ЗАДАЧИ

[А]

1. Пусть дана подсистема с некоторой массой (с определенным числом молекул), принадлежащая большой однородной системе. При рассмотрении флуктуации термодинамических переменных α, описывающих ее состояние, можно воспользоваться результатами, полученными в примере 1.

а. Показать, что вероятность обнаружить отклонение α' величины α от ее равновесного значения α^* можно представить в виде

$$P(\alpha') = C \exp\left[\frac{1}{2kT^*}(\Delta p \Delta V - \Delta T \Delta S)\right],$$

где T^* — температура в равновесном состоянии. При этом предполагается, что отклонение α' не слишком велико и что распределение вероятностей можно считать гауссовым.

Указание. Воспользоваться соотношением, определяющим минимальную работу

$$W_{\text{мин}} = \Delta U - T^* \Delta S + p^* \Delta V,$$

и применить его к процессу, в котором изменения ΔU, ΔS и ΔV заданы, а T^* и p^* представляют собой равновесные температуру и давление. Затем разложить ΔU до членов второго порядка по ΔS и ΔV.

б. Полагая параметр α равным V и T, найти $\overline{\Delta V^2}$, $\overline{\Delta V \Delta T}$ и $\overline{\Delta T^2}$.

в. Найти $\overline{\Delta p^2}$.

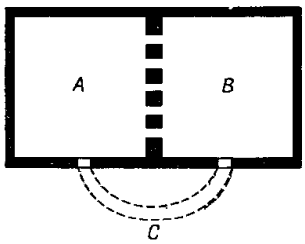
2. Распределение вероятностей энергии E и объема V подсистемы, рассмотренной в предыдущей задаче, можно отождествить с T — p-распределением (см. гл. 1, § 13), если остальную часть полной системы считать термостатом с постоянной температурой T^* и постоянным давлением p^*. Исходя из этого, вывести распределение вероятностей, рассмотренное в предыдущей задаче, и найти $\overline{\Delta E^2}$, $\overline{\Delta V^2}$ и $\overline{\Delta E \Delta V}$.

3. Рассмотреть флуктуации числа молекул N_1 растворенного вещества в небольшой части двухкомпонентного раствора, содержащей определенное число N_0 молекул растворителя. Применив результаты к разбавленным растворам, вывести соотношение между флуктуацией величины N_1 и осмотическим давлением. Температуру можно считать постоянной и ее флуктуациями пренебречь. (*Указание.* Обобщить решение задачи 1 так, чтобы учесть изменение N_1, или, что эквивалентно, воспользоваться T — μ-распределением.)

4. Показать, что в стационарном состоянии давления p_A и p_B разреженного газа, заключенного в двух камерах A и B, разделенных пористой перегородкой, удовлетворяют соотношению

$$\frac{p_A}{p_B} = \sqrt{\frac{T_A}{T_B}},$$

где T_A и T_B — соответственно температуры в двух камерах. Рассмотреть, что произойдет, если обе камеры соединить трубой C,



Фиг. 138

как показано на фиг. 138. (*Указание.* Рассмотреть равновесие газа, протекающего через малые отверстия в пористой перегородке.)

5. Оценить коэффициент вязкости разреженного газа, исходя из следующих допущений:

а. Скорость теплового движения всех молекул одинакова.

б. При столкновениях с другими молекулами, происходящих через равные промежутки времени τ, каждая молекула рассеивается изотропно.

в. Средняя скорость молекулы непосредственно после столкновений равна скорости V потока газа в точке, где произошло столкновение. (*Указание.* Скорость молекулы является векторной суммой скорости потока и скорости теплового движения. Вязкие силы возникают в результате обмена импульсом между слоями, в которых скорость потока различна. При вычислении переноса импульса воспользоваться методом примера 3.)

6. Пусть зеркало, размер которого меньше средней длины свободного пробега молекул, подвешено на тонкой проволоке в разреженном газе, имеющем температуру T и давление p, и вращается с угловой скоростью ω. Показать, что на зеркало действует момент сил $-\zeta\omega$, причем коэффициент трения ζ равен

$$\zeta = \frac{2m\bar{v}pI}{\sigma kT},$$

где $\bar{v} = \sqrt{8kT/\pi m}$, I — момент инерции, σ — масса единицы поверхности зеркала, m — масса молекулы газа.

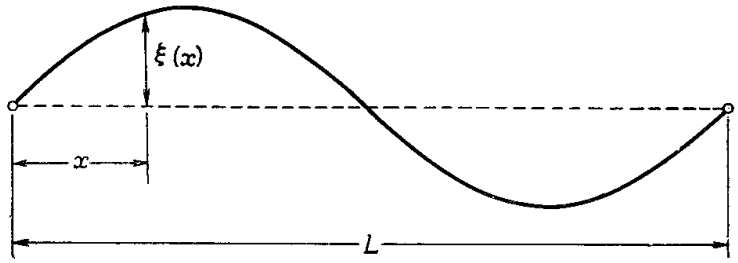
7. Найти электропроводность металла, вычисляя среднюю скорость электронов в предположении, что каждый электрон через равные промежутки времени τ испытывает изотропное рассеяние (на примесях).

8. Для невырожденных электронов в полупроводнике можно считать, что функция распределения f_0 в уравнении Больцмана в примере 4 совпадает с распределением Максвелла — Больцмана. Вычислить электропроводность для этого случая, полагая $\varepsilon(\boldsymbol{p}) = \boldsymbol{p}^2/2m^*$, $\tau = A\,|\boldsymbol{v}|\,s$, где $A > 0$ и $s > -7$ — постоянные.

9. Вычислить тензор электропроводности однородного металла в однородном статическом магнитном поле $\boldsymbol{H}$, предполагая, что уравнение Больцмана имеет вид такой же, как в примере 4, и что $\varepsilon(\boldsymbol{p}) = \boldsymbol{p}^2/2m^*$, где m^* — эффективная масса.

[Б]

10. Найти среднюю флуктуацию отклонения от прямой линии для каждой точки струны, натянутой с постоянным натяжением между двумя фиксированными точками, как показано на фиг. 139.



Фиг. 139

При этом считать, что отклонение мало по сравнению с длиной струны. (*Указание*. Разложить отклонение $\xi(x)$ в ряд Фурье и рассматривать фурье-коэффициенты отклонения A_1, A_2, ... как обобщенные координаты, описывающие отклонения.)

11. Показать, что число молекул N_A, находящихся в макроскопической области V_A жидкости, удовлетворяет соотношению

$$\langle (N_A - \langle N_A \rangle)^2 \rangle = \langle N_A \rangle \left\{ 1 + n \int [g(R) - 1]\, d\boldsymbol{R} \right\},$$

где n — средняя плотность числа молекул, $g(R)$ — радиальная функция распределения (или корреляционная функция), опреде-

ляемая соотношением (5.36). Кроме того, показать, что

$$n \int \{g(R) - 1\} \, d\boldsymbol{R} = nkT\varkappa_T - 1,$$

где $\varkappa_T$ — изотермическая сжимаемость.

12. Пусть частица движется вдоль оси x таким образом, что в течение каждого интервала времени τ она может с равной вероятностью сместиться на отрезки $+a$ или $-a$. При этом вероятность того, что частица, начавшая свое движение из точки xa, через время $t = n\tau$ достигнет точки ya, определяется уравнением Смолуховского

$$P_n(x \mid y) = \sum_{z=-\infty}^{\infty} P_{n-1}(x \mid z) P_1(z \mid y), \qquad n \geqslant 1,$$

где

$$P_1(x \mid y) = \frac{1}{2} \delta_{y,\, x-1} + \frac{1}{2} \delta_{y,\, x+1}, \quad P_0(x \mid y) = \delta_{x,\, y}.$$

Найти $P_n(x \mid y)$ путем решения уравнения Смолуховского. В частности, рассмотреть асимптотическую форму решения при очень больших n. [*Указание.* Ввести величину

$$\sum_{y=-\infty}^{\infty} P_n(x \mid y) \xi^y = Q_n(\xi)$$

и решить уравнение для Q_n, а затем определить $P_n(x \mid y)$ как коэффициенты разложения $Q_n(\xi)$ по степеням ξ.]

13. Компонента скорости v микроскопической частицы (например, коллоидной частицы), взвешенной в жидкости с температурой T, удовлетворяет уравнению движения

$$m \frac{dv}{dt} = -\zeta v + F(t),$$

где m — масса частицы, ζ — коэффициент трения, $F(t)$ — флуктуирующая часть силы, с которой молекулы жидкости действуют на частицу. Пусть $F(t)$ является стохастической переменной, и пусть ее среднее значение и корреляционная функция соответственно равны

$$\overline{F(t)} = 0, \qquad \overline{F(t) F(t')} = 2\zeta kT \delta(t - t').$$

В этих предположениях найти среднее значение и корреляционную функцию компоненты скорости v частицы. Кроме того, вычислить среднеквадратичное смещение частицы за достаточно боль-

шой интервал времени ($t \gg m/\zeta$). (*Указание.* Решить приведенное дифференциальное уравнение и выразить v через F.)

Замечание. Приведенное выше уравнение движения микроскопической частицы называется *уравнением Ланжевена*, а тепловое движение такой частицы называется *броуновским движением* [1]).

14. Вычислить теплопроводность металла, предполагая, что в уравнении Больцмана, рассмотренном в примере 4, электрическое поле положено равным нулю, а вместо него введен однородный и стационарный градиент температуры. Рассмотреть случай $\varepsilon(\boldsymbol{p}) = \boldsymbol{p}^2/2m^*$ (m^* — эффективная масса) и $\tau = A v^s$, где $A > 0$ и $s > -7$ — постоянные.

[В]

15. Найти силу сопротивления, действующую на сферу, движущуюся с постоянной скоростью в разреженном равновесном газе с температурой T. Предполагается, что радиус сферы много больше радиуса молекул газа, но много меньше их длины свободного пробега. Столкновения между сферой и молекулами газа считать идеально упругими (поверхность сферы гладкая).

16. Пусть молекулы с эффективным радиусом a и постоянным моментом μ взвешены в жидкости с коэффициентом вязкости η, и пусть функция $f(\theta, \varphi, t)$ описывает распределение ориентаций диполей. Изменение функции f под действием электрического поля $E(t)$ определяется уравнением

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{B}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left\{\sin\theta\left(\frac{\partial f}{\partial\theta} + \frac{\mu E(t)\sin\theta}{kT} f\right)\right\} + \frac{B}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 f}{\partial\varphi^2},$$

где $B = kT/8\pi\eta a^3$ — коэффициент вращательной диффузии, T — температура жидкости, а полярные углы (θ, φ) определяют ориентацию диполей относительно полярной оси, за которую принято направление электрического поля. Найти комплексную диэлектрическую проницаемость, считая $|\mu E(t)| \ll kT$.

Указание. Если электрическая индукция $D(t)$ связана с электрическим полем $E(t)$ (которое следует считать равным нулю при $t \to -\infty$) линейным уравнением вида

$$D(t) = \varepsilon_\infty E(t) + \int_{-\infty}^{t} \varphi(t-t') E(t')\, dt',$$

[1]) Хорошее изложение теории броуновского движения см. в учебнике [17].— *Прим. ред.*

то комплексная *диэлектрическая проницаемость* $\varepsilon(\omega)$ определяется как фурье-образ функции релаксации $\varphi(t)$

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \int_0^\infty \varphi(t)\, e^{-i\omega t}\, dt.$$

Решить приведенное уравнение для f и вычислить электрическую поляризацию.

17. Вывести выражения для коэффициентов объемной и сдвиговой вязкостей и теплопроводности разреженного газа, для которого уравнение Больцмана имеет вид

$$\frac{\partial f}{\partial t} + v_x \frac{\partial f}{\partial x} + v_y \frac{\partial f}{\partial y} + v_z \frac{\partial f}{\partial z} = -\frac{f - f_0}{\tau},$$

где f_0 — локально равновесное распределение, т. е. распределение Максвелла, соответствующее локальной плотности числа частиц $n(\boldsymbol{x})$, локальной температуре $T(\boldsymbol{x})$ и локальной скорости потока $V(\boldsymbol{x})$. Здесь $\boldsymbol{x} = (x, y, z)$ — радиус-вектор, а $\boldsymbol{v} = (v_x, v_y, v_z)$ — вектор скорости. Предполагается, что время релаксации τ является функцией от $|\boldsymbol{v} - \boldsymbol{V}|$. Полученные выражения вычислить для случая $\tau = A\,|\boldsymbol{v} - \boldsymbol{V}|^s$, где $A > 0$ и $s > -9$ — постоянные.

18. Иногда при рассмотрении движения электрона в молекуле, находящейся в разреженном газе, можно пользоваться представлением о гармоническом осцилляторе, уравнение движения которого имеет вид

$$\frac{d\boldsymbol{x}}{dt} = \frac{\boldsymbol{p}}{m}, \qquad \frac{d\boldsymbol{p}}{dt} = -m\omega_0^2 \boldsymbol{x} - e\boldsymbol{E}(t),$$

где $\boldsymbol{x}$ и $\boldsymbol{p}$ — соответственно радиус-вектор и импульс электрона в молекуле, m — масса, $-e$ — заряд электрона, ω_0 — характеристическая угловая частота, $\boldsymbol{E}(t)$ — внешнее электрическое поле. Показать, что среднее значение $\bar{f}(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{p}, t)$ функции распределения электронов $f(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{p}, t)$, полученное путем усреднения по времени и по всем возможным положениям осциллятора в моменты столкновений, удовлетворяет уравнению

$$\frac{\partial \bar{f}}{\partial t} + \frac{\boldsymbol{p}}{m} \cdot \frac{\partial \bar{f}}{\partial \boldsymbol{x}} + \{-m\omega_0^2 \boldsymbol{x} - e\boldsymbol{E}(t)\} \cdot \frac{\partial \bar{f}}{\partial \boldsymbol{p}} = -\frac{\bar{f} - f_0}{\tau}.$$

При этом предполагать, что столкновения между молекулами происходят через среднее время τ свободного пробега и что функция распределения электронов после столкновения сразу переходит в равновесную функцию распределения $f_0(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{p}, t)$.

19. Пусть столкновительный член уравнения Больцмана для системы электронов имеет вид (6.9), а оператор D определяется следующим образом:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{столк}} \equiv -Df = -f(\boldsymbol{v}) \int W(\boldsymbol{v}, \boldsymbol{v}')\, d\boldsymbol{v}' + \int W(\boldsymbol{v}', \boldsymbol{v})\, f(\boldsymbol{v}')\, d\boldsymbol{v}',$$

где $W(\boldsymbol{v}, \boldsymbol{v}')\, d\boldsymbol{v}'$ — вероятность перехода электрона, имевшего скорость $\boldsymbol{v}$, в состояние, в котором его скорость лежит в интервале $\boldsymbol{v}', \boldsymbol{v}' + d\boldsymbol{v}'$ (для простоты считаем столкновения упругими). Решить кинетическое уравнение Больцмана с точностью до членов первого порядка по $\boldsymbol{E}$, принимая в качестве начального условия, что при $t = -\infty$ функция распределения электронов равна равновесной функции f_0, а $\boldsymbol{E} = 0$. Показать, что общее выражение для плотности электрического тока в момент времени t имеет вид

$$j_i(t) = \sum_l \int_{-\infty}^{t} E_l(t')\, dt' \Phi_{li}(t - t') \quad (i,\ l = x,\ y,\ z),$$

где

$$\Phi_{li}(t) = \frac{\langle j_i(t)\, j_l(0)\rangle}{kT}.$$

Здесь $\langle j_i(t)\, j_l(0)\rangle$ — корреляционная функция электрического тока, который в форме флуктуаций существует в равновесной системе электронов. Используя этот результат, выразить статическую и динамическую электропроводности через корреляционную функцию.

РЕШЕНИЯ

1. а. Пусть ΔU, ΔS и ΔV представляют собой соответственно приращения U, S, V при изменении α на α'. Требуемая для этого минимальная работа равна

$$W_{\text{мин}} = \Delta U - T^* \Delta S + p^* \Delta V, \tag{1}$$

где T^* и p^* — равновесные значения температуры и давления. Разложим ΔU по степеням ΔS и ΔV:

$$\Delta U = T^* \Delta S - p^* \Delta V + \\ + \frac{1}{2}\left\{\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)^* (\Delta S)^2 + 2\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S\, \partial V}\right)^* \Delta S \Delta V + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)^* (\Delta V)^2\right\}, \tag{2}$$

где звездочкой (*) помечены величины, соответствующие состоянию равновесия. Подставляя в (2) выражения

$$\Delta T = \Delta\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right) = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)^* \Delta S + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}\right)^* \Delta V,$$

$$-\Delta p = \Delta\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right) = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S\, \partial V}\right)^* \Delta S + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)^* \Delta V,$$