τ при этом оказывается равным $\tau = l/\bar{v} = 1{,}29 \cdot 10^{-10}$ *сек*.

З а м е ч а н и е 1. Из рассмотрения, предшествовавшего выражению (7), которое называется равенством Максвелла, не очевидно, что в качестве $\bar{v}$ нужно брать среднюю скорость $\bar{v} = \sqrt{8kT/\pi m}$.

З а м е ч а н и е 2. Среднее расстояние между молекулами газа $1/n^{1/3}$ при нормальных условиях (давлении 1 *атм* и температуре 0° С) равно $^1/_3 \cdot 10^{-6}$ *см*. Заметим, что эта величина более чем в 17 раз меньше вычисленной нами величины l.

З а м е ч а н и е 3. Радиус молекулы N_2 мы полагали равным $a = 1{,}90$ Å. Эта величина представляет собой усредненный радиус, вычисленный по экспериментальным значениям коэффициентов вязкости, теплопроводности и диффузии. На фиг. 135 приведена действительная форма молекулы, построенная с использованием вандерваальсовских радиусов атомов (1,5 Å для N) и расстояния между ядрами (1,09 Å в молекуле N_2). Предполагаемая при решении этой задачи сферическая форма, конечно, отличается от представленной на фиг. 135 и называется кинетической оболочкой (kinetic theory shell); на фиг. 135 она изображена пунктиром.



Фиг. 135. Молекула N_2

3. Оценить величину теплопроводности электронного газа в металле, опираясь на следующие допущения:

а) все электроны движутся с одинаковой скоростью v;

б) каждый электрон изотропно рассеивается (например, примесями в металле) через интервалы времени τ, одинаковые для всех электронов;

в) после рассеяния энергия каждого электрона точно равна средней энергии u (приходящейся на один электрон) электронного газа в точке, где произошло рассеяние.

РЕШЕНИЕ

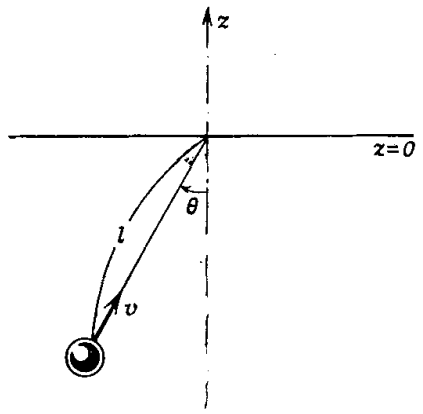
Пусть в системе существует градиент температуры, направленный вдоль оси z, причем предполагается, что изменение температуры $T(z)$ на длине свободного пробега $l = \tau v$ много меньше самой температуры T. Так как средняя энергия u есть функция температуры T, она тоже зависит от координаты z, поэтому мы можем обозначить ее через $u(z)$.

Поток тепла q, определяемый как количество энергии, переносимой за единицу времени через единичный элемент плоскости

$z = 0$, и теплопроводность λ связаны соотношением

$$q = -\lambda \frac{\partial T}{\partial z}. \tag{1}$$

Отметим, что каждый электрон, проходящий через плоскость $z = 0$, движется свободно в течение времени порядка среднего времени свободного пробега τ. Предположим для удобства, что каждый электрон движется свободно в течение интервала времени τ, непосредственно предшествующего достижению плоскости $z = 0$. Если траектория электрона образует угол θ с направлением $-z$, как показано на фиг. 136, то в силу предположения «в» он переносит количество энергии, равное $u(-l\cos\theta)$. Так как градиент температуры предполагается малым, можно положить



Фиг. 136

$$u(-l\cos\theta) \approx u(0) - l\cos\theta \left(\frac{\partial u}{\partial z}\right)_{z=0}. \tag{2}$$

По предположению, вероятность того, что траектория электрона образует с осью $-z$ угол, лежащий в интервале $(\theta, \theta + d\theta)$, равна $2\pi \sin\theta\, d\theta/4\pi$. Следовательно, число электронов, пересекающих единичный элемент плоскости $z = 0$ за единицу времени под данным углом (с точностью до $d\theta$) с осью z, дается выражением

$$nv\cos\theta \cdot \frac{1}{2}\sin\theta\, d\theta, \tag{3}$$

где n — плотность числа электронов. Полный поток энергии через единичный элемент плоскости $z = 0$ за единицу времени, т. е. поток тепла определяем, интегрируя (3) по θ от 0 до π:

$$q = -\frac{1}{2} nvl \frac{\partial u}{\partial z} \int_0^{\pi} \cos^2\theta \sin\theta\, d\theta = -\frac{1}{3} nvl \frac{\partial u}{\partial z}. \tag{4}$$

Здесь $\partial u/\partial z = (\partial u/\partial T)\, \partial T/\partial z$, а $\partial u/\partial T$ есть теплоемкость, отнесенная к одному электрону, умножив которую на n, мы получим теплоемкость единицы объема электронного газа. В результате, сопоставляя (4) с (1), находим

$$\lambda = \frac{1}{3} Cvl. \tag{5}$$

Замечание. Проведенный расчет справедлив, если электрический ток равен нулю. В нашей модели это условие формально

выполняется при интегрировании выражения (3) от 0 до π. Для этого, правда, необходимо, чтобы давление p было постоянным, а так как температура T является функцией z, плотность числа частиц должна тоже зависеть от z. Внутренняя энергия u, вообще говоря, является функцией от n и T, так что в нашем решении остается неясным, какая теплоемкость входит в производную $\partial u/\partial z$.

Тем не менее рассмотренная модель является довольно хорошим приближением для сильно вырожденного электронного газа.

4. Определить электропроводность однородного металла при температуре T, предполагая, что уравнение Больцмана для сильно вырожденного электронного газа имеет вид

$$\frac{\partial f}{\partial t}+\boldsymbol{v}\cdot\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{x}}-e\boldsymbol{E}\cdot\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{p}}=-\frac{f-f_0}{\tau},$$

где $-e$ — электрический заряд электрона, $\boldsymbol{p}$ — импульс. Равновесная функция распределения представляет собой распределение Ферми $f_0(\varepsilon)$, где $\varepsilon=\varepsilon(\boldsymbol{p})$ — энергия электрона. Предполагается, что электрическое поле $\boldsymbol{E}$ однородно и что время релаксации τ зависит только от T и ε [т. е. τ зависит от $\boldsymbol{p}$ только через $\varepsilon(\boldsymbol{p})$].

В частности, вычислить электропроводность в случае, когда $\varepsilon(\boldsymbol{p})$ есть квадратичная функция $\varepsilon=p^2/2m^*$, где m^* — эффективная масса.

РЕШЕНИЕ

Достаточно найти плотность тока в виде выражения, пропорционального электрическому полю. Для однородного стационарного случая уравнение Больцмана принимает вид

$$-e\boldsymbol{E}\cdot\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{p}}=-\frac{f-f_0}{\tau}. \tag{1}$$

Чтобы определить выражение для тока с точностью до первого порядка по $\boldsymbol{E}$, функцию распределения f в левой части уравнения можно заменить нулевым приближением f_0, т. е. решением для случая $\boldsymbol{E}=0$. Учитывая, что f_0 является функцией ε, получаем

$$f=f_0+\frac{\partial f_0}{\partial\varepsilon}\tau e\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{E}\qquad\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial \boldsymbol{p}}=\boldsymbol{v}\right). \tag{2}$$

Умножая обе стороны соотношения (2) на $-e\boldsymbol{v}$ и интегрируя по всем возможным значениям импульсов, находим плотность тока

$$\boldsymbol{j}=-e\int\boldsymbol{v}f\frac{2d\boldsymbol{p}}{h^3}=e^2\int\left(-\frac{\partial f_0}{\partial\varepsilon}\right)\tau\boldsymbol{v}\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{E}\frac{2d\boldsymbol{p}}{h^3}. \tag{3}$$

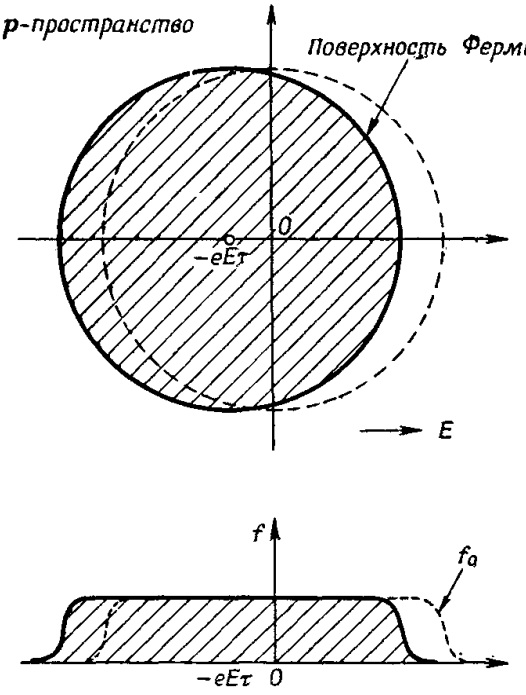
Здесь $d\boldsymbol{p}$ означает $dp_x\,dp_y\,dp_z$, а весовой множитель 2 учитывает спин электронов. Таким образом, компоненты тензора электропроводности равны

$$\sigma_{\alpha\beta} = e^2 \int \tau v_\alpha v_\beta \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\right) \frac{2d\boldsymbol{p}}{h^3} =$$

$$= e^2 \int \tau \overline{v_\alpha v_\beta} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\right) D(\varepsilon)\, d\varepsilon \quad (\alpha, \beta = x, y, z), \tag{4}$$

где $D(\varepsilon)$ — плотность состояний в зоне проводимости, а $\overline{v_\alpha v_\beta}$ — среднее от $v_\alpha v_\beta$ по энергетической поверхности ε.

Если система электронов сильно вырождена, производная $-\partial f_0/\partial\varepsilon$ обладает резким максимумом при $\varepsilon = \mu$ (μ — химический потенциал), так что (4) можно приближенно записать в виде



Фиг. 137

$$\sigma_{\alpha\beta} = e^2\tau(\mu)\, \overline{v_\alpha v_\beta}^F\, D(\mu), \tag{5}$$

где $\overline{v_\alpha v_\beta}^F$ представляет собой значение $\overline{v_\alpha v_\beta}$ на поверхности Ферми $\varepsilon = \mu$.

В случае сферической энергетической поверхности $\varepsilon(\boldsymbol{p}) = \boldsymbol{p}^2/2m^*$ имеем $\boldsymbol{v} = \boldsymbol{p}/m^*$, $\overline{v_\alpha v_\beta} = \delta_{\alpha\beta}(2\varepsilon/3m^*)$ и $D(\varepsilon) = \sqrt{2\varepsilon}m^{*3/2}/\pi^2\hbar^3$. При этом

$$\sigma = \frac{1}{3}e^2\tau(\mu)\frac{(2m^*\mu)^{3/2}}{m^*\pi^2\hbar^3} = \frac{ne^2}{m^*}\tau(\mu), \tag{6}$$

где $n = (2m^*\mu)^{3/2}/3\pi^2\hbar^3$ — плотность числа электронов.

Замечание. Из (2) следует, что наличие электрического тока соответствует сдвигу центра распределения Ферми. Особенно ясно это свойство проявляется в случае $\varepsilon(\boldsymbol{p}) = \boldsymbol{p}^2/2m^*$

$$f \approx f_0(\varepsilon + \tau e\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{E}) \approx f_0\left(\frac{1}{2m^*}|\,\boldsymbol{p} + \tau e\boldsymbol{E}\,|^2\right). \tag{7}$$

Здесь величина $-e\boldsymbol{E}\tau$ представляет собой сдвиг центра распределения Ферми (фиг. 137).

ОТСТУПЛЕНИЕ 13

Соотношения взаимности Онсагера и термодинамика необратимых процессов. Многие физические явления характеризуются определенным видом симметрии, часто называемой взаимностью. Например, сигнал, посланный из точки A и принятый в точке B, воспринимается в точно таком же виде, как если бы он был послан из B в противоположном направлении и принят в точке A. Распространение сигнала обладает свойством взаимности. В необратимых процессах (здесь мы для простоты и ясности ограничимся рассмотрением стационарных процессов) мы обычно имеем дело с различными потоками, например потоком тепла, электрическим током, потоком частиц и т. д. Эти потоки обычно вызываются силами, которые в свою очередь обусловлены общим свойством природы восстанавливать равновесное состояние системы, если она была из него выведена.

Если состояние системы достаточно близко к равновесному, можно предположить, что между потоками различных типов J_i ($i = 1, 2, \ldots$) и термодинамическими силами X_k ($k = 1, 2, \ldots$) существуют линейные соотношения

$$J_i = \sum_k L_{ik} X_k;$$

при этом сила X_i называется сопряженной потоку J_i. Коэффициенты L_{ik} носят название *кинетических коэффициентов*; к ним относятся, в частности, коэффициенты теплопроводности, диффузии, электропроводности и т. д. Вообще говоря, недиагональные элементы матрицы L_{ik} не равны нулю; они соответствуют перекрестным эффектам.

Эмпирически давно было обнаружено существование соотношений взаимности $L_{ki} = L_{ik}$. Например, тензор электропроводности в анизотропном кристалле симметричен. Чем это можно объяснить? В данном случае взаимность выступает в несколько иной форме, чем в упоминавшемся примере с распространением сигнала, где она обусловлена динамическими законами распространения электромагнитных или звуковых волн. (Хотя, строго говоря, принцип взаимности при распространении сигналов также является частным случаем теоремы взаимности Онсагера.) Взаимность кинетических коэффициентов не является прямым следствием подобных динамических законов. Онсагер [1] поставил этот вопрос и дал на него ответ. Его доказательство, появившееся в 1931 г., было основано на анализе процессов флуктуаций и обратимости динамических законов, управляющих микроскопическими процессами, лежащими в основе всех наблюдаемых макроскопических явлений.

Полное понимание фундаментальной важности теоремы взаимности Онсагера пришло значительно позже. В течение второй мировой войны и после нее стала быстро развиваться (в основном в Европе) так называемая квазитермодинамика и термодинамика необратимых процессов, т. е. феноменологический подход к неравновесным процессам, который должен был выявить внутренние соотношения между необратимыми процессами при различных, но сходных условиях. Такой подход был бы значительно менее плодотворен, если бы мы не располагали соотношениями взаимности Онсагера, которые фактически составили основу всей теории. Изложение квазитермодинамики можно найти в книгах де Гроота [2], Пригожина [3], Беккера [4], де Гроота и Мазура [5]. Следует также отметить, что теорема взаимности Онсагера глубоко связана с так называемой флуктуационно-диссипационной теоремой и с последними достижениями статистической механики необратимых процессов (см. отступление 14).