

Работы этого направления позволили не только подтвердить обоснованность и широкую область применимости основного кинетического уравнения, но также позволили установить и его связь с временным уравнением для матрицы плотности. К этому вопросу мы вернемся еще в дальнейшем.

§ 12. Обсуждение основного кинетического уравнения

Основной проблемой, стоящей перед статистической теорией необратимых процессов, является решение принципиального вопроса: каким образом возникает необратимость макроскопических процессов, если движение частиц, из которых состоит макроскопическая система, является обратимым.

Наряду с этой основной принципиальной проблемой перед статистической теорией необратимых процессов стоит более практическая и не менее важная задача получения кинетических законов и входящих в них кинетических коэффициентов.

Последнее десятилетие ознаменовалось большим прогрессом в обоих направлениях. В нашем изложении кинетической теории газов мы увидим, как решается проблема необратимости в простейшем случае идеального газа. Именно, движение частиц совершается по законам классической механики, которые инвариантны относительно замены t на $(-t)$. Необратимость возникла при рассмотрении системы за промежутки времени, весьма большие по сравнению со временем столкновения.

В предыдущем параграфе мы указали, что лишь в последнее время было найдено более или менее удовлетворительное решение принципиального вопроса — как возникает необратимость в поведении макроскопических систем и в чем заключается различие в описании процесса рассеяния в системе из малого числа частиц от взаимодействия в системах, содержащих очень большое число частиц. Иными словами, удалось сделать достаточно убедительно вывод основного кинетического уравнения.

В последующем изложении кинетической теории газов мы снова вернемся к вопросу о необратимости и разберем его на примере этой, сравнительно более простой системы.

Пока же мы обсудим свойства основного кинетического уравнения на некоторых элементарных примерах. Простота основного кинетического уравнения является обычно кажущейся. Вероятности перехода W_{ik} зависят от чисел N_i и N_k . Это особенно наглядно будет видно в последующих параграфах, где будет показано, что в идеальном газе изменение состояния частиц происходит при столкновениях, прежде всего попарных. В последнем случае вероятность перехода пропорциональна числу сталкивающихся частиц в обоих состояниях. Если пе-

рейти от суммирования к интегрированию, то кинетическое уравнение (11,9) превратится в нелинейное интегро-дифференциальное уравнение. Поэтому имеется лишь весьма ограниченное число случаев, для которых удастся получить хотя бы приближенные решения кинетического уравнения. Некоторые из них будут найдены ниже.

Рассмотрим прежде всего простейшую совокупность атомов, могущих находиться в двух состояниях, 1 и 2. Пусть энергии этих состояний равны ϵ_1 и ϵ_2 . Если эта система находится в состоянии статистического равновесия и является замкнутой, то имеют место равенства:

$$-\frac{dN_1}{dt} = w_{12}N_1 - w_{21}N_2, \quad (12,1)$$

$$-\frac{dN_2}{dt} = w_{21}N_2 - w_{12}N_1, \quad (12,2)$$

для разности $\epsilon_1 - \epsilon_2$, меньшей, чем естественная размытость полной энергии системы $\delta\epsilon$, о которой шла речь в § 15 ч. III.

Принцип детального равновесия можно непосредственно применить к замкнутой системе и получить в соответствии с результатами § 98 ч. V равенство $N_1 = N_2$.

Рассмотрим теперь систему атомов, находящуюся в состоянии статистического равновесия с термостатом. К такой системе принцип детального равновесия непосредственно неприменим. Он применим лишь к замкнутой системе «совокупность атомов + термостат».

Для числа атомов, находящихся на уровнях 1 и 2, можно написать те же самые выражения (12,1) и (12,2). Однако в них $w_{12} \neq w_{21}$. Действительно, теперь w_{12} означает вероятность изменения состояния замкнутой системы, отвечающего переходу:

$$\left. \begin{array}{l} \text{атом в состоянии 1} \\ \text{термостат в одном} \\ \text{из состояний} \end{array} \right\} \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \text{атом в состоянии 2} \\ \text{термостат в любом из} \\ \text{состояний с энергией} \\ E_0 - (\epsilon_2 - \epsilon_1). \end{array} \right.$$

Соответственно, w_{21} представляет вероятность перехода:

$$\left. \begin{array}{l} \text{атом в состоянии 2} \\ \text{термостат в любом из} \\ \text{состояний с энергией} \end{array} \right\} \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \text{атом в состоянии 1} \\ \text{термостат в одном из} \\ \text{состояний с энергией } E_0. \end{array} \right.$$

$$E_0 - (\epsilon_2 - \epsilon_1)$$

Ясно, что поскольку состояния термостата при переходе $1 \rightarrow 2$, $2 \rightarrow 1$ могут быть различны, к этим переходам нельзя применять принцип детального равновесия.

К вероятностям ω_{12} и ω_{21} можно применить каноническое распределение, написав

$$\frac{\omega_{12}}{\omega_{21}} = \frac{\Omega(E_0 - (\varepsilon_2 - \varepsilon_1))}{\Omega(E_0)} = e^{\sigma(E_0 - (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)) - \sigma(E_0)} \approx e^{-\left(\frac{\partial \sigma}{\partial E}\right)_{(E_0 - \varepsilon_1)} (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)} = e^{-\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{kT}}.$$

Отсюда находим

$$\omega_{12} = \omega_{21} \cdot e^{-\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{kT}}. \quad (12,3)$$

При этом (12,1) и (12,2) приводят к распределению Гиббса:

$$N_2^{(0)} = N_1^{(0)} \frac{\omega_{12}}{\omega_{21}} = N_1^{(0)} e^{-\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{kT}}. \quad (12,4)$$

Рассмотрим теперь ту же систему в термостате, находящуюся в момент времени t в неравновесном состоянии. Тогда

$$-\frac{dN_1}{dt} = N_1 \omega_{12} - \omega_{21} N_2 = \frac{dN_2}{dt}. \quad (12,5)$$

Положим, что отклонение от неравновесного состояния малое, так что

$$N_1 = N_1^{(0)} + N'_1, \quad (12,6)$$

$$N_2 = N_2^{(0)} + N'_2. \quad (12,7)$$

При этом находим

$$-\frac{dN'_1}{dt} = N'_1 \omega_{12} - \omega_{21} N'_2 = \frac{dN'_2}{dt}. \quad (12,8)$$

В правой части кинетических уравнений (12,8) можно для ω_{12} и ω_{21} написать равновесное соотношение (12,3). Тогда

$$-\frac{d(N'_2 - N'_1)}{dt} = 2(N'_2 \omega_{21} - N'_1 \omega_{12}) \approx 2\omega_{21} (N'_2 - N'_1 e^{-\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{kT}}).$$

При высоких температурах $\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{kT} \ll 1$ и, следовательно,

$$-\frac{d(N'_2 - N'_1)}{dt} \approx 2\omega_{21} (N'_2 - N'_1) = \frac{(N'_2 - N'_1)}{\tau},$$

откуда

$$N'_2 - N'_1 = (N'_2 - N'_1)_0 e^{-\frac{t}{\tau}}.$$

Число систем в неравновесном состоянии экспоненциально уменьшается с временем релаксации τ , равным

$$\tau = \frac{1}{2\omega_{21}}. \quad (12,9)$$

Перейдем к обсуждению более сложной системы, когда в термостат заключена система атомов и излучение.

Атомы, находящиеся в состоянии 1 с энергией ϵ_1 , могут поглощать фотоны с энергией $h\nu = \epsilon_2 - \epsilon_1$. Вероятность такого поглощения

$$\omega_{12} = B_{12}\rho(\nu, T),$$

где $\rho(\nu, T)$ — плотность энергии, приходящаяся на единичный интервал частот (ср. § 74 ч. III), а B_{12} — коэффициент пропорциональности. Убыль числа атомов в состоянии 1 дается выражением

$$-\frac{dN_1}{dt} = B_{12}\rho(\nu, T)N_1. \quad (12,10)$$

Атомы, находящиеся в состоянии 2, переходят в состояние 1 в результате двух процессов: самопроизвольного и вынужденного излучений. Самопроизвольное излучение имеет место как в отсутствие излучения, так и в его присутствии. Обозначим вероятность самопроизвольного (спонтанного) излучения с переходом $2 \rightarrow 1$ через A_{21} .

В системе атомов, взаимодействующих с излучением на основании принципа детального равновесия, должен происходить процесс излучения, обратный процессу поглощения. Это излучение называется вынужденным. Вероятность вынужденного излучения равна

$$\omega_{21} = B_{21}\rho(\nu, T),$$

где

$$B_{21} = B_{12}.$$

Поэтому изменение числа атомов в состоянии 2 дается формулой

$$-\frac{dN_2}{dt} = A_{21}N_2 + B_{21}\rho(\nu, T)N_2. \quad (12,11)$$

Если система (атомы + излучение) находится в равновесии, то

$$\frac{dN_1}{dt} = \frac{dN_2}{dt}$$

и

$$N_1 B_{12}\rho(\nu, T) = A_{21}N_2 + B_{21}\rho(\nu, T)N_2,$$

или

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{B_{12}\rho(\nu, T)}{A_{21} + B_{12}\rho(\nu, T)}. \quad (12,12)$$

С другой стороны, в состоянии равновесия N_2/N_1 выражается формулой Больцмана. Поэтому для равновесной плотности

энергии излучения находим

$$\rho(\nu, T) = \frac{A_{21}}{B_{12}} \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{kT}} - 1} = \frac{A_{21}}{B_{12}} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}. \quad (12,13)$$

Мы приходим, таким образом, к формуле Планка.

Отношение A_{21}/B_{12} может быть найдено путем перехода к формуле Рэлея — Джинса (т. е. перехода к малому значению $(h\nu/kT) \ll 1$).

Приведенный вывод формулы Планка был дан Эйнштейном. Обобщение его на случай атомов с произвольным числом уровней не представляет труда.

§ 13. Неравновесные системы с отрицательной температурой и усиление ими электромагнитных волн

Статистические системы, обладающие конечным числом уровней, обладают некоторыми замечательными особенностями. Подчеркнем прежде всего, что если все энергетические уровни системы лежат в ограниченном интервале энергий, то приведенная в § 17 ч. III аргументация по поводу существенно положительного значения температуры теряет силу. Действительно, в § 17 ч. III утверждалось, что если бы температура θ была меньше нуля, распределение Гиббса нельзя было бы подчинить условию нормировки и оно потеряло бы всякий смысл. Однако, если энергия пробегает лишь конечный ряд значений, нормировка распределения Гиббса может быть проведена при любом значении θ .

Рассмотрим систему из N атомов с конечным числом n уровней энергии, находящуюся в термостате. Хотя в действительности у атомов не бывает конечного числа уровней, для последующих рассуждений достаточно, чтобы группа близких уровней была отделена от остальных уровней широким энергетическим интервалом.

Как мы видели в § 40 ч. III, при $T = 0$ все атомы находятся на нижнем уровне энергии, а при $T \gg T_c$, где $T_c = \frac{\varepsilon_n - \varepsilon_1}{k}$, распределение по уровням становится равномерным. При промежуточных значениях температуры число атомов на уровне с данной энергией, часто называемое заселенностью уровня, определяется формулой (12,4).

Представим себе теперь, что атомы не предоставлены самим себе, но к ним извне подводится энергия. Ниже мы разберем один из способов, которым можно практически подводить