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

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

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

получаем

$$W_{\text{мин}} = \frac{1}{2}(\Delta T \Delta S - \Delta p \Delta V). \tag{3}$$

Подстановка этого результата в выражение для $P(\alpha')$, приведенное в примере 1, дает

$$P(\alpha') = C \exp\left\{\frac{1}{2kT^*}[\Delta p \Delta V - \Delta T \Delta S]\right\}, \tag{4}$$

где C — нормировочная постоянная.

б. Чтобы найти искомые величины, нужно представить правую часть соотношения (3) в виде квадратичной формы по ΔT и ΔV. Подставляя в (3) разложения

$$\Delta p = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T^* \Delta V + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^* \Delta T, \quad \Delta S = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^* \Delta V + \frac{C_V^*}{T^*} \Delta T, \tag{5}$$

которые получены с помощью соотношения Максвелла $(\partial S/\partial V)_T = (\partial p/\partial T)_V$ и термодинамического равенства $(\partial S/\partial T)_V = C_V/T$, убеждаемся, что члены, пропорциональные $\Delta V \Delta T$, взаимно сокращаются. Тогда

$$P(\Delta V, \Delta T) = C \exp\left[\frac{1}{2kT^*}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T^* (\Delta V)^2 - \frac{C_V^*}{2kT^{*2}}(\Delta T)^2\right]. \tag{6}$$

Из (6) вытекает, что ΔV и ΔT не зависят друг от друга (следовательно, $\overline{\Delta V \Delta T} = 0$). В результате имеем

$$\overline{(\Delta V)^2} = -kT^* \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T^* = -kT^* V \varkappa_T, \tag{7а}$$

($\varkappa_T$ — изотермическая сжимаемость) и

$$\overline{(\Delta T)^2} = \frac{kT^{*2}}{C_V^*}. \tag{7б}$$

в. Вычисления становятся громоздкими или упрощаются в зависимости от того, какие переменные, кроме p, выбраны за независимые. Если в качестве независимых переменных выбрать p и S, то, выразив ΔV и ΔT через Δp и ΔS, как это сделано в (5), и подставив эти выражения в (3), мы обнаружим, что члены, пропорциональные $\Delta p \Delta S$, благополучно сокращаются. [При этом необходимо воспользоваться соотношением Максвелла $(\partial V/\partial S)_p = (\partial T/\partial p)_S$, которое можно получить, пользуясь выражениями для производных энтальпии: $(\partial H/\partial S)_p = T$ и $(\partial H/\partial p)_S = V$.] Окончательно (4) принимает вид

$$P(\Delta p, \Delta S) = C' \exp\left\{\frac{1}{2kT^*}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)^* (\Delta p)^2 - \frac{1}{2kC_p^*}(\Delta S)^2\right\}. \tag{8}$$

Следовательно, имеем

$$\overline{(\Delta p)^2} = -kT^* \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)^* = \frac{kT^*}{V^* \varkappa_S}, \tag{9}$$

где $\varkappa_S$ — адиабатическая сжимаемость.

Замечание. Вместо p и S можно в качестве независимых переменных взять p и T (или p и V). В этом случае, однако, члены, пропорциональные $\Delta p \Delta T$ (или $\Delta p \Delta V$), не сокращаются.

2. Обозначим плотность состояний через $\Omega(E, V)$, тогда для энтропии имеем $S = k \ln \Omega(E, V)$. Согласно (1.76), распределение вероятностей E и V имеет вид

$$P(E, V) = C \exp\left[-\frac{1}{kT^*}(E + p^* V)\right] \Omega(E, V) = \\ = C \exp\left[-\frac{1}{kT^*}(E + p^* V - T^* S)\right]. \tag{1}$$

Равновесные значения E и V, которые обозначаются соответственно E^* и V^*, определяются из требования максимальности показателя экспоненты, т. е.

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T^*}, \qquad \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{p^*}{T^*}. \tag{2}$$

Полагая $E = E^* + \Delta E$ и $V = V^* + \Delta V$ и ограничиваясь членами второго порядка по ΔE и ΔV, получаем

$$P(\Delta E, \Delta V) = C' \exp\left\{\frac{1}{2k}\left[\left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2}\right)^* \Delta E^2 + \right.\right. \\ \left.\left. + 2\left(\frac{\partial^2 S}{\partial E\, \partial V}\right)^* \Delta E \Delta V + \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)^* \Delta V^2\right]\right\}. \tag{3}$$

Как и в предыдущей задаче, с помощью соотношений $T^{-1} = \partial S/\partial E$, $p/T = \partial S/\partial V$ аргумент экспоненты может быть преобразован к виду

$$\Delta E \Delta\left(\frac{1}{T}\right) + \Delta V \Delta\left(\frac{p}{T}\right) = \frac{1}{T^*}\left\{\Delta p \Delta V - \frac{p^*}{T^*}\Delta T \Delta V - \right. \\ \left. - \frac{1}{T^*}\Delta T \Delta E\right\} = \frac{1}{T^*}\{\Delta p \Delta V - \Delta T \Delta S\}. \tag{4}$$

Далее, матрица ковариации (или корреляции) нормального распределения (3) для ΔE и ΔV имеет вид (доказательство приводится в замечании к решению)

$$\begin{pmatrix} \overline{\Delta E^2} & \overline{\Delta E \Delta V} \\ \overline{\Delta V \Delta E} & \overline{\Delta V^2} \end{pmatrix} = k \begin{pmatrix} -\dfrac{\partial^2 S}{\partial E^2} & -\dfrac{\partial^2 S}{\partial E\, \partial V} \\ -\dfrac{\partial^2 S}{\partial V\, \partial E} & -\dfrac{\partial^2 S}{\partial V^2} \end{pmatrix}^{-1} = k \begin{pmatrix} -\dfrac{\partial \theta}{\partial E} & -\dfrac{\partial \theta}{\partial V} \\ -\dfrac{\partial \pi}{\partial E} & -\dfrac{\partial \pi}{\partial V} \end{pmatrix}^{-1}, \tag{5}$$

где $\theta = 1/T$ и $\pi = p/T$. Здесь и далее мы будем опускать звездочку (*) и обозначать равновесные величины просто через p, T и т. д. С помощью формулы для якобиана соотношение (5) может быть преобразовано следующим образом [отметим, что $\partial\theta/\partial V = \partial\pi/\partial E$ и $(\partial E/\partial\pi)_\theta = (\partial V/\partial\theta)_\pi$:

$$k\begin{pmatrix} -\frac{\partial\theta}{\partial E} & -\frac{\partial\theta}{\partial V} \\ -\frac{\partial\pi}{\partial E} & -\frac{\partial\pi}{\partial V}\end{pmatrix}^{-1} = \frac{k}{\frac{\partial(\theta,\pi)}{\partial(E,V)}}\begin{pmatrix} -\frac{\partial\pi}{\partial V} & \frac{\partial\theta}{\partial V} \\ \frac{\partial\theta}{\partial V} & -\frac{\partial\theta}{\partial E}\end{pmatrix} =$$

$$= k\frac{\partial(E,V)}{\partial(\theta,\pi)}\begin{pmatrix} -\frac{\partial\pi}{\partial V} & \frac{\partial\theta}{\partial V} \\ \frac{\partial\theta}{\partial V} & -\frac{\partial\theta}{\partial E}\end{pmatrix} = k\begin{pmatrix} -\left(\frac{\partial E}{\partial\theta}\right)_\pi & -\left(\frac{\partial E}{\partial\pi}\right)_\theta \\ -\left(\frac{\partial V}{\partial\theta}\right)_\pi & -\left(\frac{\partial V}{\partial\pi}\right)_\theta\end{pmatrix}. \quad (6)$$

При последнем преобразовании использовано соотношение

$$\frac{\partial(E,V)}{\partial(\theta,\pi)}\left(\frac{\partial\pi}{\partial V}\right)_E = \frac{\partial(E,V)}{\partial(\theta,\pi)}\frac{\partial(\pi,E)}{\partial(V,E)} = \frac{\partial(E,\pi)}{\partial(\theta,\pi)} = \left(\frac{\partial E}{\partial\theta}\right)_\pi.$$

Из (6) сразу же получаем

$$\overline{\Delta V^2} = -k\left(\frac{\partial V}{\partial(p/T)}\right)_T = -kT\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T, \quad (7)$$

$$\overline{\Delta E\Delta V} = -k\left(\frac{\partial E}{\partial\pi}\right)_\theta = -kT\left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_T = kT\frac{(\partial E/\partial V)_T}{(\partial p/\partial V)_T} =$$

$$= \frac{kT\{p - T(\partial p/\partial T)_V\}}{(\partial p/\partial V)_T} = kT\left\{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\right\}. \quad (8)$$

Аналогичным образом находим величину $\overline{\Delta E^2}$, которая записывается следующим образом:

$$\overline{\Delta E^2} = -k\left(\frac{\partial E}{\partial\theta}\right)_\pi = k\frac{(\partial\pi/\partial\theta)_E}{(\partial\pi/\partial E)_\theta} =$$

$$= \frac{kT\{p - T(\partial p/\partial T)_E\}}{(\partial p/\partial E)_T} = kT\left\{p\left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_T + T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p\right\}.$$

Если использовать соотношение

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = \frac{\partial(E,p)/\partial(T,V)}{\partial(T,p)/\partial(T,V)} = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V - \frac{(\partial E/\partial V)_T(\partial p/\partial T)_V}{(\partial p/\partial V)_T}$$

и тождество для $(\partial E/\partial p)_T$, которое применялось при вычислении выражения (8), то получаем

$$\overline{\Delta E^2} = kT\left\{TC_V - \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T^2\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\right\}. \quad (9)$$

Замечание. *Матрица ковариации (или корреляции) для n-мерного нормального распределения.* Для двумерного нормаль-

ного распределения легко вычислить $\langle x^2 \rangle$, $\langle xy \rangle$ и $\langle y^2 \rangle$, беря логарифмическую производную соответствено по a, b и c от следующей формулы:

$$\int\int \exp\left[-\frac{1}{2}(ax^2+2bxy+cy^2)\right] dx\,dy = \frac{2\pi}{\sqrt{ac-b^2}}\,.$$

(Эту формулу можно получить, записывая аргумент экспоненты в виде

$$ax^2+2bxy+cy^2 = a\left[x+\frac{b}{a}y\right]^2+\left[c-\left(\frac{b^2}{a}\right)\right]y^2$$

и интегрируя сначала по x, а потом по y.)

Таким образом, получаем

$$\begin{pmatrix} \langle x^2\rangle & \langle xy\rangle \\ \langle xy\rangle & \langle y^2\rangle \end{pmatrix} = \frac{1}{ac-b^2}\begin{pmatrix} c & -b \\ -b & a \end{pmatrix}. \tag{10}$$

В более общем случае для n-мерного нормального распределения, когда

$$P(x_1, \ldots, x_n) = C\exp\left[-\frac{1}{2}\sum_i\sum_j a_{jk}x_jx_k\right], \tag{11}$$

матрица, элементами которой являются средние величины $\langle x_i, x_k\rangle$, называется *матрицей ковариации* (или *корреляции*). Для получения этой матрицы удобно ввести характеристическую функцию

$$G(\xi_1, \ldots, \xi_n) \equiv \left\langle \exp\left(i\sum_{j=1}^{n}\xi_jx_j\right)\right\rangle =$$

$$= C\int\ldots\int \exp\left\{-\frac{1}{2}\sum_j^n\sum_k^n a_{jk}x_jx_k + i\sum_j^n \xi_jx_j\right\} dx_1\ldots dx_n. \tag{12}$$

Интеграл в (12) имеет такой же вид, что и в равенстве (1) решения задачи 30 гл. 2, т. е.

$$G = C\frac{(2\Delta)^{n/2}}{[\det A]^{1/2}}\exp\left[-\frac{1}{2}\sum A^{-1}_{jk}\xi_j\xi_k\right].$$

Если мы положим $\xi_1 = \ldots = \xi_n = 0$, то из (12) следует, что при этом $G = 1$. Отсюда видно, что нормировочная константа C сокращается с множителем, стоящим перед экспонентой. Следовательно,

$$G(\xi_1, \ldots, \xi_n) = \exp\left[-\frac{1}{2}\sum A^{-1}_{jk}\xi_j\xi_k\right], \tag{13}$$

где A_{jk}^{-1} представляет собой jk-й элемент матрицы A^{-1}, обратной матрице $A=(a_{jk})$. Дифференцируя (12) по ξ, получаем

$$\langle x_j x_k\rangle = \frac{1}{i^2}\left(\frac{\partial^2 G}{\partial\xi_j\,\partial\xi_k}\right)_{\xi_1=\ldots=\xi_n=0},$$

откуда $\langle x_j x_k\rangle = A_{jk}^{-1}$, т. е.

$$(\langle x_j x_k\rangle) = A^{-1}. \tag{14}$$

3. В задаче 1 не учитывалось изменение числа молекул. Если его учесть, то минимальная необходимая работа будет равна

$$W_{\text{мин}} = \Delta U - T\Delta S + p\Delta V - \mu_1\Delta N_1, \tag{1}$$

где μ_1 и N_1 — соответственно химический потенциал и число молекул растворенного вещества. С помощью преобразования, аналогичного использованному в задаче 1, получаем

$$W_{\text{мин}} = \frac{1}{2}(\Delta T\Delta S - \Delta p\Delta V + \Delta\mu_1\Delta N_1). \tag{2}$$

Будем считать, что $\Delta T=0$, и выразим $W_{\text{мин}}$ через Δp и ΔN_1; при этом члены, пропорциональные $\Delta p\Delta N$, взаимно сокращаются в силу соотношения Максвелла $(\partial V/\partial N_1)_{T,p} \equiv (\partial\mu_1/\partial p)_{T,N_1}$, которое можно получить из равенств

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,N_1} \quad \text{и} \quad \mu_1 = \left(\frac{\partial G}{\partial N_1}\right)_{T,p}.$$

При этом соотношение (2) принимает вид

$$W_{\text{мин}} = \frac{1}{2}\left\{-\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,N_1}(\Delta p)^2 + \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial N_1}\right)_{T,p}(\Delta N_1)^2\right\}. \tag{3}$$

Отсюда получаем нормальное распределение для ΔN_1

$$P(\Delta N_1) = C\exp\left[-\frac{1}{2kT}\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial N_1}\right)_{T,p}(\Delta N_1)^2\right]. \tag{4}$$

[Мы можем поступить так же, как и в задаче 2, рассматривая систему, находящуюся в контакте с термостатом, в котором p и n постоянны, и записывая для нее каноническое распределение в виде $\exp\{-(1/kT)[E(T,V)+pV-\mu_1N_1]\}$.] Таким способом можно легко получить (2) и (4). Из (4) находим

$$\overline{(\Delta N_1)^2} = \frac{kT}{(\partial\mu_1/\partial N_1)_{T,p}}. \tag{5}$$

С другой стороны, из соотношения Гиббса — Дюгема $\sum \mu_j d\mu_j = 0$ имеем

$$\frac{\partial\mu_1}{\partial N_1} = -\frac{N_0}{N_1}\frac{\partial\mu_0}{\partial N_1} = -\frac{N_0}{N_1}\frac{\partial}{\partial N_1}(kT\ln a_0) = \\ = \frac{N_0}{N_1}\frac{\overline{V}_0}{N_A}\frac{\partial\pi}{\partial N_1} \approx \frac{\overline{V}_0}{N_A N_0 x}\frac{\partial\pi}{\partial x}; \tag{6}$$

здесь N_A — число Авогадро, $\overline{V}_0$ — молярный объем растворителя, $x \approx N_1/N_0$ — молярная доля растворенного вещества, π — осмотическое давление, a_0 — активность растворителя. Последняя определяется соотношением

$$\mu_0 = \mu_0^0 + kT \ln a_0,$$

где μ_0^0 — химический потенциал молекулы растворителя. Отметим, что осмотическое давление π связано с активностью равенством

$$\pi = -\frac{RT}{\overline{V}_0} \ln a.$$

Подставляя (6) в (5), получаем

$$\overline{(\Delta N_1)^2} = \frac{RTN_0 x}{\overline{V}_0 (\partial\pi/\partial x)}. \tag{7}$$

Замечание. *Эксперимент с рассеянием света.* Если в растворе имеются флуктуации концентрации, то показатель преломления также флуктуирует, что приводит к рассеянию света. Это рассеяние наблюдается в виде помутнения раствора. Пусть показатель преломления будет $\nu = \nu_0 + \Delta\nu$, и пусть

$$\Delta\nu = \frac{\partial\nu}{\partial x}\Delta x = \frac{1}{N_0}\left(\frac{\partial\nu}{\partial x}\right)_0 \Delta N_1.$$

Тогда $\overline{(\Delta\nu)^2}$ можно вычислить с помощью (7):

$$\overline{(\Delta\nu)^2} = \frac{1}{N_0^2}\left(\frac{\partial\nu}{\partial x}\right)_0^2 \overline{(\Delta N_1)^2} = \frac{RT}{N_0}\left(\frac{\partial\nu}{\partial x}\right)_0^2 \frac{x}{\overline{V}_0 (\partial\pi/\partial x)} \approx$$

$$\approx \frac{1}{V}\left(\frac{\partial\nu}{\partial x}\right)_0^2 M_0 RT \frac{x}{\rho N_A \overline{V}_0 (\partial\pi/\partial x)}, \tag{8}$$

где V — объем рассматриваемой части раствора, ρ — плотность, M_0 — молекулярный вес растворителя. Мутность раствора, или коэффициент рассеяния τ, определяется как величина, характеризующая интенсивность рассеяния света; она пропорциональна $V\overline{(\Delta\nu)^2}$. Следовательно, измеряя τ и $\partial\nu/\partial x$ как функции концентрации, можно определить $\partial\pi/\partial x$. Когда осмотическое давление π выражено через весовую концентрацию c ($\approx M_1 x/\overline{V}_0$, M_1 — молекулярный вес растворенного вещества), молекулярный вес M_1 можно найти из соотношения

$$\frac{\partial\pi}{\partial c} = \frac{RT}{M_1} + \alpha c + \beta c^2 + \ldots,$$

где α и β — постоянные. Такие измерения лежат в основе важного метода определения молекулярного веса, особенно для растворов полимеров (см. [6]).

4. Число молекул, попадающих в единицу времени в отверстие с сечением S, можно получить, используя максвелловское распределение по скоростям. Если внешнюю нормаль к отверстию S выбрать в качестве оси x, компоненты скоростей молекул обозначить через (v_x, v_y, v_z), а массу — через m, то искомый поток молекул будет равен

$$J = n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\int\limits_{-\infty}^{\infty}\int\limits_{-\infty}^{\infty} dv_y\, dv_z \int\limits_{0}^{\infty} dv_x \exp\left\{-\frac{m}{2kT}(v_x^2+v_y^2+v_z^2)\right\} v_x S =$$

$$= Sn\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2}\int\limits_{0}^{\infty} v_x e^{-mv_x^2/2kT}\, dv_x = Sn\sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}, \qquad (1)$$

где n — плотность числа молекул газа, T — абсолютная температура. Так как давление идеального газа равно $p = nkT$, выражение (1) можно привести к следующему виду:

$$J = S\frac{p}{\sqrt{2\pi mkT}} \sim \frac{p}{\sqrt{T}}. \qquad (2)$$

Теперь для решения первой части задачи достаточно рассмотреть стационарное состояние, когда поток в единицу времени из сосуда A в сосуд B равен потоку из B в A, что возможно лишь при выполнении условия $p_A/\sqrt{T_A} = p_B/\sqrt{T_B}$. На второй вопрос можно ответить следующим образом: когда $p_A = p_B$, поток через стенку из A в B становится меньше или больше, чем из B в A в зависимости от того, какое неравенство выполняется: $T_A > T_B$ или $T_A < T_B$. В таком случае через трубу C установится стационарный поток из A в B или из B в A. (Это явление аналогично термоэлектрическому эффекту.)

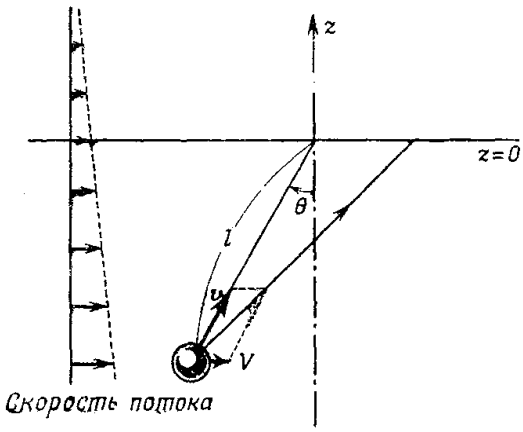
Замечание. В действительности приведенная выше теория справедлива только в том случае, когда можно пренебречь столкновениями между молекулами, т. е. когда газ настолько разрежен, что размеры отверстий сравнимы со средней длиной свободного пробега молекул. Такое разреженное состояние газа называют кнудсеновской областью.

5. Мы можем поступить так же, как и в примере 3. Предположим, что поток параллелен оси x и что скорость потока V зависит только от координаты z. Градиент скорости предполагается настолько малым, что заметное изменение скорости происходит лишь при изменениях z порядка длины свободного пробега $l = v\tau$. Для упрощения расчетов предположим, что молекулы, пролетающие через плоскость $z = 0$, достигают этой плоскости

после интервала времени τ. Средняя скорость молекул, согласно допущению «в», равна

$$V(-l\cos\theta) \approx V(0) - l\cos\theta\left(\frac{\partial V}{\partial z}\right)_{z=0}. \tag{1}$$

Смысл угла θ ясен из фиг. 140. Число молекул, пролетающих через единичный элемент плоскости $z = 0$ за единицу времени, дается выражением (3) в решении примера 3. При этом за единицу времени из области $z < 0$ в область $z > 0$ переносится импульс, равный



Фиг. 140

$$-\frac{1}{2}mnvl\frac{\partial V}{\partial z}\int_0^\pi \cos^2\theta\sin\theta\,d\theta = -\frac{1}{3}mnvl\frac{\partial V}{\partial z}, \tag{2}$$

где m — масса молекулы. Эта величина равна силе P_{xz}, действующей вдоль направления x в плоскости, нормальной оси z (P_{xz} есть xz-компонента тензора давления). Коэффициент вязкости определяется как отношение этой величины к градиенту скорости, т. е.

$$P_{xz} = -\eta\frac{\partial V}{\partial z}, \tag{3}$$

откуда получаем

$$\eta = \frac{1}{3}\rho v l, \tag{4}$$

где $\rho = mn$ — плотность газа.

Замечание. Вычисления, проведенные в примере 3, применимы также и к разреженному газу. Если учесть, что теплоемкость C единицы объема, деленная на плотность ρ, равна теплоемкости c, то отношение теплопроводности к ηc, как нетрудно видеть, равно

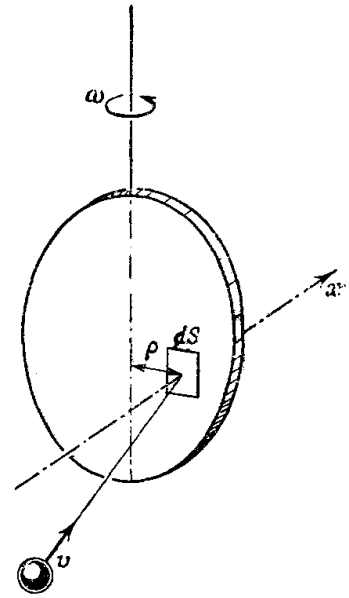
$$\frac{\lambda}{\eta c} = 1. \tag{5}$$

Экспериментально измеренное отношение близко к 2; это свидетельствует о том, что предлагаемый метод рассмотрения в принципе применим, хотя множитель порядка единицы остается неопределенным из-за использования грубых допущений.

6. Рассмотрим бесконечно малый элемент dS зеркала. Если его расстояние от оси вращения равно ρ, то при скорости вращения зеркала ω элемент dS движется со скоростью $\rho\omega$ в направлении, перпендикулярном оси вращения зеркала. Это направление мы примем за ось x (фиг. 141). Нам нужно вычислить средний вращательный момент, действующий на зеркало, движущееся с заданной угловой скоростью ω. Так как по условию газ сильно разрежен и находится в состоянии теплового равновесия, то мы вправе воспользоваться максвелловским распределением скоростей. Число молекул со скоростями от $\boldsymbol{v}$ до $\boldsymbol{v} + d\boldsymbol{v}$, сталкивающихся за единицу времени с элементом поверхности зеркала dS со стороны полупространства $-x$, равно

$$n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT} dv_x\, dv_y\, dv_z\, (v_x - \rho\omega)\, dS, \tag{1}$$

где n — плотность числа молекул. Если считать столкновения идеально упругими, а зеркало достаточно тяжелым, то молекула при столкновении с зеркалом передает ему импульс, равный $2m\,(v_x - \rho\omega)$. Следовательно, умножая (1) на $2m\,(v_x - \rho\omega)\,\rho$, получаем выражение для вращательного момента, обусловленного ударами молекул, имеющих скорость $\boldsymbol{v}$. Суммируя вклады во вращательный момент, вносимые всеми молекулами, скорости которых таковы, что они могут испытать соударение с элементом dS со стороны $-x$ (что соответствует требованию $v_x > \rho\omega$), находим



Фиг. 141

$$dM_- = dS \cdot n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} 2m\rho \int\limits_{\rho\omega}^{\infty} dv_x \int\limits_{-\infty}^{\infty} \int\limits_{-\infty}^{\infty} dv_y\, dv_z\, (v_x - \rho\omega)^2\, e^{-mv^2/2kT}. \tag{2}$$

Рассмотрим теперь случай достаточно малой скорости вращения ω и будем при вычислениях ограничиваться членами первого порядка по ω. Приближенно положим $(v_x - \rho\omega)^2 \approx v_x^2 - 2v_x\rho\omega$ и заменим для простоты в (2) нижний предел интегрирования $\rho\omega$ на 0; ошибка при этом будет порядка ω^2. В рамках такого приближения

$$dM_- = p\, dS \cdot \rho - nm\bar{v}\rho\omega\, dS \cdot \rho, \tag{3}$$

где использовано уравнение $p = nkT$. Аналогичным образом находим выражение для момента, обусловленного столкновениями молекул с элементом dS со стороны $+x$:

$$dM_+ = -p\,dS\cdot\rho - nm\bar{v}\rho\omega\,dS\cdot\rho. \tag{4}$$

Складывая (3) и (4) и суммируя вклады, вносимые столкновениями со всеми элементами dS, получаем для среднего момента сил, действующего на вращающееся со скоростью ω зеркало

$$\overline{M(t)}^{\omega} = \int (dM_- + dM_+) = -2nm\bar{v}\int \rho^2\,dS\cdot\omega = -2nm\bar{v}\left(\frac{I}{\sigma}\right)\omega,$$

или

$$\overline{M(t)}^{\omega} = -\zeta\omega. \tag{5}$$

7. Если однородное электрическое поле $\boldsymbol{E}$ приложено вдоль оси x, то электроны под действием силы $-e\boldsymbol{E}$ будут двигаться с ускорением $-e\boldsymbol{E}/m$. В отсутствие электрического поля средняя скорость электронов равна нулю, хотя они и находятся в тепловом движении. Электрическое поле увеличивает среднюю скорость электронов, сообщая им ускорение $-e\boldsymbol{E}/m$. Так как в силу сделанного предположения скорость электрона сразу после столкновения равна нулю, то под действием поля она увеличивается пропорционально времени и к концу свободного пробега, продолжительность которого равна τ, достигает значения $-e\boldsymbol{E}\tau/m$. Затем электрон вновь рассеивается и его скорость становится равной нулю. Следовательно, усредненное по времени (а такое усреднение необходимо, так как все электроны рассеиваются в разные моменты времени) значение скорости системы электронов равно $\bar{v}_x = -eE\tau/2m$. Так как заряд каждого электрона равен $-e$, для плотности тока получаем

$$j_x = -en\bar{v}_x = \frac{ne^2}{2m}\tau E, \tag{1}$$

где n — плотность числа электронов. Электропроводность определяется соотношением $j_x = \sigma E$; тогда, согласно (1),

$$\sigma = \frac{ne^2}{2m}\tau. \tag{2}$$

З а м е ч а н и е. Приведенная выше теория была предложена Друде. Сравним ее с результатом, полученным в примере 4. Если предположить, что столкновения происходят случайно через промежутки времени, равные среднему времени свободного пробега τ, а не через постоянные промежутки времени τ, то, согласно равенству (2) в решении задачи 18, средняя скорость ста-

новится равной

$$-\int_0^\infty \frac{eE}{m}\frac{te^{-t/\tau}}{\tau}dt = -\frac{eE}{m}\tau.$$

8. Все рассуждения, с помощью которых получено соотношение (4) в решении примера 4, применимы также и в случае, когда f_0 представляет собой распределение Максвелла — Больцмана. Для этой функции выполняется тождество

$$-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} = \frac{1}{kT} f_0 \qquad (f_0 = e^{(\mu-\varepsilon)/kT}), \tag{1}$$

откуда получаем для электропроводности

$$\sigma = \frac{e^2}{3kT}\int \tau \overline{\boldsymbol{v}^2} f_0(\varepsilon)\, D(\varepsilon)\, d\varepsilon. \tag{2}$$

Если $\varepsilon(\boldsymbol{p}) = \boldsymbol{p}^2/2m^*$ и $\tau = A\,|\boldsymbol{v}|^s$, то $D(\varepsilon) = \sqrt{2\varepsilon}\, m^{*3/2}/\pi^2\hbar^3$ и $|\boldsymbol{v}| = \sqrt{2\varepsilon/m^*}$, так что имеем

$$\sigma = \frac{e^2}{3kT}\int_0^\infty A\left(\frac{2\varepsilon}{m^*}\right)^{s/2} e^{(\mu-\varepsilon)/kT}\frac{(2\varepsilon m^*)^{3/2}}{m^*\pi^2\hbar^3}\, d\varepsilon. \tag{3}$$

Если положить $\varepsilon/kT = x$, то интеграл можно выразить через Г-функцию

$$\sigma = \frac{e^2}{m^*} A\left(\frac{2kT}{m^*}\right)^{s/2}\frac{(2kTm^*)^{3/2}}{3\pi^2\hbar^3} e^{\mu/kT}\Gamma\left(\frac{s+5}{2}\right). \tag{4}$$

Так как плотность числа электронов равна

$$n = \int_0^\infty f_0(\varepsilon)\, D(\varepsilon)\, d\varepsilon = \frac{(kTm^*)^{3/2}}{\pi^{3/2}\hbar^3} e^{\mu/kT}, \tag{5}$$

выражение (4) можно представить следующим образом:

$$\sigma = \frac{ne^2}{m^*} A\left(\frac{2kT}{m^*}\right)^{s/2}\frac{2\sqrt{2}}{3\sqrt{\pi}}\Gamma\left(\frac{s+5}{2}\right). \tag{6}$$

При $\tau = \text{const}$ и $s = 0$ оно принимает вид

$$\sigma = \frac{ne^2}{m^*}\frac{\tau}{\sqrt{2}}, \tag{7}$$

а когда средняя длина свободного пробега $l = \tau v = \text{const}$, т. е. $s = -1$, имеем

$$\sigma = \frac{ne^2}{m^*}\frac{l}{\bar{v}}\frac{4\sqrt{2}}{3\pi}, \tag{8}$$

где $\bar{v} = \sqrt{8kT/\pi m^*}$ — средняя скорость электронов.

9. Если к системе одновременно приложены однородное электрическое поле $\boldsymbol{E}$ и однородное магнитное поле $\boldsymbol{H}$, то уравнение Больцмана для стационарного случая приобретает вид

$$-e\left(\boldsymbol{E}+\frac{\boldsymbol{v}}{c}\times\boldsymbol{H}\right)\cdot\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{p}}=-\frac{f-f_0}{\tau}, \tag{1}$$

где c — скорость света. Так как рассматриваются только члены первого порядка по $\boldsymbol{E}$, функцию f в коэффициенте при $\boldsymbol{E}$ в левой части уравнения можно заменить на f_0. Отметим, что член с $\boldsymbol{H}$ обращается в нуль при замене f на f_0 (откуда следует, что f_0 является решением для $\boldsymbol{E}=0$); с учетом этого получаем уравнение

$$-e\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{E}\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}-\frac{e}{c}(\boldsymbol{v}\times\boldsymbol{H})\cdot\frac{\partial(f-f_0)}{\partial \boldsymbol{p}}=-\frac{f-f_0}{\tau}. \tag{2}$$

Если $\varepsilon(\boldsymbol{p})=\boldsymbol{p}^2/2m^*$, то имеем $\boldsymbol{p}=m^*\boldsymbol{v}$. При этом уравнение (2) можно решить, предполагая, что решение имеет вид

$$f=f_0-\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{c}(\varepsilon)\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}. \tag{3}$$

Из (2) находим уравнение для неизвестного вектора $\boldsymbol{c}(\varepsilon)$:

$$-e\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{E}+\frac{e}{m^*c}(\boldsymbol{v}\times\boldsymbol{H})\cdot\boldsymbol{c}=\frac{\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{c}}{\tau}. \tag{4}$$

Сравнивая коэффициенты при $\boldsymbol{v}$, получаем [используя тождество $(\boldsymbol{v}\times\boldsymbol{H})\cdot\boldsymbol{c}=(\boldsymbol{H}\times\boldsymbol{c})\cdot\boldsymbol{v}$]

$$-e\boldsymbol{E}+\boldsymbol{\omega}\times\boldsymbol{c}=\frac{\boldsymbol{c}}{\tau}, \tag{5}$$

где $\boldsymbol{\omega}=e\boldsymbol{H}/m^*c$ — вектор, направленный вдоль магнитного поля. Чтобы решить уравнение (5), умножим скалярно обе его части на $\boldsymbol{\omega}$. Используя соотношение $\boldsymbol{\omega}\cdot(\boldsymbol{\omega}\times\boldsymbol{c})=0$, находим

$$\boldsymbol{\omega}\cdot\boldsymbol{c}=-e\tau\boldsymbol{\omega}\cdot\boldsymbol{E}. \tag{6}$$

Далее умножим векторно обе части уравнения (5) на $\boldsymbol{\omega}$. Если при этом учесть, что $\boldsymbol{\omega}\times(\boldsymbol{\omega}\times\boldsymbol{c})=(\boldsymbol{\omega}\cdot\boldsymbol{c})\boldsymbol{\omega}-\omega^2\boldsymbol{c}$ [1]), то получим

$$\boldsymbol{\omega}\times\boldsymbol{c}=-e\tau\boldsymbol{\omega}\times\boldsymbol{E}+\tau(\boldsymbol{\omega}\cdot\boldsymbol{c})\boldsymbol{\omega}-\tau\omega^2\boldsymbol{c}. \tag{7}$$

Исключая из (5), (6) и (7) $\boldsymbol{\omega}\cdot\boldsymbol{c}$ и $\boldsymbol{\omega}\times\boldsymbol{c}$, приходим к уравнению для $\boldsymbol{c}$

$$(1+\omega^2\tau^2)\boldsymbol{c}=-e\tau\{\boldsymbol{E}+\tau^2(\boldsymbol{\omega}\cdot\boldsymbol{E})\boldsymbol{\omega}+\tau\boldsymbol{\omega}\times\boldsymbol{E}\}, \tag{8}$$

откуда

$$f=f_0+\frac{e\tau}{1+\omega^2\tau^2}\{\boldsymbol{v}+\tau^2(\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{\omega})\boldsymbol{\omega}+\tau(\boldsymbol{v}\times\boldsymbol{\omega})\}\cdot\boldsymbol{E}\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}. \tag{9}$$

---

[1]) $\boldsymbol{A}\times(\boldsymbol{B}\times\boldsymbol{C})=(\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{C})\boldsymbol{B}-(\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{B})\boldsymbol{C}$.

Плотность тока при этом дается выражением

$$\boldsymbol{j} = -e \int \boldsymbol{v} f \frac{2d\boldsymbol{p}}{\hbar^3} =$$

$$= e^2 \int \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\right) \frac{\tau}{1+\omega^2\tau^2} \{\boldsymbol{v}\boldsymbol{v} + \tau^2 (\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{\omega}) \boldsymbol{v}\boldsymbol{\omega} + \tau \boldsymbol{v} (\boldsymbol{v}\times\boldsymbol{\omega})\} \cdot \boldsymbol{E} \frac{2d\boldsymbol{p}}{\hbar^3}. \quad (10)$$

С учетом сферической симметрии функции $\varepsilon(\boldsymbol{p})$ находим компоненты тензора электропроводности

$$\sigma_{\alpha\beta} = e^2 \int \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\right) \frac{\tau}{1+\omega^2\tau^2} \frac{v^2}{3} \{\delta_{\alpha\beta} + \tau^2 \omega_\alpha \omega_\beta \pm (1-\delta_{\alpha\beta}) \tau \omega_\gamma\} \frac{2d\boldsymbol{p}}{h^3} =$$

$$= \frac{ne^2}{m^*} \frac{\tau(\mu)}{1+\omega^2\tau^2(\mu)} \{\delta_{\alpha\beta} + \tau^2(\mu) \omega_\alpha \omega_\beta \pm (1-\delta_{\alpha\beta}) \tau(\mu) \omega_\gamma\}. \quad (11)$$

В этом выражении перед последним членом в фигурных скобках следует брать знак плюс или минус в зависимости от того, четной или нечетной перестановке компонент x, y, z соответствуют индексы α, β, γ. Хотя полученное выражение справедливо в самом общем случае, удобнее считать магнитное поле направленным вдоль оси z. Такой выбор не ограничивает общности в силу сферической симметричности $\varepsilon(\boldsymbol{p})$. В заданной таким образом системе координат тензор электропроводности имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \sigma_{xx} = \sigma_{yy} &= \frac{ne^2}{m^*} \frac{\tau(\mu)}{1+\omega^2\tau^2(\mu)}, & \sigma_{zz} &= \frac{ne^2}{m^*} \tau(\mu), \\ -\sigma_{xy} = \sigma_{yx} &= \frac{ne^2}{m^*} \frac{\omega\tau^2(\mu)}{1+\omega^2\tau^2(\mu)}, & \sigma_{xz} &= \sigma_{zx} = \sigma_{yz} = \sigma_{zy} = 0. \end{aligned} \quad (12)$$

10. Если обозначить через $\xi(x)$ отклонение точки, лежащей на расстоянии x от одного конца струны, то на обоих концах струны (при $x = 0$ и $x = L$) следует положить $\xi = 0$. При этом $\xi(x)$ можно представить в виде ряда Фурье

$$\xi(x) = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(n\pi \frac{x}{L}\right). \quad (1)$$

Для струны, форма которой описывается функцией $\xi(x)$, упругая энергия при малых отклонениях равна

$$\Phi = \frac{1}{2} F \int_0^L \left(\frac{\partial \xi}{\partial x}\right)^2 dx =$$

$$= \frac{1}{2} F \sum_{n,\, n'=1}^{\infty} A_n A_{n'} \frac{n\pi}{L} \frac{n'\pi}{L} \frac{2}{L} \int_0^L \cos\left(n\pi \frac{x}{L}\right) \cos\left(n'\pi \frac{x}{L}\right) dx =$$

$$= \frac{1}{2} F \sum_{n=1}^{\infty} A_n^2 \left(\frac{n\pi}{L}\right)^2, \quad (2)$$

где F — натяжение струны. Форма струны определяется коэффициентами $(A_1, A_2, \ldots)$, а потенциальная энергия заданной конфигурации $(A_1, A_2, \ldots)$ описывается выражением (2). Следовательно, флуктуации координат при заданной температуре T равны

$$\overline{A_n A_{n'}} = \frac{\int\limits_{-\infty}^{\infty} \ldots \int\limits_{-\infty}^{\infty} dA_1\, dA_2 \ldots e^{-\Phi/kT} A_n A_{n'}}{\int\limits_{-\infty}^{\infty} \ldots \int\limits_{-\infty}^{\infty} dA_1\, dA_2 \ldots e^{-\Phi/kT}} = \frac{\delta_{n,\, n'}\,(kT/F)}{(n\pi/L)^2}\,. \tag{3}$$

Согласно (1), имеем

$$\overline{\xi^2(x)} = \sum_{n,\, n'=1}^{\infty} \overline{A_n A_{n'}}\, \frac{2}{L} \sin\left(n\pi\,\frac{x}{L}\right) \sin\left(n'\pi\,\frac{x}{L}\right) =$$

$$= \frac{kT}{FL}\, 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin^2(n\pi x/L)}{(n\pi/L)^2} = \frac{kT}{FL}\, x\,(L-x). \tag{4}$$

ДРУГОЙ СПОСОБ РЕШЕНИЯ

Если струна имеет форму треугольника, как показано на фиг. 142, причем $\xi = \xi_0$ при $x = x_0$, то ее отклонение можно записать следующим образом:

$$\xi(x) = \begin{cases} \xi_0\, \dfrac{x}{x_0}\,, & x < x_0, \\ \xi_0\, \dfrac{(L-x)}{(L-x_0)}\,, & x > x_0. \end{cases}$$

Тогда, согласно (2), ее упругая энергия равна

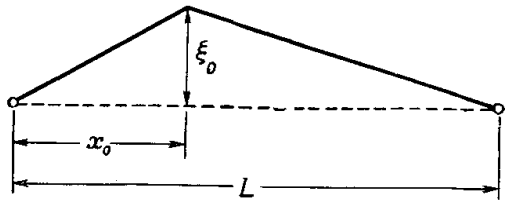
$$\Phi = \frac{F}{2}\left\{x_0\left(\frac{\xi_0}{x_0}\right)^2 + (L-x_0)\left(\frac{\xi_0}{L-x_0}\right)^2\right\} =$$

$$= \frac{F}{2}\,\xi_0^2\left\{\frac{1}{x_0} + \frac{1}{L-x_0}\right\}. \tag{5}$$

Рассматривая это выражение как потенциальную энергию, соответствующую координате ξ_0, можно записать выражение для флуктуации ξ_0:

$$\overline{\xi_0^2} = \frac{\int\limits_{-\infty}^{\infty} \xi_0 e^{-\Phi/kT}\, d\xi_0}{\int\limits_{-\infty}^{\infty} e^{-\Phi/kT}\, d\xi_0} = \frac{kT}{FL}\, x_0\,(L-x_0), \tag{6}$$

которое по форме совпадает с (4), если в него подставить $x = x_0$. В общем случае для вычисления флуктуации отклонения ξ_0 при $x = x_0$ в соответствии с примером 1 нужно определить равновесную форму струны $\xi(x)$ при условии $\xi = \xi_0$ в точке $x = x_0$



Фиг. 142

и вычислить минимальную работу $W_{\text{мин}} = \Phi$, которую необходимо затратить, чтобы придать струне данную равновесную форму. В рассматриваемом случае эта минимальная работа равна

$$W_{\text{мин}} = F\left(\sqrt{x_0^2+\xi_0^2}-x_0\right)+F\left\{\sqrt{(L-x_0)^2+\xi_0^2}-(L-x_0)\right\}, \qquad (7)$$

что находится в согласии с (5), если отклонение ξ_0 мало по сравнению с x_0 и $L - x_0$.

Замечание. Так же как и в предыдущем случае, с помощью разложения в ряд Фурье мы можем вычислить из (1) и (3) корреляцию отклонений в двух точках. При этом находим

$$\overline{\xi(x)\,\xi(x')} = \frac{kT}{FL}G(x,\ x'), \qquad G(x,\ x') = \begin{cases} x(L-x'), & x \leqslant x', \\ x'(L-x), & x \geqslant x'. \end{cases} \qquad (8)$$

Здесь функция $G(x,\ x')$ представляет собой так называемую функцию Грина для уравнения на собственные значения $u''(x) = -\lambda u$ с граничными условиями $u(0) = u(L) = 0$ [1]. Так как Φ является интегральной формой, квадратичной по $\xi(x)$, то вычисление $\overline{\xi(x)\,\xi(x')}$ эквивалентно обращению этого интегрального ядра. (См. замечание к решению задачи 2. Хотя там рассмотрены лишь матрицы конечного порядка, однако по аналогии нетрудно провести обобщение на бесконечномерный случай.) Это в сущности те же функции Грина типа (8). Относительно функций Грина см., например, [7] [2].

---

[1]) Применение функций Грина в термодинамической теории флуктуаций см. в учебнике М. А. Леонтовича [17].— *Прим. ред.*

[2]) Более близка к рассматриваемым вопросам не теория функций Грина проблемы многих тел, изложенная в [7], а математическая теория функций Грина дифференциальных уравнений, изложенная, например, в [18].— *Прим. ред.*

11. Введем функцию $m(\boldsymbol{r})$, определенную следующим образом:

$$m(\boldsymbol{r}) = \begin{cases} 1, & \text{если } \boldsymbol{r} \text{ лежит внутри области } V_A, \\ 0 & \text{в противном случае.} \end{cases}$$

Выразим с помощью этой функции число частиц, лежащих внутри области V_A; последнее равно $N_A = \sum_{i=1}^{N} m(\boldsymbol{r}_i)$. Тогда

$$\langle N_A \rangle = \sum_{i=1}^{N} \int \ldots \int m(\boldsymbol{r}_i) F\{N\} d\{N\} =$$

$$= N \int \ldots \int m(\boldsymbol{r}_1) d\boldsymbol{r}_1 F\{N\} d\{N-1\} =$$

$$= \int m(\boldsymbol{r}) F_1(\boldsymbol{r}) d\boldsymbol{r}.$$

Переходя к пределу $N \to \infty$ при $N/V = n = \text{const}$, получаем $F_1(\boldsymbol{r}) = n$; следовательно,

$$\langle N_A \rangle = nV_A. \tag{1}$$

Аналогичным образом можно вычислить

$$\langle N_A^2 \rangle = \left\langle \sum_i \sum_j m(\boldsymbol{r}_i) m(\boldsymbol{r}_j) \right\rangle = \left\langle \left\{ \sum\sum_{i \neq j} m(\boldsymbol{r}_i) m(\boldsymbol{r}_j) + \sum_{i=1}^{N} m(\boldsymbol{r}_i) \right\} \right\rangle.$$

При выводе этого соотношения мы использовали тождество $m(\boldsymbol{r}) m(\boldsymbol{r}) = m(\boldsymbol{r})$. Вычисление $\langle N_A^2 \rangle$ приводит к следующему выражению:

$$\langle N_A^2 \rangle = nV_A + \sum\sum_{i \neq j} \int_V \ldots \int m(\boldsymbol{r}_i) m(\boldsymbol{r}_j) F\{N\} d\{N\} =$$

$$= nV_A + N(N-1) \int_V \ldots \int m(\boldsymbol{r}_1) m(\boldsymbol{r}_2) d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2 F\{N\} d\{N-2\} =$$

$$= nV_A + \iint_V m(\boldsymbol{r}_1) m(\boldsymbol{r}_2) F_2(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) d\boldsymbol{r}_1, d\boldsymbol{r}_2 =$$

$$= nV_A + n^2 \iint_{V_A} g(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2. \tag{2}$$

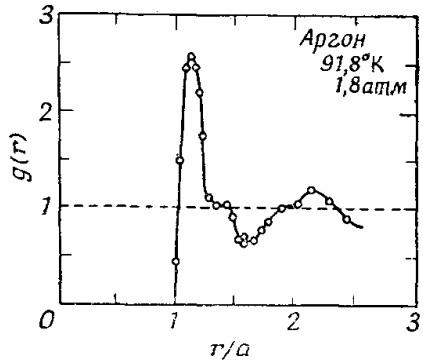
Следовательно,

$$\frac{\langle (N_A - \langle N_A \rangle)^2 \rangle}{\langle N_A \rangle} = \frac{\langle N_A^2 \rangle - \langle N_A \rangle^2}{\langle N_A \rangle} = 1 + n^2 \frac{1}{\langle N_A \rangle} \iint_{V_A} g(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2 -$$

$$- \langle N_A \rangle = 1 + n \frac{1}{V_A} \iint_{V_A} \{g(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) - 1\} d\boldsymbol{r}_1 d\boldsymbol{r}_2. \tag{3}$$

Форма функции $g(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) = g(|\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2|)$ показана на фиг. 143. Когда $|\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2| = r$ превышает некоторое значение l, функция g близка к единице. Если объем V_A много больше l^3, то можно пренебречь вкладом поверхностного слоя толщиной l в интеграл в правой части (3). После этого можно провести интегрирование по $\boldsymbol{r}_1$; в результате множитель $1/V_A$ сокращается и мы получаем

$$\frac{\langle (N_A - \langle N_A \rangle)^2 \rangle}{\langle N_A \rangle} = n \int \{g(\boldsymbol{R}) - 1\} \, d\boldsymbol{R} + 1. \tag{4}$$



Фиг. 143

Для вычисления флуктуаций числа частиц можно использовать различные методы. Если рассматривать окружающую среду как термостат с температурой T и химическим потенциалом μ, то распределение числа частиц N определяется T — μ-распределением

$$P(N) = C \exp\left\{-\frac{1}{kT}[F_N(V, T) - N\mu]\right\}.$$

С помощью большой статистической суммы

$$\Xi = \sum_N \exp\left\{-\frac{1}{kT}[F_N(V, T) - N\mu]\right\}$$

можно вычислить следующие средние:

$$\langle N \rangle = kT \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu}, \quad \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = (kT)^2 \frac{\partial^2 \ln \Xi}{\partial \mu^2}. \tag{5}$$

Используя равенство $kT \ln \Xi = pV$, получаем

$$\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = VkT \left(\frac{\partial^2 p}{\partial \mu^2}\right)_T. \tag{6}$$

С помощью соотношения $d\mu = v\,dp - s\,dT$ (где $v = V/N$, $s = S/N$) находим

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial \mu^2}\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial \mu}\frac{1}{v}\right)_T = -\frac{1}{v^2}\left(\frac{\partial v}{\partial \mu}\right)_T = -\frac{1}{v^2}\left(\frac{\partial p}{\partial \mu}\right)_T\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{v^3}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T,$$

или

$$\frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{\langle N \rangle} = nkT\varkappa_T, \tag{7}$$

где $\varkappa_T$ — изотермическая сжимаемость. Подставляя это равенство в (4), получаем искомое выражение.

12. В этой задаче $P_n(x_0|x)$ удовлетворяет уравнению

$$P_n(x|y)=\frac{1}{2}P_{n-1}(x|y+1)+\frac{1}{2}P_{n-1}(x|y-1). \tag{1}$$

Умножая обе его части на ξ^y и суммируя по y, получаем

$$Q_n(\xi)=\frac{1}{2}\left(\xi+\frac{1}{\xi}\right)Q_{n-1}(\xi). \tag{2}$$

В связи с тем, что

$$Q_0(\xi)=\sum_y P_0(x|y)\,\xi^y=\sum_y \delta_{x,y}\xi^y=\xi^x,$$

решением уравнения (2) является

$$Q_n(\xi)=\left[\frac{1}{2}\left(\xi+\frac{1}{\xi}\right)\right]^n\xi^x. \tag{3}$$

Сопоставляя разложение

$$Q_n(\xi)=\frac{1}{2^n}\sum_{m=-n}^{n}\frac{n!}{\frac{1}{2}(n+m)!\,\frac{1}{2}(n-m)!}\,\xi^{x+m}$$

с определением $Q_n(\xi)$, получаем

$$P_n(x|y)=\left\{\begin{array}{ll}\dfrac{n!}{\frac{1}{2}(n+y-x)!\,\frac{1}{2}(n-y+x)!}\times 2^{-n}, & |y-x|\leqslant n\\ 0, & |y-x|>n\end{array}\right\}. \tag{4}$$

Это выражение есть не что иное, как биномиальное распределение. При $n\gg 1$ можно применить обобщенную формулу Стирлинга [см. гл. 1, соотношение (8а) в замечании 2 к примеру 2), что дает

$$\ln P_n(x|y)\sim\left(n+\frac{1}{2}\right)\ln n-\frac{1}{2}(n+y-x+1)\ln\frac{1}{2}n\left(1+\frac{y-x}{n}\right)-$$
$$-\frac{1}{2}(n-y+x+1)\ln\frac{1}{2}n\left(1-\frac{y-x}{n}\right)-\ln\sqrt{2\pi}. \tag{5}$$

Предполагая, что $|x-y|\ll n$, получаем

$$P_n(x|y)\sim\frac{1}{\sqrt{2\pi n}}e^{-(x-y)^2/2n}. \tag{6}$$

Это выражение можно записать в другой форме:

$$\frac{1}{a}P_n(x|y)\sim\frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}}e^{-(x-y)^2/4Dt}, \tag{7}$$

где $D=a^2/2\tau$ — коэффициент диффузии.

Замечание. Задачи такого типа носят название *задач о случайном блуждании*. К ним относятся, в частности, задача 13 в гл. 1, а также задача 17 в гл. 2, являющаяся простейшим

примером трехмерной задачи о случайном блуждании. Неуверенные шаги пьяницы, движение частицы среди случайно распределенных центров рассеяния, а также броуновское движение коллоидной частицы — все это примеры задач о случайном блуждании (см. [8, 9]).

13. Полагая $\tau = m/\zeta$ и считая $F(t)$ заданной функцией от t, проинтегрируем уравнение движения. При этом

$$v(t) = v(t_0)\, e^{-(t-t_0)/\tau} + \frac{1}{m}\int_{t_0}^{t} e^{-(t-s)/\tau} F(s)\, ds \qquad (t \geqslant t_0). \tag{1}$$

Если считать $v(t_0)$ константой и взять среднее значение $F(s)$, то соотношение (1) показывает, что средняя скорость затухает со временем релаксации τ. Для простоты в дальнейшем будем считать величину $v(t_0)$ конечной и $t_0 \to -\infty$. Тогда соотношение (1) дает

$$v(t) = \frac{1}{m}\int_{-\infty}^{t} e^{-(t-s)/\tau} F(s)\, ds, \tag{2}$$

откуда $\overline{v(t)} = 0$ в силу равенства $\overline{F(s)} = 0$.

Для вычисления корреляционной функции перемножим значения $v(t)$ для двух моментов времени t и t', найденные с помощью соотношения (2), и усредним по времени, учитывая то обстоятельство, что $\overline{F(t)\,F(t')} = 2\zeta kT\delta(t-t')$. Тогда

$$\overline{v(t)\,v(t')} = \frac{1}{m^2}\int_{-\infty}^{t} ds e^{-(t-s)/\tau}\int_{-\infty}^{t'} ds' e^{-(t'-s')/\tau}\, 2\zeta kT\delta(s-s') =$$

$$= \frac{1}{m^2}\int_{0}^{\infty} du e^{-u/\tau}\int_{0}^{\infty} du' e^{-u'/\tau} 2\zeta kT\delta(t-t'-u+u').$$

Применяя к интегралу по u' формулу

$$\int f(x)\,\delta(x-a)\,dx = f(a)\int \delta(x-a)\,dx,$$

получаем

$$\overline{v(t)\,v(t')} = \frac{2kT}{m\tau} e^{(t-t')/\tau}\int_{0}^{\infty} du e^{-2u/\tau}\int_{0}^{\infty} du'\delta(t-t'-u+u').$$

Замечая, что при $t-t'>0$ интеграл по u' равен нулю, если $u<t-t'$, находим

$$\overline{v(t)\,v(t')} = \frac{kT}{m}\frac{2}{\tau} e^{(t-t')/\tau}\int_{\max(0,\,t-t')}^{\infty} e^{-2u/\tau}\, du,$$

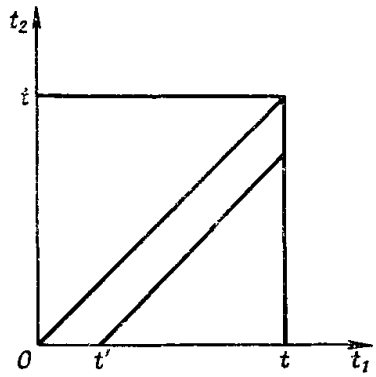
или

$$\overline{v(t)\,v(t')} = \frac{kT}{m}\,e^{-|t-t'|/\tau}. \tag{3}$$

Среднеквадратичное смещение можно вычислить следующим образом:

$$\overline{\{x(t)-x(0)\}^2} = \int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 \overline{v(t_1)\,v(t_2)} = \frac{kT}{m}\int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 e^{-|t_1-t_2|/\tau}. \tag{4}$$

Область интегрирования представляет собой квадрат, показанный на фиг. 144. Интеграл (4) равен удвоенному вкладу от интегрирования по нижнему треугольнику. Преобразуя переменные



Фиг. 144

интегрирования $t_1 - t_2 = t'$ и $t_2\,(0 < t_2 < t - t')$, получае

$$2\int_0^t (t-t')\,e^{-t'/\tau}\,dt' = 2\left\{\frac{t}{\alpha}(1-e^{-\alpha t}) + \frac{d}{d\alpha}\frac{1}{\alpha}(1-e^{-\alpha t})\right\} =$$

$$= 2\{\tau t - \tau^2(1-e^{-t/\tau})\} \qquad \left(\alpha = \frac{1}{\tau}\right),$$

откуда для $t \gg \tau$ имеем

$$\overline{\{x(t)-x(0)\}^2} \to 2\frac{kT}{m}\tau t = 2\frac{kT}{\zeta}t. \tag{5}$$

Замечание. Соотношение (5) может быть записано в виде

$$\overline{(\Delta x)^2} = 2Dt \qquad \left(D = \frac{kT}{\zeta}\right); \tag{6}$$

при этом D называют *коэффициентом диффузии*. При $t \gg \tau$ функция распределения броуновских частиц подчиняется уравнению диффузии

$$\frac{\partial f}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial z^2}\right).$$

С другой стороны, если приложена постоянная сила F_0, то частица движется с постоянной скоростью $v = F_0/\zeta$. Коэффициент пропорциональности $1/\zeta = \mu$ (или $e/\zeta = \mu$ для ионов) носит название *подвижности*. Следовательно, справедливо следующее равенство (*соотношение Эйнштейна*):

$$D = \mu kT \qquad \left(\text{или } D = \frac{\mu kT}{e}\right). \tag{7}$$

(Общее рассмотрение соотношения Эйнштейна см. в работах [10, 11].)

14. Достаточно рассмотреть члены первого порядка по градиенту температуры $\partial T/\partial \boldsymbol{x}$. Так как в отсутствие градиента температуры стационарное решение имеет вид $f = f_0$, то при наличии малого градиента разность $f - f_0$ пропорциональна его первой степени. Следовательно, в уравнении

$$\boldsymbol{v}\cdot\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{x}} = -\frac{f-f_0}{\tau} \tag{1}$$

можно заменить в левой части f на f_0. Хотя τ, вообще говоря, зависит от температуры, эту величину можно вычислить, считая температуру равной некоторой средней температуре, т. е. предполагая, что температурный градиент отсутствует. Замечая, что

$$f_0 = \{e^{(\varepsilon-\mu)/kT} + 1\}^{-1}, \tag{2}$$

находим

$$\boldsymbol{v}\cdot\frac{\partial f_0}{\partial \boldsymbol{x}} = \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} T\boldsymbol{v}\cdot\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{x}}\left(\frac{\varepsilon-\mu}{T}\right) = \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\boldsymbol{v}\cdot\left\{-\varepsilon\frac{\partial \ln T}{\partial \boldsymbol{x}} - T\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{x}}\left(\frac{\mu}{T}\right)\right\}, \tag{3}$$

$$f = f_0 - \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\tau\boldsymbol{v}\cdot\left\{-\varepsilon\frac{\partial \ln T}{\partial \boldsymbol{x}} - T\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{x}}\left(\frac{\mu}{T}\right)\right\}. \tag{4}$$

Для определения теплопроводности нужно вычислить тепловой поток при условии отсутствия электрического тока. Исходя из этого условия, найдем градиент химического потенциала μ. Выражение для потока электронов имеет вид

$$\boldsymbol{J} = \int \boldsymbol{v} f\frac{2d\boldsymbol{p}}{h^3} = \int\left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\right)\tau\overline{\boldsymbol{v}\boldsymbol{v}}\cdot\left\{-\varepsilon\frac{\partial \ln T}{\partial \boldsymbol{x}} - T\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{x}}\left(\frac{\mu}{T}\right)\right\} D(\varepsilon)\,d\varepsilon. \tag{5}$$

Поскольку мы приняли, что $\varepsilon(\boldsymbol{p}) = \boldsymbol{p}^2/2m^*$, то, как и в примере 4, имеем $\overline{v_\alpha v_\beta} = \delta_{\alpha\beta}(2\varepsilon/3m^*)$, $D(\varepsilon) = \sqrt{2\varepsilon}\, m^{*3/2}/\pi^2\hbar^3$, а также

$$\boldsymbol{J} = L_1\left(-\frac{\partial \ln T}{\partial \boldsymbol{x}}\right) + L_0\left\{-T\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{x}}\left(\frac{\mu}{T}\right)\right\}, \tag{6}$$

$$L_\nu = \int\left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\right)\tau\frac{\overline{v^2}}{3}\varepsilon^s D(\varepsilon)\,d\varepsilon =$$

$$= \frac{A}{m^*}\left(\frac{2}{m^*}\right)^{s/2}\frac{(2m^*)^{3/2}}{3\pi^2\hbar^3}\int_0^\infty\left(-\frac{\partial f_0}{\partial\varepsilon}\right)\varepsilon^{\nu+(s+3)/2}\,d\varepsilon =$$

$$= \frac{n}{m^*}\mu_0^\nu A\left(\frac{2\mu_0}{m^*}\right)^{s/2}\left\{1+\frac{1}{6}\left[\nu+\frac{1}{2}(s+3)\right]\left(\nu+\frac{s}{2}\right)\left(\frac{\pi kT}{\mu_0}\right)^2+\ldots\right\}. \tag{7}$$

Если положить в (6) $\boldsymbol{J}=0$, то градиент химического потенциала можно выразить через градиент температуры

$$-T\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\mu}{T}\right) = -\frac{L_1}{L_0}\left(-\frac{\partial\ln T}{\partial x}\right). \tag{8}$$

Отсюда для потока энергии получаем

$$\boldsymbol{q} = \int\varepsilon\boldsymbol{v}f\frac{2d\boldsymbol{p}}{h^3} = \int\left(-\frac{\partial f_0}{\partial\varepsilon}\right)\tau\varepsilon\overline{\boldsymbol{vv}}\cdot\left\{-\varepsilon\frac{\partial\ln T}{\partial x}-T\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\mu}{T}\right)\right\}D(\varepsilon)\,d\varepsilon, \tag{9}$$

или

$$\boldsymbol{q} = L_2\left(-\frac{\partial\ln T}{\partial x}\right)+L_1\left\{-T\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\mu}{T}\right)\right\}. \tag{10}$$

При $\boldsymbol{J}=0$ поток энергии равен тепловому потоку. Подстановка (10) в (8) дает

$$\boldsymbol{q} = -\frac{L_0L_2-L_1L_1}{TL_0}\frac{\partial T}{\partial x}, \quad \text{откуда} \quad \lambda = \frac{L_0L_2-L_1^2}{TL_0}, \tag{11}$$

где λ — теплопроводность. Если в разложении (7) оставить только первый член, как это делалось в примере 4, то $\boldsymbol{q}$ обратится в нуль. Чтобы найти теплопроводность даже в низшем порядке, нужно учесть в (7) второй член. При этом получаем

$$\lambda = \frac{n}{m^*}A\left(\frac{2\mu_0}{m^*}\right)^{s/2}\frac{\mu_0^2}{3T}\left(\frac{\pi kT}{\mu_0}\right)^2 = \frac{n}{m^*}\tau(\mu_0)\frac{1}{3}\pi^2k^2T. \tag{12}$$

Замечание 1. Поток тепла вызывается эффектами более высокого порядка (чем электрический ток), обусловленными отклонением распределения электронов от распределения Ферми без смещения его центра.

Замечание 2. Сравнивая выражение для теплопроводности с выражением для электропроводности, полученным в примере 4 (где можно заменить μ на μ_0), приходим к соотношению

$$\frac{\lambda}{\sigma T} = \frac{\pi^2}{3}\left(\frac{k}{e}\right)^2. \tag{13}$$

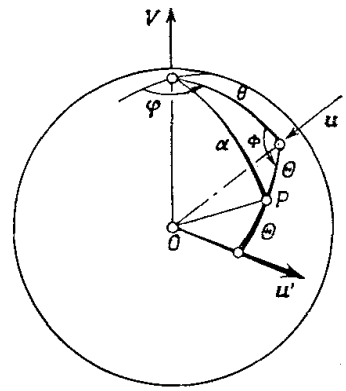
Эмпирическая закономерность, состоящая в том, что при заданной температуре отношение λ/σ есть константа, одинаковая для любых материалов, носит название *закона Видемана — Франца*, а прямая пропорциональность между отношением λ/σ и темпера-

турой называется *законом Лоренца*. Величина, стоящая в левой части соотношения (13), представляет собой *число Лоренца*. Согласно теории Друде, рассмотренной в примере 3 и задаче 7, имеем $vl = v^2\tau = \tau\,(2kT/m)$, $C = 3kn/2$, откуда

$$\frac{\lambda}{\sigma T} = 3\left(\frac{k}{e}\right)^2. \tag{14}$$

Для обычных металлов при комнатной температуре соотношение (13) дает приблизительно правильное значение. Измерение числа Лоренца свидетельствует о его зависимости от температуры, а также о его некотором изменении при переходе от одного металла к другому.

Замечание 3. При наличии электрического поля $\boldsymbol{E}$ в фигурные скобки в правых частях соотношений (6) и (10) добавляется член $-e\boldsymbol{E}$. То обстоятельство, что в соотношения (6) и (10) входит один и тот же коэффициент L_1, является следствием *теоремы взаимности Онсагера*, устанавливающей взаимность перекрестных эффектов при необратимых процессах. В данном случае она устанавливает взаимосвязь двух эффектов: возникновения потока электронов под действием градиента температуры и появления потока тепла в электрическом поле.



Фиг. 145

15. Обозначим через $\boldsymbol{V}$ скорость сферического тела, а через $\boldsymbol{v}$ — скорость молекулы. Тогда относительная скорость равна $\boldsymbol{u} = \boldsymbol{v} - \boldsymbol{V}$. В системе координат, связанной со сферой, соударение молекулы с поверхностью сферы будет идеально упругим. Зафиксируем в пространстве полярную систему координат и выберем в качестве ее полярной оси направление $\boldsymbol{V}$, и пусть направление $-\boldsymbol{u}$ в этой системе определяется углами (θ, φ), как показано на фиг. 145. Пусть направление от центра сферы к точке P, где происходит столкновение молекулы с поверхностью сферы, определяется углами (Θ, Φ) в полярной системе координат, у которой в качестве полярной оси выбрано направление $-\boldsymbol{u}$, а азимутальный угол отсчитывается от плоскости, в которой лежат $-\boldsymbol{u}$ и $\boldsymbol{V}$. Тогда угол α между $\overrightarrow{OP}$ и $\boldsymbol{V}$ определяется равенством

$$\cos\alpha = \cos\theta\cos\Theta + \sin\theta\sin\Theta\cos\Phi. \tag{1}$$

Относительная скорость $\boldsymbol{u}'$ молекулы после столкновения, равная по величине $\boldsymbol{u}$, образует угол Θ с вектором $\overrightarrow{OP}$ и лежит в пло-

скости, определяемой векторами $-\boldsymbol{u}$ и $\overrightarrow{OP}$. Отсюда находим, что при столкновении с молекулой сфера получает импульс, направленный параллельно $\overrightarrow{OP}$ и равный по величине $2mu\cos\Theta$. Компонента этого импульса вдоль направления $\boldsymbol{V}$ равна

$$-2mu\cos\Theta\cos\alpha. \tag{2}$$

Из симметрии задачи очевидно, что полная сила, действующая на сферическое тело, параллельна $\boldsymbol{V}$.

Так как газ разрежен, к нему применимо максвелловское распределение по скоростям. При этом число молекул в единице объема, движущихся в направлениях, лежащих в пределах телесного угла $\sin\theta\, d\theta\, d\varphi$ и имеющих скорости в пределах $(u, u+du)$, равно

$$n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\exp\left\{-\frac{m}{2kT}(u^2+V^2-2uV\cos\theta)\right\}u^2\,du\sin\theta\,d\theta\,d\varphi, \tag{3}$$

где n — плотность числа молекул. Если R — радиус сферы, а a — радиус молекулы, то отнесенное к единице времени число столкновений, при которых точка соударения P лежит внутри телесного угла $\sin\Theta\, d\Theta\, d\Phi$ в направлении (Θ, Φ), равно числу молекул, содержащихся в объеме

$$(R+a)^2\sin\Theta\,d\Theta\,d\Phi u\cos\Theta. \tag{4}$$

Следовательно, полную силу, действующую на сферическое тело со стороны молекул газа, можно получить, перемножая выражения (2) — (4) и суммируя по конфигурациям $0\leqslant\Theta<\pi/2$, при которых могут происходить столкновения. При подстановке (1) в (2) получаем выражение

$$K=-2mn\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}(R+a)^2\int_0^\infty u^4\,du\int_0^\pi 2\pi\sin\theta\,d\theta\times$$
$$\times\exp\left\{-\frac{m}{2kT}(u^2+V^2-2uV\cos\theta)\right\}\times$$
$$\times\int_0^{\pi/2}\cos^2\Theta\sin\Theta\,d\Theta\int_0^{2\pi}d\Phi\,(\cos\theta\cos\Theta+\sin\theta\sin\Theta\cos\Phi)=$$
$$=-2m\pi^2n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}(R+a)^2\int_0^\infty u^4\,du\int_0^\pi\cos\theta\sin\theta\,d\theta\times$$
$$\times\exp\left\{-\frac{m}{2kT}(u^2+V^2-2uV\cos\theta)\right\}=$$

$$= -2\pi^2 (R+a)^2 n \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \frac{(kT)^2}{mV^2} \int\limits_0^\infty u^2 \left\{ \left(\frac{mV}{kT} u - 1\right) e^{-m(u-V)^2/2kT} + \right.$$

$$\left. + \left(\frac{mV}{kT} u + 1\right) e^{-m(u+V)^2/2kT} \right\} du. \qquad (5)$$

Последний интеграл можно преобразовать в интеграл ошибок с помощью подстановки $x = (u \mp V)\sqrt{m/2kT}$. Полагая $x_0 = V\sqrt{m/2kT}$, получаем

$$K = -nkT\pi (R+a)^2 \frac{1}{x_0^2} \left\{ \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int\limits_{-x_0}^\infty (x+x_0)^2 \left(xx_0 + x_0^2 - \frac{1}{2}\right) e^{-x^2} dx + \right.$$

$$\left. + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int\limits_{+x_0}^\infty (x-x_0)^2 \left(xx_0 - x_0^2 + \frac{1}{2}\right) e^{-x^2} dx \right\}. \qquad (6)$$

С помощью формул

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int\limits_{\pm x_0}^\infty e^{-x^2} dx = 1 \mp \Phi(x_0), \qquad \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int\limits_{\pm x_0}^\infty x e^{-x^2} dx = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-x_0^2},$$

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int\limits_{\pm x_0}^\infty x^2 e^{-x^2} dx = \frac{1}{2} \pm \left\{ \frac{x_0}{\sqrt{\pi}} e^{-x_0^2} - \frac{1}{2} \Phi(x_0) \right\},$$

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int\limits_{\pm x_0}^\infty x^3 e^{-x^2} dx = \frac{x_0^2+1}{\sqrt{\pi}} e^{-x_0^2}, \qquad \Phi(x_0) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int\limits_0^{x_0} e^{-x^2} dx$$

находим

$$K = -p\pi (R+a)^2 \left\{ \frac{e^{-x_0^2}}{\sqrt{\pi}\, x_0} (1 + 2x_0^2) + \left(2x_0^2 + 2 - \frac{1}{2x_0^2}\right) \Phi(x_0) \right\}, \qquad (7)$$

где введено давление газа $p = nkT$. Величина x_0 имеет порядок отношения скорости сферического тела V к средней скорости молекул. При $x_0 \ll 1$ выражение (7) можно разложить по степеням x_0 с помощью ряда

$$\Phi(x_0) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(x_0 - \frac{x_0^3}{1!\,3} + \frac{x_0^5}{2!\,5} - \ldots\right). \qquad (8)$$

При этом находим выражение

$$K = -p\pi (R+a)^2 \cdot \frac{16}{3\sqrt{\pi}} x_0 \left(1 + \frac{1}{5} x_0^2 + \ldots\right), \qquad (9)$$

которое начинается с члена, пропорционального x_0. С учетом условия $R \gg a$ получаем окончательно

$$K = -p\pi R^2 \cdot \frac{16}{3}\sqrt{\frac{m}{2\pi kT}}\, V\left(1 + \frac{1}{5}\frac{mV^2}{2kT} + \ldots\right). \qquad (10)$$

Этот результат свидетельствует о том, что при $mV^2 \ll kT$ на сферическое тело действует сила сопротивления, пропорциональная скорости сферического тела V.

16. Электрическую индукцию можно записать как $D(t) = E(t) + 4\pi P(t)$, где электрическая поляризация определяется следующим выражением:

$$P(t) = \int_0^\pi \mu \cos\theta\, f(\theta, \varphi, t)\, 2\pi \sin\theta\, d\theta. \qquad (1)$$

Если электрическое поле не зависит от времени, то распределение ориентаций в состоянии равновесия определяется больцмановским множителем, т. е.

$$f(\theta, \varphi, t) = \frac{n}{4\pi}\left(1 + \frac{\mu E}{kT}\cos\theta\right) \qquad (|\mu E| \ll kT), \qquad (2)$$

где n — плотность числа молекул. Предположим теперь, что искомое распределение ориентаций молекул имеет вид

$$f(\theta, \varphi, t) = \frac{n}{4\pi}\left(1 + \frac{\mu F(t)}{kT}\cos\theta\right), \qquad (|\mu F| \ll kT). \qquad (3)$$

Здесь предполагается, что неизвестная функция $F(t)$ линейна по электрическому полю. Так как мы можем ограничиться членами, линейными по $\mu F(t)/kT$ и $\mu E(t)/kT$, уравнение, определяющее $F(t)$, будет иметь вид

$$\frac{dF(t)}{dt} + 2BF(t) = 2BE(t). \qquad (4)$$

Если решение удовлетворяет условию, что $P(t) \to 0$ при $t \to -\infty$, то, очевидно, $F(t) \to 0$ при $t \to -\infty$. В таком случае

$$F(t) = 2B\int_{-\infty}^{t} e^{-2B(t-t')}E(t')\, dt'. \qquad (5)$$

Подстановка (3) в (1) дает

$$P(t) = \frac{n\mu_2}{3kT}F(t);$$

таким образом,

$$D(t) = E(t) + \frac{4\pi n\mu^2}{3kT}F(t). \qquad (6)$$

Подставляя функцию $F(t)$ из (5) и сравнивая полученное выражение с приведенным в указании, можно найти ε_∞ и функцию релаксации:

$$\varepsilon_\infty = 1, \qquad \varphi(t) = \frac{4\pi n\mu^2}{3kT} 2Be^{-2Bt}, \tag{7}$$

откуда

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{4\pi n\mu^2}{3kT} \frac{1}{1+i\omega\tau}. \tag{8}$$

Здесь время релаксации равно

$$\tau = \frac{1}{2B} = \frac{4\pi\eta a^3}{kT}. \tag{9}$$

Замечание 1. Полагая $\omega = 0$, получаем статическую диэлектрическую проницаемость $\varepsilon_s = 1 + 4\pi n\mu^2/3kT$. Следовательно, выражение (8) можно представить в виде

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega), \quad \varepsilon'(\omega) - \varepsilon_\infty = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1+\omega^2\tau^2},$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\,\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2}. \tag{10}$$

Вообще говоря, уравнение такого типа носит название *уравнения Дебая*. Оно обладает тем характерным свойством, что в прямоугольных координатах ε' и ε'' кривая, описываемая этим уравнением (ω рассматривается как параметр), имеет вид полуокружности. Эта кривая называется диаграммой Коля-Коля [1]).

Замечание 2. Выражение (3) не является общим решением даже в рассматриваемом приближении. Тем не менее можно показать, что это решение является достаточно точным для данной задачи. Рекомендуем читателю доказать это с помощью разложения по сферическим гармоникам.

Замечание 3. После подстановки (6) в (4) можно получить уравнение для электрической поляризации

$$\frac{dP(t)}{dt} = -\frac{1}{\tau}\{P(t) - P_0\}, \qquad P_0 = \frac{n\mu_2}{3kT} E(t), \tag{11}$$

где P_0 — равновесное значение поляризации, соответствующее мгновенному значению электрического поля.

17. Пусть молекула имеет массу m, а $d\boldsymbol{v} = dv_x dv_y dv_z$. Тогда плотность газа ρ, скорость потока $\boldsymbol{V}$ и плотность внутренней энергии u будут равны соответственно

$$\rho = mn = \int mf d\boldsymbol{v} = \int mf_0 d\boldsymbol{v}, \quad \rho\boldsymbol{V} = \int m\boldsymbol{v} f d\boldsymbol{v} = \int m\boldsymbol{v} f_0 d\boldsymbol{v}, \tag{1}$$

$$\rho u = \frac{1}{2}\int m(\boldsymbol{v} - \boldsymbol{V})^2 f d\boldsymbol{v} = \int \frac{1}{2} m\boldsymbol{v}^2 f d\boldsymbol{v} - \frac{1}{2}\rho\boldsymbol{V}^2.$$

[1]) См. монографии [19, 20], где обсуждаются подобные диаграммы.— *Прим. ред.*

Следовательно, умножая уравнение Больцмана на m, $m\boldsymbol{v}$ и $^1/_2 m\boldsymbol{v}^2$ соответственно и интегрируя по $\boldsymbol{v}$, получаем [1])

$$\frac{\partial\rho}{\partial t}+\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{x}}\cdot(\rho\boldsymbol{V})=0, \quad \text{или} \quad \frac{d\rho}{dt}=-\rho\operatorname{div}\boldsymbol{V}, \tag{2}$$

$$\frac{\partial(\rho\boldsymbol{V})}{\partial t}+\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{x}}\cdot(\rho\boldsymbol{V}\boldsymbol{V}+\mathsf{P})=0, \quad \text{или} \quad \rho\frac{d\boldsymbol{V}}{dt}=-\operatorname{Div}\mathsf{P}, \tag{3}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\rho u+\frac{1}{2}\rho\boldsymbol{V}^2\right)+\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{x}}\cdot\left\{\boldsymbol{V}\left(\rho u+\frac{1}{2}\rho\boldsymbol{V}^2\right)+\mathsf{P}\cdot\boldsymbol{V}\right\}=0,$$

или

$$\rho\frac{du}{dt}=-\mathsf{P}:\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{x}}\boldsymbol{V}-\operatorname{div}\boldsymbol{q}, \tag{4}$$

где полная производная $d/dt=\partial/\partial t+\boldsymbol{V}\cdot\partial/\partial\boldsymbol{x}$ соответствует изменению во времени, воспринимаемому наблюдателем, движущимся вместе с потоком, а $P_{\mu\nu}$ и q_μ определяются соотношениями

$$\begin{aligned} P_{\mu\nu}&=\int m(v_\mu-V_\mu)(v_\nu-V_\nu)\,f\,d\boldsymbol{v},\\ q_\mu&=\int\frac{1}{2}m(\boldsymbol{v}-\boldsymbol{V})^2(v_\mu-V_\mu)\,f\,d\boldsymbol{v}. \end{aligned} \tag{5}$$

Поскольку (2) есть уравнение непрерывности, (3) — уравнение движения, (4) — первый закон термодинамики, то P представляет собой тензор давления, а $\boldsymbol{q}$ — вектор теплового потока. Для разреженного газа с малыми градиентами скорости и температуры должны выполняться соотношения

$$\begin{aligned} P_{\mu\nu}&=\left\{p+\left(\frac{2}{3}\eta-\varkappa\right)\operatorname{div}\boldsymbol{V}\right\}\delta_{\mu\nu}-\eta\left(\frac{\partial V_\mu}{\partial\nu}+\frac{\partial V_\nu}{\partial\mu}\right),\\ q_\mu&=-\lambda\frac{\partial T}{\partial\mu}\qquad(\mu,\ \nu=x,\ y,\ z), \end{aligned} \tag{6}$$

где η и $\varkappa$ — соответственно коэффициенты сдвиговой и объемной вязкости, λ — коэффициент теплопроводности, $\delta_{\mu\nu}$ — символ Кронекера и $p=nkT$ — давление.

Для вычисления коэффициентов вязкости и теплопроводности нужно найти отклонение функции распределения f от локально равновесной функции f_0 в линейном приближении по градиентам скорости и температуры. При этом в левой части уравнения Больцмана можно приближенно заменить f на f_0; тогда

$$\frac{\partial f_0}{\partial t}+\boldsymbol{v}\cdot\frac{\partial f_0}{\partial \boldsymbol{x}}=\frac{df_0}{dt}\approx\frac{f-f_0}{\tau} \tag{7}$$

---

[1]) $\operatorname{div}\boldsymbol{V}=\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{x}}\cdot\boldsymbol{V}=\frac{\partial V_x}{\partial x}+\frac{\partial V_y}{\partial y}+\frac{\partial V_z}{\partial z}$, $\quad(\operatorname{Div}\mathsf{P})_\mu=\left(\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{x}}\cdot\mathsf{P}\right)_\mu=$ $=\frac{\partial P_{x\mu}}{\partial x}+\frac{\partial P_{y\mu}}{\partial y}+\frac{\partial P_{z\mu}}{\partial z}$, $\quad\mathsf{P}:\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{x}}\boldsymbol{V}=\sum\limits_{\mu,\ \nu=x,\ y,\ z}P_{\mu\nu}\frac{\partial V_\mu}{\partial\nu}$

Кроме того, при вычислении величин dn/dt, $d\boldsymbol{V}/dt$ и dT/dt, входящих в выражение для df_0/dt, величины u, P и $\boldsymbol{q}$ в соотношениях (2) — (4) могут быть заменены средними значениями, вычисленными с использованием функции f_0:

$$u \approx \frac{3}{2} kT, \qquad P_{\mu\nu} \approx p\delta_{\mu\nu}, \qquad q_\mu \approx 0. \tag{8}$$

В результате, полагая $\boldsymbol{u} = \boldsymbol{v} - \boldsymbol{V}$, получаем уравнение

$$f_0 \left\{ \left(\frac{m\boldsymbol{u}\boldsymbol{u}}{kT} - \frac{m\boldsymbol{u}^2}{3kT} \mathsf{1} \right) : \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{x}} \boldsymbol{V} + \left(\frac{m\boldsymbol{u}^2}{2kT} - \frac{5}{2} \right) \boldsymbol{u} \cdot \frac{\partial \ln T}{\partial \boldsymbol{x}} \right\} \approx - \frac{f - f_0}{\tau}, \tag{9}$$

где $\mathsf{1}$ обозначает единичный тензор. Так как f_0 является функцией только от $\boldsymbol{u}^2$, то, подставляя (9) в (5), находим, что вклад в P дает только член с градиентом скорости, а в $\boldsymbol{q}$ — только член с градиентом температуры

$$P_{\mu\nu} = p\delta_{\mu\nu} - \sum_{\gamma,\, \beta = x,\, y,\, z} \int f_0 \tau m u_\mu u_\nu \left(\frac{m u_\beta u_\gamma}{kT} - \frac{m\boldsymbol{u}^2}{3kT} \delta_{\gamma\beta} \right) d\boldsymbol{u} \cdot \frac{\partial V_\beta}{\partial \gamma}, \tag{10}$$

$$q_\mu = - \sum_{\gamma = x,\, y,\, z} \int f_0 \tau \frac{1}{2} m\boldsymbol{u}^2 u_\mu \left(\frac{m\boldsymbol{u}^2}{2kT} - \frac{5}{2} \right) u_\gamma d\boldsymbol{u} \cdot \frac{\partial \ln T}{\partial \gamma}. \tag{11}$$

Если в (10) рассматривать компоненту с $\mu \neq \nu$, то в правой части останутся только члены с $u_\beta u_\gamma = u_\mu u_\nu$. В этом случае имеем

$$\eta = \int f_0 \tau \frac{(m u_\mu u_\nu)^2}{kT} d\boldsymbol{u} = \frac{1}{15} \int f_0 \tau \frac{(m\boldsymbol{u}^2)^2}{kT} d\boldsymbol{u}, \tag{12}$$

где использовано соотношение

$$\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} (\sin^2\theta \cos\varphi \sin\varphi)^2 \sin\theta \, d\theta \, d\varphi = \frac{4\pi}{15}. \tag{13}$$

Если $\mu = \nu$, то останется только член с $\beta = \gamma$ и с помощью (13) получаем

$$\varkappa = 0. \tag{14}$$

При суммировании в (11) остается член с $\gamma = \mu$, так что окончательно имеем

$$\lambda = \frac{k}{3} \int f_0 \tau \frac{m\boldsymbol{u}^2}{2kT} \boldsymbol{u}^2 \left(\frac{m\boldsymbol{u}^2}{2kT} - \frac{5}{2} \right) d\boldsymbol{u}. \tag{15}$$

Для случая $\tau = Au^s$ находим из (12)

$$\eta = \frac{4\pi}{15} \frac{Am^2}{kT} n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^\infty u^{6+s} e^{-mu^2/2kT} du =$$

$$= AnkT \left(\frac{2kT}{m} \right)^{s/2} \frac{\Gamma\left(\frac{1}{2}[7+s] \right)}{\Gamma\left(\frac{7}{2} \right)}. \tag{16}$$

В частности, при $s=0$, т. е. при $\tau=\text{const}$ соотношение (16) принимает вид $\eta=nkT\tau=p\tau$. Если $s=-1$, т. е. средняя длина свободного пробега $l=\tau u=\text{const}$, находим

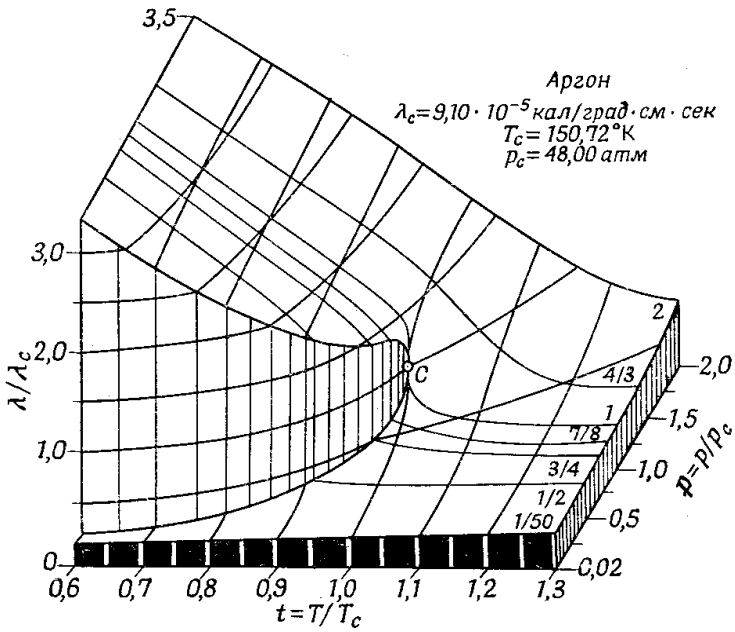
$$\eta=\frac{16}{15}An\left(\frac{mkT}{2\pi}\right)^{1/2}.$$

Аналогично получаем из (15)

$$\lambda=\frac{4\pi k}{3}An\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\int\limits_0^\infty\frac{mu^{6+s}}{2kT}\left(\frac{mu^2}{2kT}-\frac{5}{2}\right)e^{-mu^2/2kT}\,du=$$

$$=Ank\left(\frac{2kT}{m}\right)^{1+s/2}\frac{s+2}{3\sqrt{\pi}}\Gamma\left(\frac{1}{2}[7+s]\right), \tag{17}$$

Это выражение переходит в $\lambda=5\tau nk^2T/2m=5p\tau k/2m$ при $\tau=\text{const}$ и в $\lambda=(^2/_3)\,Ank\sqrt{2kT/\pi m}$ при $l=\text{const}$. Используя значение



Фиг. 146. Теплопроводность аргона

теплоемкости при постоянном объеме $c_V=3k/2m$, из (16) и (17) получаем

$$\frac{\lambda}{\eta c_V}=\frac{5}{6}(s+2). \tag{18}$$

Для иллюстрации на фиг. 146 приведена теплопроводность аргона при разных температурах и давлениях.

Замечание. Если использовать уравнение Больцмана, в котором более детально описываются столкновения между молекулами, то вместо соотношения (18) получим

$$\frac{\lambda}{\eta c_V} = \frac{5}{2}, \tag{19}$$

которое известно под названием соотношения Чепмена [1]).

18. Если столкновения между молекулами не учитываются, то изменение функции распределения описывается уравнением Лиувилля

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\boldsymbol{p}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{x}} + \{-m\omega_0^2 \boldsymbol{x} - eE(t)\} \cdot \frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{p}} = 0. \tag{1}$$

Пусть t_c — время столкновения одной молекулы с другой. Предположим, что в течение времени t эта молекула больше не сталкивается с другими. Тогда в интервале времени от t_c до t может быть использовано решение $f_{t_c}(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{p}, t)$ уравнения (1), удовлетворяющее начальному условию $f = f_0$ при $t = t_c$. Распределение значений времени свободного пробега $\theta = t - t_c$ может быть получено следующим образом. Согласно определению времени свободного пробега τ, вероятность того, что столкновение произошло в интервале времени $(\theta, \theta + d\theta)$, равна $d\theta/\tau$. В таком случае вероятность $P(\theta)\, d\theta$ того, что в этом интервале не произошло столкновения, удовлетворяет соотношению $P(\theta + d\theta) = P(\theta)(1 - d\theta/\tau)$, т. е.

$$\frac{\partial P(\theta)}{\partial \theta} = -\frac{P(\theta)}{\tau}, \quad \text{или} \quad P(\theta) = \frac{1}{\tau} e^{-\theta/\tau}. \tag{2}$$

Если время t фиксировано, то это выражение определяет распределение вероятностей для фиксированного момента времени t_c, когда произошло последнее столкновение. Следовательно,

$$f(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{p}, t) = \int_{-\infty}^{t} f_{t_c}(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{p}, t) \frac{e^{-(t-t_c)/\tau}}{\tau} dt_c \tag{3}$$

является искомым средним значением функции распределения. Наличие в (3) множителя $1/\tau$ обеспечивает правильную нормировку $f(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{p}, t)$. Проводя частное дифференцирование (3) по t, подставляя в полученное выражение (1) и учитывая, что

[1]) Соотношение Чепмена см. в монографии [21].— *Прим. ред.*

$f_t(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{p}, t) = f_0(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{p}, t)$, получаем

$$\frac{\partial \bar{f}}{\partial t} = f_t(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{p}, t)\frac{1}{\tau} + \int\limits_{-\infty}^{t} \frac{\partial f_{t_c}}{\partial t}\frac{e^{-(t-t_c)/\tau}}{\tau}\,dt_c -$$

$$-\frac{1}{\tau}\int\limits_{-\infty}^{t} f_{t_c}\frac{e^{-(t-t_c)/\tau}}{\tau}\,dt_c =$$

$$= \frac{f_0}{\tau} - \left[\frac{\boldsymbol{p}}{m}\cdot\frac{\partial \bar{f}}{\partial \boldsymbol{x}} + \{-m\omega_0^2\boldsymbol{x} - eE(t)\}\cdot\frac{\partial \bar{f}}{\partial \boldsymbol{p}}\right] - \frac{f}{\tau}. \qquad (4)$$

Это и есть искомое уравнение.

Замечание. Приведенный вывод уравнения Больцмана выявляет интуитивный смысл этого уравнения. Допущение, касающееся характера столкновений, называется приближением *сильных столкновений*. Вид функции f_0 может задаваться разными способами.

19. Уравнение Больцмана (6.5) при $\partial f/\partial \boldsymbol{x} = 0$ имеет вид

$$\frac{\partial f}{\partial t} - e\boldsymbol{E}(t)\cdot\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{p}} = -Df. \qquad (1)$$

В этом приближении оставшиеся члены пропорциональны первой степени $\boldsymbol{E}$, и функцию f во втором члене левой части (1) можно заменить равновесной функцией распределения $f_0(\varepsilon)$:

$$\frac{\partial f_0}{\partial \boldsymbol{p}} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial \boldsymbol{p}}\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} = \boldsymbol{v}\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} = -\frac{\boldsymbol{v}}{kT}f_0. \qquad (2)$$

Полагая $f = f_0 + g$ и считая g линейной функцией $\boldsymbol{E}$, получаем приближенное уравнение, справедливое в первом порядке по $\boldsymbol{E}$:

$$\frac{\partial g}{\partial t} + Dg = -\frac{e\boldsymbol{E}(t)\cdot\boldsymbol{v}f_0}{kT}. \qquad (3)$$

Методом вариации постоянных легко получить его формальное решение, удовлетворяющее требованию $g(-\infty) = 0$ при $\boldsymbol{E}(-\infty) = 0$:

$$g(\boldsymbol{v}, t) = -\int\limits_{-\infty}^{t} e^{-D(t-t')}\,dt'\,\frac{e\boldsymbol{E}(t')\cdot\boldsymbol{v}f_0}{kT}. \qquad (4)$$

Следовательно, компоненты электрического тока можно представить в виде

$$j_i(t) = -e\int v_i g(\boldsymbol{v}, t)\,2\frac{d\boldsymbol{p}}{h^3} =$$

$$= \frac{e^2}{kT}\sum_l \int\limits_{-\infty}^{t} E_l(t')\,dt' \int \{e^{-D(t-t')}v_l f_0\}\,v_i\cdot 2\frac{d\boldsymbol{p}}{h^3}. \qquad (5)$$

Так как, по предположению, энергия не меняется при столкновении, можно записать

$$e^{-D(t-t')}v_l f_0 = \{e^{-D(t-t')}v_l\} f_0.$$

Здесь D — оператор, определенный в условии задачи. Вводя обозначение

$$e^{-D\tau}\,\delta(\boldsymbol{v}-\boldsymbol{v}_0) = \Omega(\boldsymbol{v},\ \boldsymbol{v}_0\,|\,\tau), \tag{6}$$

получаем интегральное представление для $e^{-D\tau}$

$$e^{-D\tau}\boldsymbol{v} = \int \Omega(\boldsymbol{v},\ \boldsymbol{v}'\,|\,\tau)\,\boldsymbol{v}'\,d\boldsymbol{v}'.$$

С помощью этого соотношения выражение (5) можно представить в виде

$$j_i(t) = \sum_l \int_{-\infty}^{t} E_l(t')\,dt'\Phi_{li}(t-t'), \tag{7}$$

где

$$\begin{aligned}\Phi_{li}(t-t') &= \frac{e^2}{kT}\int \{e^{-D(t-t')}v_l\} f_0 v_i \cdot \frac{2d\boldsymbol{p}}{h^3} = \\ &= \frac{e^2}{kT}\int\int v_i\Omega(\boldsymbol{v},\ \boldsymbol{v}'\,|\,t-t')\,v_l' f_0\,\frac{2d\boldsymbol{p}}{h^3}dv_l' = \\ &= \frac{e^2 n}{kT}\langle v_i(t)\,v_l(t')\rangle \quad (n \text{ — плотность числа частиц}).\end{aligned} \tag{8}$$

В последнем выражении в соотношении (8) член $\langle v_i(t)\ v_l(t')\rangle$ представляет корреляцию скоростей $\boldsymbol{v}(t')$ и $\boldsymbol{v}(t)$, т. е. скоростей электрона в моменты времени t' и t. Появление этого выражения связано с тем, что функция Ω, определяемая соотношением (6), описывает распределение скоростей в момент времени τ для электрона, имевшего в момент времени $t = 0$ скорость $\boldsymbol{v}_0$ (что гарантируется наличием δ-функции). Другими словами, Ω — вероятность перехода из состояния $\boldsymbol{v}_0$ в состояние $\boldsymbol{v}$. Соотношение (8) может быть записано и в ином виде:

$$\Phi_{li}(t-t') = \frac{\langle j_i(t)\,j_l(t')\rangle}{kT} = \frac{\langle j_i(t-t')\,j_l(0)\rangle}{kT}, \tag{9}$$

где $j_i(t)$ — электрический ток, который может возникнуть в проводнике в равновесном состоянии как флуктуация. Мы видим, что функция Φ пропорциональна корреляционной функции электрического тока. Для равновесной системы эта корреляционная функция зависит только от разности времен $t - t'$. Соотношение (9) можно легко получить из (8), рассматривая n электронов в единице объема как не зависящие друг от друга.

В частности, рассмотрим случай $\boldsymbol{E} = (E, 0, 0)$ [где берем $E_x(t) = Ee^{\varepsilon t}$ и полагаем $\varepsilon \to 0$]. Тогда из (7) — (9) можно найти статическую электропроводность:

$$\sigma_{xx} = \frac{1}{kT} \int_0^\infty \langle j_x(t)\, j_x(0)\rangle\, dt. \tag{10}$$

Если $\boldsymbol{E} = (E\cos\omega t, 0, 0)$, то электропроводность в осциллирующем электрическом поле, равную

$$\sigma_{xx}(\omega) = \frac{1}{kT} \operatorname{Re} \int_0^\infty \langle j_x(t)\, j_x(0)\rangle\, e^{-i\omega t}\, dt, \tag{11}$$

можно найти, подставляя $E_x(t) = \operatorname{Re} Ee^{i\omega t}$ в соотношение (7). В связи с тем что

$$\langle j_x(t)\, j_x(0)\rangle = \langle j_x(0)\, j_x(-t)\rangle, \tag{12}$$

т. е. корреляционная функция тока является четной функцией от t, выражение (11) можно представить в виде

$$\sigma_{xx}(\omega) = \frac{1}{2kT} \int_{-\infty}^\infty \langle j_x(t)\, j_x(0)\rangle\, e^{-i\omega t}\, dt. \tag{13}$$

Замечание. Из (13) мы можем получить обратное соотношение

$$\langle j_x(t)\, j_x(t')\rangle = \frac{kT}{\pi} \int_{-\infty}^\infty \sigma_{xx}(\omega)\, e^{i\omega(t-t')}\, d\omega. \tag{14}$$

В частности, если считать, что $\sigma_{xx}(\omega)$ не зависит от ω, то с помощью тождества

$$\int_{-\infty}^\infty e^{i\omega t}\, d\omega = 2\pi\delta(t)$$

находим

$$\langle j_x(t)\, j_x(t')\rangle = 2kT\sigma\delta(t-t'). \tag{15}$$

Пусть проводник представляет собой стержень длиной L и площадью поперечного сечения S и имеет температуру T. На концах проводника в результате флуктуации может возникнуть разность потенциалов $V(t)$. Используя соотношение $V(t) = L\, j_x(t)/\sigma$, представим (15) в виде корреляционной функции разности потенциалов

$$\langle V(t)\, V(t')\rangle = 2RkTLS\delta(t-t'),$$

где $R = L/\sigma S$ — сопротивление проводника. Для единицы объема имеем

$$\langle v(t)\, v(t')\rangle = 2RkT\delta(t-t').$$

Если перейти к фурье-компонентам

$$v(\omega) = \left(\frac{\sqrt{2}}{2\pi}\right) \int_{-\infty}^{\infty} v(t)\, e^{i\omega t}\, dt,$$

то получим

$$\langle v(\omega)\, v(\omega')\rangle = \frac{2}{\pi} RkT\delta(\omega - \omega').$$

Это равенство называется *соотношением Найквиста.*

Можно показать, что соотношение Найквиста справедливо и в более общей форме, чем (14) или (13), и при более общих условиях. Общая теория подобных соотношений является одной из основ статистической механики необратимых процессов (см. работы Найквиста [12], Коллена и Велтона [13] и Кубо [10, 11] [1]).

ОТСТУПЛЕНИЕ 14

Флуктуационно-диссипационная теорема. Слушая радио, вы можете заметить слабый шум, обусловленный нерегулярным движением электронов в элементах аппаратуры. Найквист впервые получил важное соотношение между тепловым шумом и импедансом элемента схемы, на котором в результате теплового движения электронов непрерывно возникает случайная разность потенциалов. Средняя мощность тепловых шумов в заданной полосе частот пропорциональна температуре (точнее говоря, средней энергии гармонических осцилляторов с теми же частотами) и импедансу сопротивления.

По своей природе это явление очень схоже с броуновским движением, так что теорему Найквиста можно значительно обобщить. Это обобщение было сделано целым рядом авторов, например Такахаси [14], Колленом и Велтоном [13] и Кубо [10]. Обобщенную теорему Найквиста сейчас называют *флуктуационно-диссипационной теоремой*, так как она наиболее общим образом связывает флуктуации некоторых физических величин в равновесной системе с характеристиками диссипативного процесса, протекающего в неравновесной системе, т. е. в системе, выведенной из состояния равновесия под действием внешних сил.

Известно, что эта теорема позволяет определить неравновесные свойства системы (например, импеданс относительно данного внешнего возмущения) путем анализа тепловых флуктуаций системы, находящейся в равновесном состоянии. Следовательно, статистическую механику необратимых процессов можно в некотором смысле свести к статистической механике равновесных состояний, в которой рассматривается, однако, зависимость флуктуационных процессов от времени. Таким образом появилось целое новое направление в теории необратимых процессов. Читатель может ознакомиться с ним по статье Кубо [11].

[1]) См. также [22—26].— *Прим. ред.*

ЛИТЕРАТУРА

1. Onsager L., Phys. Rev., **37**, 405 (1930); **38**, 2265 (1931).
2. De Groot S. R., Thermodynamics of Irreversible Processes, Amsterdam, 1952. (Имеется перевод: С. Р. де Гроот, Термодинамика необратимых процессов, ИЛ, 1956).
3. Prigogine I., Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes, New York, 1955. (Имеется перевод: И. Пригожин, Введение в термодинамику необратимых процессов, ИЛ, 1960.)
4. Becker R., Theorie der Wärme, Berlin, 1955.
5. De Groot S. R., Masur P., Non-Equilibrium Thermodynamics, Amsterdam, 1962. (Имеется перевод: С. де Гроот, П. Мазур, Неравновесная термодинамика, изд-во «Мир», 1964.)
6. Flory P. J., Principles of Polymer Chemistry, Ithaca, 1953.
7. Thouless D. J., The Quantum Mechanics of Many-Body Systems, New York, 1961. (Имеется перевод: Д. Таулесс, Квантовая механика систем многих частиц, ИЛ, 1963.)
8. Fundamental Problems in Statistical Mechanics, Amsterdam, 1962.
9. Chandrasekhar S., Rev. Mod. Phys., **15**, 1 (1943). (Имеется перевод: С. Чандрасекар, Стохастические проблемы в физике и астрономии, ИЛ, 1947.)
10. Kubo R., Journ. Phys. Soc. Japan, **12**, 570 (1957).
11. Kubo R., в книге Lectures in Theoretical Physics, vol. 1, New York, 1959. (Имеется перевод в сб. «Термодинамика необратимых процессов», ИЛ, 1962).
12. Nyquist H., Phys. Rev., **32**, 110 (1928).
13. Callen H. B., Welton T. A., Phys. Rev., **83**, 34 (1951).
14. Takahashi H., Journ. Phys. Soc. Japan, **7**, 439 (1952).

15*. Боголюбов Н. Н., Проблемы динамической теории в статистической физике, М.—Л., 1946.
16*. Кац М., Вероятность и смежные вопросы в физике, изд-во «Мир», 1965.
17*. Леонтович М. А., Статистическая физика, М.—Л., 1944.
18*. Морс Ф. М., Фешбах Г., Методы теоретической физики, т. 1, ИЛ, 1958.
19*. Фрелих Г., Теория диэлектриков, ИЛ, 1960.
20*. Браун В., Диэлектрики, ИЛ, 1960.
21*. Чепмен С., Каулинг Т., Математическая теория неоднородных газов, ИЛ, 1960.
22*. Вопросы квантовой теории необратимых процессов, ИЛ, 1961.
23*. Термодинамика необратимых процессов, ИЛ, 1962.
24*. Честер Дж., Теория необратимых процессов, изд-во «Мир», 1966.
25*. Green M. S., Journ. Chem. Phys., **20**, 1281 (1952); **22**, 398 (1954).
26*. Kubo R., Rep. Progr. Phys., **29**, 255 (1966).