

Элементы статистической термодинамики

В.А. Зорич

К спецкурсу Математические аспекты термодинамики
Весенний семестр
2021/22 учебный год

Вводный комментарий.

Газ в классической и статистической термодинамике.

Энтропия в классической и статистической термодинамике.

Система частиц с дискретными уровнями энергии.

Распределения Максвелла, Больцмана, Гиббса.

О распределениях Бозе — Эйнштейна и Ферми — Дирака.

Конденсат Бозе — Эйнштейна.

Исходная идея квантов и формула Планка.

Броуновское движение (по Эйнштейну).

Общий заключительный комментарий к лекциям.

Вводный комментарий.

Напомним, что идея атомного строения вещества, как и идея гелиоцентричности нашей планетной системы, древняя, но облик эффективной теории (а не философской идеи) приобрела относительно недавно.

Как ни странно, первым экспериментальным подтверждением атомизма и молекулярного строения вещества считается броуновское движение, открытое английским ботаником Робертом Броуном всего-то в 1828 г. Это при том, что, например, уже были известны газовые законы, а Даниил Бернулли в его книге «Гидродинамика» (Страсбург, 1738 г.) уже вывел давление газа из изменения импульса молекул газа, стал-

квивающихся со стенкой сосуда. По существу именно этот вывод мы и приведём ниже.

Если рассматривать термодинамическую систему, тот же газ, состоящей из огромного количества как-то взаимодействующих или сосуществующих мелких частей, то наблюдаемые нами свойства такой большой системы и измеряемые в наших масштабах величины (давление, температура ...), по-видимому, являются осреднёнными и имеют лишь какие-то средне-статистические значения.

Кстати, это немедленно заставляет задуматься над чисто математической идеей о том, что функции очень большого числа равноправных переменных должны иметь тенденцию быть практически постоянными с точки зрения измеряющего их значения наблюдателя. И это действительно так! Именно это мы и обсудили в сделанном математическом введении в статистическую термодинамику.

Газ в классической и статистической термодинамике.

Напомним один расчёт, относящийся к идеальному газу. Он вскрывает статистический смысл таких классических понятий как давление и температура, а также проясняет содержание и связь всюду фигурирующих физических констант R, N_A, k (газовой постоянной, числа Авогадро и постоянной Больцмана).

а. Вывод основного уравнения молекулярно-кинетической теории.

Пусть имеется кубический сосуд с ребром длины l и одна частица массы m в нём. Пусть v_x — компонента скорости движения частицы вдоль выбранного x -ребра. Перед столкновением со стенкой сосуда x -импульс частицы равен mv_x , а после — $-mv_x$, поэтому стенке передается импульс $p_x = 2mv_x$. Время, через которое частица сталкивается с одной и той же стенкой, равно $t = \frac{2l}{v_x}$. Для соответствующей компоненты силы имеем $F_x = \frac{p_x}{t} = \frac{2mv_x^2}{2l}$, а для давления $\frac{F_x}{S} = \frac{mv_x^2}{lS} = \frac{mv_x^2}{V}$, где S площадь грани, а V — объём куба.

Если в сосуде будет не одна, а N таких частиц, то их совместное давление на эту стенку сосуда будет $P_x = N \frac{mv_x^2}{V}$, где \bar{v}_x^2 — среднее значение квадрата скорости частиц.

Это рассуждение можно повторить для y и z направлений.

Считая все направления равноправными и переходя в равенстве $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ к средним значениям по совокупности всех частиц, заметьте, что $\bar{v}_x^2 = \bar{v}_y^2 = \bar{v}_z^2 = \frac{1}{3}\bar{v}^2$, а также $P_x = P_y = P_z = P = \frac{Nm\bar{v}^2}{3V}$, откуда следует, что

$$PV = \frac{N}{3}m\bar{v}^2 = \frac{2N}{3} \left(\frac{m\bar{v}^2}{2} \right).$$

(Убедитесь, что это соотношение, конечно, верно не только в объёме кубической формы.)

б. Кинетическая трактовка температуры.

Пусть $\bar{\varepsilon}$ — среднее значение кинетической энергии молекулы идеального газа. Как только что установлено, $PV = \frac{2}{3}N\bar{\varepsilon}$. Вспоминая уравнение состояния идеального газа $PV = \nu RT$, где $\nu = \frac{N}{N_A}$ — количество вещества, выраженное в молях, а N_A — число Авогадро (число $N_A = 6.02 \cdot 10^{23}$,

названное химиками *молем*¹), находим, что

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2}kT = 3 \cdot \frac{kT}{2},$$

где, в свою очередь, $k = R/N_A$ — постоянная Больцмана.

с. Найдя, что $\bar{\varepsilon} = \frac{1}{2}m\bar{v}^2 = \frac{3}{2}kT$, конечно, можно найти среднее значение $\bar{v}^2 = \frac{3kT}{m}$ квадрата скорости молекулы массы m в идеальном газе, находящемся при температуре T .

Эти результаты дают, таким образом, кинетическую (энергетическую) трактовку самого понятия температуры, фигурирующего в классической феноменологической термодинамике.

Проведённое рассуждение, связавшее температуру газа со средней кинетической энергией его молекул кратко, но эклектично. Более тонкий анализ, проведённый, например, в книге «Фейнмановские лекции по физике», 4 (кинетика, теплота, звук), Изд-во Мир, М., 1967, позволяет получить этот результат непосредственно из законов механики. Точнее, позволяет определить температуру через среднюю кинетическую энергию молекул газа. Идея состоит в следующем.

Рассмотрим термодинамическую систему, состоящую из двух газов, разделённых теплопроводящей перегородкой. При любом определении температуры, по нашим представлениям, если система находится в тепловом равновесии, то температура и того, и другого газа одинакова. Покажем, что это эквивалентно тому, что средняя кинетическая энергия молекул обоих газов одинакова.

Рассматриваем две случайные молекулы, по одной от каждого газа. Пусть v_1 и v_2 их скорости, а $v_m := \frac{d}{dt} \frac{m_1 r_1 + m_2 r_2}{m_1 + m_2} = \frac{m_1 v_1 + m_2 v_2}{m_1 + m_2}$ — скорость их центра масс.

Векторы v_1, v_2, v_m и $v := v_1 - v_2$ можно считать независимыми.

¹По этому поводу Р.Фейнман в своих лекциях по физике сокрушённо пишет: «Моль — это очень искусственное число. Почему химики не приняли за единицу 10^{24} , чтобы вышло круглое число, — это вопрос исторический. Случилось так, что они для удобства выбрали стандартное число $N_0 = 6.02 \cdot 10^{23}$ объектов и назвали это число молям объектов. После этого, вместо того, чтобы измерять число молекул в штуках, они измеряют его в молях. То, что химики называют молекулярным весом, есть не что иное, как масса моля молекул в граммах. Моль определяется так, что масса моля атомов углерода 12 (ядра которого состоят из 6 протонов и 6 нейтронов) равна в точности 12.»

Тогда в состоянии термодинамического равновесия системы средние от скалярных произведений $\langle v, v_m \rangle$ и $\langle v_1, v_2 \rangle$ равны нулю.

Тогда равно нулю и среднее от

$$\langle v, v_m \rangle = \langle (v_1 - v_2), \frac{m_1 v_1 + m_2 v_2}{m_1 + m_2} \rangle = \frac{(m_1 v_1^2 - m_2 v_2^2) + (m_2 - m_1) \langle v_1, v_2 \rangle}{m_1 + m_2}.$$

Это значит, что в состоянии термодинамического равновесия равно нулю и среднее от $(m_1 v_1^2 - m_2 v_2^2)$.

Тем самым установлено, что в состоянии термодинамического равновесия средняя кинетическая энергия молекул обоих газов в системе центра масс должна быть одинакова. Её, или любую её монотонную функцию, теперь можно принять за температуру.

Вообще, исходная идея статистической физики — получить термодинамику из механики.

По поводу проделанных выкладок, не погружаясь в детали, отметим всё же следующее. Мы начали статистические рассуждения с того, что, вслед за Д.Бернулли, выразили давление газа через импульсы, которые его молекулы сообщают стенкам ёмкости, содержащей газ. Потом мы обратились к законам идеального газа (закону Клапейрона-Менделеева) и связали среднюю кинетическую энергию молекул газа, находящегося в равновесном состоянии, с температурой газа. В этом эклектичном рассуждении, комбинировавшем механику и феноменологическую термодинамику, молекула фигурировала как твёрдое тело. Фактически рассуждение относилось к одноатомной молекуле. Её средняя кинетическая энергия сводилась к кинетической энергии $3 \cdot \frac{kT}{2}$ её единственного атома, имевшего три степени свободы.

Следуя Р.Фейнману, мы привели выше другое рассуждение, связывающее кинетическую энергию движения, соответствующую любой доступной движению степени свободы, с температурой. Это рассуждение опиралось только на фундаментальные законы механики. Оно показало, что температура (в зависимости от температурной шкалы) измеряется значениями монотонной функции этой энергии.

Молекула, состоящая из r атомов, имеет $3r$ степеней свободы. Средняя кинетическая энергия такой молекулы равна $3r \cdot \frac{kT}{2}$. Из них $3 \cdot \frac{kT}{2}$ приходится на кинетическую энергию движения молекулы как целого (связанную с движением центра масс), а остальная часть $3(r - 1) \cdot \frac{kT}{2}$ на внутренние движения (колебания, вращения, ...). Это важно иметь в виду, оценивая общую внутреннюю энергию газа, молекулы которого не одноатомны.

Одновременно следует отметить, что в классической физике (доквантовой эпохи), как мы только что сказали, считалось, что в равновесном состоянии термодинамической системы при температуре T на каждую степень свободы приходится энергия $\frac{kT}{2}$. Это вело к абсурдным бесконечным значениям совокупной энергии систем типа равновесного излучения (таков был вытекавший из классики спектр интенсивности излучения чёрного тела). Противоречие разрешила квантовая физика с её идеей квантовости изменения энергии и следовавшим из неё подтверждением догадки о «вымораживании» высокочастотных движений при понижении температуры термодинамической системы.

Об этом, хотя и вскользь, мы ещё упомянем ниже в связи с формулой Планка.

Энтропия в классической и статистической термодинамике.

Мы уже отмечали, что второе начало равновесной термодинамики в форме Карно—Клаузиуса

$$\oint_{\gamma} \frac{\delta Q}{T} = 0$$

влечёт существование функции термодинамического состояния S , названной Клаузиусом *энтропией*.

Её характерные свойства:

Аддитивность совместной энтропии термодинамической системы, состоящей из независимых частей (подобно аддитивности энергии).

Направленность эволюции изолированной термодинамической системы к равновесию (например, выравнивание температур двух контактирующих тел, когда одно остывает, другое нагревается) сопровождается ростом энтропии системы.

Принцип Больцмана или *идея Больцмана* сопоставить классической энтропии логарифм величины, пропорциональной вероятности соответствующего состояния многочастичной термодинамической системы, в контексте указанных свойств энтропии диктуется уже следующим.

Вероятности независимых событий перемножаются, а логарифм даст аддитивность.

Тенденция переходить от менее вероятного состояния к более вероятному соответствует упомянутой тенденции роста энтропии состояния при эволюции системы к равновесию.

Максимум такой энтропии соответствует равновесному состоянию системы. Около него концентрируется почти всё множество микросостояний многочастичной системы (типа молекулярного газа), отвечающих наблюдаемому макросостоянию системы!

Формула Больцмана (1872 г.) (выгравированная на его могиле)

$$S = k \log W.$$

Здесь k — размерная постоянная (отношение R/N_A газовой постоянной и числа Авогадро), названная Планком *постоянной Больцмана*, а W — целочисленная величина, пропорциональная вероятности рассматриваемого термодинамического состояния, которую, следуя Планку, называют *статистическим весом состояния*. В немецкой литературе вместо W обычно пишут G (от немецкого Gewicht — вес).

Переход между величинами, пропорциональными вероятности состояния, изменяет энтропию на константу, которая не влияет на разность энтропий, а именно разность обычно и бывает нужна при сравнении состояний. Тем не менее, есть причины (по существу идущие из соображений квантовой теории), в силу которых разумно считать, что когда абсолютная температура стремится к нулю, энтропия системы стремится к нулю. Это мы поясним ниже.

Мы прощупаем формулу Больцмана, чтобы постепенно понять и принять входящие в неё символы. Начнём с небольшого прикидочного расчёта, который пояснит смысл размерной постоянной k и то, почему Больцман ввёл её множителем в своё статистическое определение энтропии.

а. В сосуде, равномерно заполненном газом, выделены две области объёма V_1 и V_2 соответственно. Если p_1 и p_2 вероятности обнаружить какую-то выделенную молекулу в первой области или второй соответственно, то, очевидно, $\frac{p_2}{p_1} = \frac{V_2}{V_1}$. Если в сосуде N молекул газа, то отношение вероятностей, того, что весь газ соберётся в той или иной из этих областей, очевидно, $\frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^N$.

б. Независимо рассмотрим термодинамический процесс, при котором идеальный газ изотермически расширяется от объёма V_1 до объёма V_2 . Подсчитаем приращение термодинамической энтропии. Учитывая, что внутренняя энергия идеального газа, как нам (после Джоуля) известно, зависит только от температуры, имеем $\delta Q = dE + PdV = PdV$. Но

$\delta Q = TdS$, а $PdV = \nu R \frac{T}{V} dV$. Значит,

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_{V_1}^{V_2} \nu R \frac{dV}{V} = k \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^N,$$

где $\nu R = \left(\frac{N}{N_A} \right) (N_A k) = Nk$.

с. Сопоставьте результаты, полученные в пунктах *a* и *b*, получаем

$$S_2 - S_1 = k \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right),$$

и убеждаемся в естественности появления размерного множителя k в статистическом определении термодинамической энтропии, данном Больцманом.

Обратим внимание на то, что мы здесь рассматривали разность $S_2 - S_1$, а не само значение энтропии. При подсчёте разности нам потребовалось только отношение $\frac{P_2}{P_1}$, которое не меняется при одновременном пропорциональном изменении числителя и знаменателя.

Вместе с тем, в формуле Больцмана $S = k \ln P$ участвует некоторая конкретная величина P , пропорциональная вероятности состояния. Классической вероятностью состояния P быть не может, поскольку в классике $0 \leq P \leq 1$, и величина $S = k \ln P$ окажется отрицательной или нулём. Более того, если величина S непрерывна, то вероятность конкретного значения величины S просто равна нулю.

Вопрос о том, что в формуле Больцмана должно стоять под знаком логарифма, совсем не простой.

Представьте себе, что речь идёт о системе из n молекул, заключённых в некотором объёме (области) V . Сколько конфигурационных состояний может иметь такая система? Если молекула — точка, то даже система из одной молекулы будет иметь бесконечное число равновероятных (невероятных) конфигурационных состояний, если состояния отождествить с положением молекулы в соответствующей точке области.

Если же область V разбита на ячейки определённого размера и рассматриваются попадания молекулы в ту или иную из этих ячеек, то ситуация меняется. Тут уже количество различных конфигураций вполне конечно.

Квантовая механика своим принципом неопределённости как раз порождает характерный размер таких ячеек. Он соизмерим с постоянной Планка.

Не апеллируя к квантовой механике, рассмотрим, вслед за Шрёдингером, один поучительный во многих отношениях расчёт. За ним, конечно, стоит мировоззрение квантовой механики с дискретными уровнями энергии квантовых частиц. Чтобы поставить задачу, надо было знать многое. Но когда задача поставлена, она, как будет видно, становится доступной даже студенту второго курса.

Равновесное состояние системы частиц с дискретными уровнями энергии.

Следуя Шрёдингеру, рассмотрим ансамбль из N одинаковых, но перенумерованных систем, каждая из которых может находиться в одном из перенумерованных состояний $1, 2, \dots, l$. Пусть $\varepsilon_1 \leq \varepsilon_2 \leq \dots \leq \varepsilon_l$ — значения энергии индивидуальной системы в этих состояниях и a_1, a_2, \dots, a_l — количество систем ансамбля, находящихся в состояниях $1, 2, \dots, l$ соответственно.

Такой набор a_1, a_2, \dots, a_l может реализоваться многими способами. А точнее, число способов равно $\binom{N}{a_1} \binom{N-a_1}{a_2} \dots \binom{N-a_1-\dots-a_{l-1}}{a_l}$, т.е.

$$G = \frac{N!}{a_1! a_2! \dots a_l!} .$$

Совокупность чисел a_1, a_2, \dots, a_l должна удовлетворять условиям

$$\sum_i a_i = N , \quad \sum_i \varepsilon_i a_i = E ,$$

где E — полная совокупная энергия систем ансамбля.

Будем искать максимальное значение G при указанных ограничениях, что даст нам наиболее вероятный набор a_1, a_2, \dots, a_l чисел заполнения.

Напомним (мы обсуждали это в математическом предисловии к статистической физике), что в интересных для термодинамики случаях, когда число N и количество возможных уровней энергии ε_l очень велики, имеет место явление концентрации. Общее число всех возможных при наших условиях состояний ансамбля почти совпадает с максимальным значением G , которое мы намерены искать. Значит, мы действительно найдём и наиболее вероятный набор a_1, a_2, \dots, a_l чисел заполнения и равновесное состояние такой системы.

При больших значениях n по формуле Стирлинга $n! \simeq \sqrt{2\pi n} \left(\frac{n}{e}\right)^n$. Поэтому можно считать что $\ln(n!) \approx n(\ln n - 1)$.

Счёт квантовых состояний.

а. Действуя методом Лагранжа отыскания условного экстремума, записав, что

$$\sum_i \ln a_i da_i + \lambda \sum_i da_i + \nu \sum_i \varepsilon_i da_i = 0 ,$$

находим, что при любом i выполняется равенство

$$\ln a_i + \lambda + \nu \varepsilon_i = 0 \quad \text{и} \quad a_i = e^{-\lambda - \nu \varepsilon_i} ,$$

причем λ и ν подчинены условиям

$$\sum_i e^{-\lambda - \nu \varepsilon_i} = N , \quad \sum_i \varepsilon_i e^{-\lambda - \nu \varepsilon_i} = E .$$

б. Обозначая через $E/N = U$ среднюю энергию, приходящуюся на одну систему ансамбля, запишем полученный результат в следующем виде:

$$\frac{E}{N} = U = \frac{\sum_i \varepsilon_i e^{-\nu \varepsilon_i}}{\sum_i e^{-\nu \varepsilon_i}} = -\frac{\partial}{\partial \nu} \ln \sum_i e^{-\nu \varepsilon_i} ,$$

$$a_i = N \frac{e^{-\nu \varepsilon_i}}{\sum_i e^{-\nu \varepsilon_i}} = -\frac{N}{\nu} \frac{\partial}{\partial \varepsilon_i} \ln \sum_i e^{-\nu \varepsilon_i} .$$

Дополнительные рассуждения (они будут проведены ниже), выясняющие физический смысл величины ν в термодинамической ситуации, приводят к тому, что

$$\nu = \frac{1}{kT} ,$$

где k — постоянная Больцмана, а T — абсолютная температура.

с. Возникает, как мы уже понимаем, важная величина, называемая *статистической суммой*:

$$Z = \sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} .$$

Теперь можно написать, как именно числа заполнения распределены по энергетическим уровням при данной абсолютной температуре:

$$a_i = N \frac{e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{Z} .$$

Можно проверить (например, исходя из формулы $S = -k \sum_i a_i \ln a_i$, которая будет получена ниже), что удельная (отнесённая к одной системе) энтропия ансамбля с точностью до аддитивной постоянной имеет вид

$$S = k \ln Z + \frac{U}{T} = k \ln \sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} + \frac{1}{T} \frac{\sum_i \varepsilon_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{\sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}} .$$

d. Полезно заметить, как ведёт себя указанная энтропия при $T \rightarrow 0$. Пусть для общности нижнему уровню энергии отвечает n возможных состояний системы, т. е. $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \dots = \varepsilon_n$, и пусть следующие m уровней тоже одинаковы, т. е. $\varepsilon_{n+1} = \varepsilon_{n+2} = \dots = \varepsilon_{n+m}$.

Тогда при $T \rightarrow +0$ мы имеем

$$S \sim k \ln \left(n e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}} + m e^{-\frac{\varepsilon_{n+1}}{kT}} \right) + \frac{1}{T} \frac{n \varepsilon_1 e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}} + m \varepsilon_{n+1} e^{-\frac{\varepsilon_{n+1}}{kT}}}{n e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}} + m e^{-\frac{\varepsilon_{n+1}}{kT}}} ,$$

откуда следует, что $S \sim k \ln n$ при $T \rightarrow +0$. В частности, в физически значимом случае, когда $n = 1$, предел точно равен нулю. Но даже если $n \neq 1$ и n не грандиозно, величина $k \ln n$ почти равна нулю, ввиду малости постоянной Больцмана ($k \approx 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К).

Проделанная выкладка объясняет, почему в термодинамике, вслед за Нернстом, принимается, что при нулевом значении абсолютной температуры энтропия любой термодинамической системы одна и та же, и её можно считать равной нулю. Это положение называется *теоремой Нернста* или *третьим началом термодинамики*.

Статистический вес и энтропия.

Проведённые вычисления можно немного видоизменить, получив при этом как выражение энтропии по Больцману, так и физический смысл параметра ν , анонсированный в пункте *b* предыдущего раздела.

а. Мы видели, что набор a_1, a_2, \dots, a_l , описывающий количество систем ансамбля, находящихся в состояниях $1, 2, \dots, l$ соответственно, может реализоваться следующим числом способов $G = \frac{N!}{a_1! a_2! \dots a_l!}$. Эту величину, следуя Планку, называют *статистическим весом* такого состояния a_1, a_2, \dots, a_l системы. Статистический вес G состояния не равен вероятности p состояния, а лишь пропорционален ей ($p = G/K^N$, где K — число всех возможных состояний; обычно $1 \ll K \ll N$). Но статистический вес — целое число. *При вычислении энтропии по Больцману берём логарифм от статистического веса.* Если статистический вес окажется равным единице (когда все частицы системы находятся в одинаковых состояниях, например, как это происходит при нулевой абсолютной температуре системы), то энтропия будет равна нулю. Это согласуется с упомянутой выше теоремой Нернста (третьим началом термодинамики). Именно при такой нормировке энтропия аддитивна.

Если все числа N, a_1, a_2, \dots, a_l большие, что мы, естественно, и предполагаем, то подавляющая часть наборов a_1, a_2, \dots, a_l будет сконцентрирована в области максимума величины G статистического веса. Именно поэтому Больцман в качестве энтропии брал (с точностью до коэффициента — постоянной Больцмана) логарифм максимума статистического веса.

Пользуясь формулой Стирлинга $n! \simeq \sqrt{2\pi n} \left(\frac{n}{e}\right)^n$, находим, что $G = c(N) / \prod_i a_i^{a_i+1/2}$, где числитель $c(N)$ зависит только от фиксированного значения N — общего числа элементарных подсистем нашей системы.

Тогда, взяв $\ln G$ и отделяя неизменяемую часть $\ln c(N)$, в соответствии с определением Больцмана $S := k \ln G$, найдём $S = -k \sum_i (a_i + \frac{1}{2}) \ln a_i + \text{const}$. Пренебрегая здесь величиной $1/2$ по сравнению с a_i , окончательно получаем

$$S = -k \sum_i a_i \ln a_i + \text{const}.$$

б. В пункте *а* предыдущего раздела было найдено распределение

$$a_i = e^{-\lambda - \nu \varepsilon_i} = N e^{-\nu \varepsilon_i},$$

а в пункте *б* там же было сказано, что дополнительные рассуждения, выясняющие физический смысл величины ν в термодинамической ситуации, приводят к тому, что $\nu = \frac{1}{kT}$, где k — постоянная Больцмана, а T — абсолютная температура. Проведём теперь эти рассуждения.

Можно заключить систему в неподвижные теплопроводящие стенки и без совершения механической работы квазистатически изменять её температуру. Изменение энергии системы равно $dE = \sum \varepsilon_i da_i$, а изменение энтропии равно $dS = -k \sum \ln a_i da_i = k\nu \sum \varepsilon_i da_i$. Так как в рассматриваемом процессе $dE = T dS$, то $\nu = \frac{1}{kT}$.

Можно было бы рассуждать иначе, более формально. Подставив в формулу $S = -k \sum_i a_i \ln a_i$ значения $a_i = N e^{-\nu \varepsilon_i}$, получим $S = k\nu E + \text{const}$ и $\frac{\partial S}{\partial E} = k\nu$. Сопоставляя это с классическим соотношением $(\frac{\partial S}{\partial E})_V = \frac{1}{T}$, получим, что $\nu = \frac{1}{kT}$.

Заметим (и это мы видели), что статистические рассуждения приводят к замечательным общим формулам и закономерностям, в которых, однако, присутствуют некоторые параметры. Физический смысл этих параметров статистическая физика получает из сопоставления с соответствующими формулами феноменологической термодинамики.

Отметим в заключение, что, проделав, вслед за Шрёдингером, приведённые выше расчёты, мы, с одной стороны, в какой-то мере осознали формулу Больцмана и понятие статистического веса термодинамического состояния, а, с другой стороны, получили знаменитый закон (Максвелла-Больцмана-Гиббса) распределения систем ансамбля по энергетическим уровням при равновесном состоянии ансамбля, состоящего из большого числа таких систем.

Распределения Максвелла, Больцмана, Гиббса.

Распределение Максвелла.

Мы знаем, что если на n -мерной сфере радиуса $\sigma\sqrt{n}$ равномерно распределена вероятностная мера, то проектируя сферу на прямую, в пределе, при $n \rightarrow \infty$, на прямой получим нормальное распределение. $\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}}$.

Воспользуемся этим следующим образом.

Рассмотрим однородный газ из $n \gg 1$ одинаковых молекул массы m , находящийся в какой-то покоящейся ёмкости. Пусть v_1, \dots, v_n — трёхмерные векторы скорости молекул ($v_i = (x_i, y_i, z_i)$). В стандартных условиях естественно считать, что совокупная кинетическая энергия $E_n = \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} m v_i^2$ молекул пропорциональна их количеству n , т.е. $E_n = \varepsilon n$ и

$\sum_{i=1}^n v_i^2 = \frac{2\bar{\varepsilon}}{m}n$, где $\bar{\varepsilon}$ — средняя кинетическая энергия молекул. Последнее соотношение определяет сферу радиуса $\sqrt{\frac{2\bar{\varepsilon}}{m}n}$ в пространстве \mathbb{R}^{3n} переменных $(x_1, y_1, z_1, \dots, x_n, y_n, z_n)$.

Поэтому в рассматриваемом случае в каждом из выражений

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}}e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}}, \quad \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}}e^{-\frac{y^2}{2\sigma^2}}, \quad \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}}e^{-\frac{z^2}{2\sigma^2}},$$

будет $\sigma^2 = \frac{2}{3} \frac{\bar{\varepsilon}}{m}$. где $\bar{\varepsilon}$ — средняя кинетическая энергия молекул.

Мы знаем, что $\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2}kT$, поэтому в нашем случае $\sigma^2 = \frac{kT}{m}$.

Значит, выражение $\exp(-\frac{v^2}{2\sigma^2}) = e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}} e^{-\frac{y^2}{2\sigma^2}} e^{-\frac{z^2}{2\sigma^2}}$ можно записать в виде

$$\exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) = \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right).$$

С точностью до нормирующего множителя $e^{\frac{\mu}{kT}} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}$ это и есть *объёмная* плотность в пространстве скоростей открытого Максвеллом распределения $\exp\left(\frac{\mu-\varepsilon}{kT}\right)$ молекул равновесного газа по уровням их кинетической энергии.

Например, если N — общее число молекул, то количество молекул dN со скоростями в промежутке $(v, v+dv)$ равно $dN = N\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\omega$, где $d\omega = 4\pi v^2 dv$ — объём соответствующего промежутку $(v, v+dv)$ шарового слоя в пространстве скоростей.

$$\text{Окончательно получим } dN = N \cdot 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv.$$

Распределение Больцмана.

Развив результат Максвелла, который нашёл распределение молекул равновесного газа по уровням энергии, Больцман в 1868–71 гг. показал, что равновесное распределение частиц идеального газа в пространстве во внешнем потенциальном силовом поле (например, в поле тяготения) при постоянной температуре имеет плотность распределения, пропорциональную $\exp(-E/kT)$, где E — потенциальная энергия частицы, T — абсолютная температура, k — постоянная Больцмана.

Из этого распределения Больцмана следующим рассуждением можно получить и распределение Максвелла. Высота, на которую в поле тяготения (в потенциальном поле) может взлететь молекула, приобретя при этом определённую потенциальную энергию, в точности соответствует величине её исходной кинетической энергии. В этом смысле распределение Больцмана расширяет действие исходного распределения Макс-

велла. Оно по этой причине часто называется общим распределением Больцмана или просто *законом Больцмана*.

В другой терминологии общий закон о распределении по энергии малых частей большой системы, находящейся в термодинамически равновесном состоянии, называют *распределением Гиббса*. Таким образом мы имеем здесь дело с *законом Максвелла-Больцмана-Гиббса*.

Каноническое распределение Гиббса.

Напомним, что термостатом в термодинамике обычно называют среду, тепловой резервуар, океан тепла, большую термодинамическую систему, находящуюся при определённой и неизменной температуре.

Классическое соотношение $\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}$, связывающее энтропию, энергию и температуру, с учетом формулы Больцмана $S = k \ln P$, выражающей энтропию через статистический вес термодинамического состояния, можно переписать в виде $\frac{\partial \ln P}{\partial E} = \frac{1}{kT}$. Если температура T постоянна, то имеем $P = P_0 e^{\frac{E}{kT}}$. В частности, так меняется статистический вес термостата в зависимости от его энергии.

Рассмотрим теперь возможные состояния малой порции термостата или, как говорят, малой термодинамической системы в термостате.

Если E — энергия термостата, а ε — энергия этой малой системы, то $\mathcal{E} = E - \varepsilon$ — энергия части термостата, дополнительной к малой системе. Поскольку система мала по сравнению с термостатом, то эта дополнительная часть очень велика, её тоже можно считать термостатом и её статистический вес \mathcal{P} можно вычислять по формуле $\mathcal{P} = \mathcal{P}_0 e^{\frac{\mathcal{E}}{kT}}$. Последнюю формулу перепишем в символах E и ε

$$\mathcal{P} = \mathcal{P}_0 e^{\frac{\mathcal{E}}{kT}} = \mathcal{P}_0 e^{\frac{E-\varepsilon}{kT}} = \mathcal{P}_0 e^{\frac{E}{kT}} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} .$$

Вероятность малой подсистеме термостата иметь энергию в окрестности величины ε равна вероятности того, что часть термостата, дополнительная к подсистеме, будет иметь энергию около $\mathcal{E} = E - \varepsilon$. Взяв отношение \mathcal{P}/P соответствующих статистических весов, находим интересующую нас плотность $p(\varepsilon)$ распределения вероятностей состояния малой системы по энергии

$$p(\varepsilon) = C e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} .$$

Полученный результат о распределении по энергии малых систем в термостате называется каноническим распределением Гиббса. Это обобщение

ние распределения Максвелла дававшего распределение по энергии молекул равновесного газа.

Заметим, что в рассмотренном ранее выводе распределения Максвелла, мы фактически тоже нашли распределение по энергии малой системы (одной молекулы), находящейся в термостате (среди большой системы молекул с фиксированной средней кинетической энергией, т. е. с фиксированной общей температурой.)

Проведённое рассуждение, хотя и завершилось правильным заключением, конечно, не вполне аккуратно. Ведь если P и \mathcal{P} — статистические веса состояний, целые числа, то и их отношение \mathcal{P}/P — положительное число, соответствующее вероятности $p(\varepsilon)$ малой системе иметь энергию, равную ε . Но если величина ε может меняться непрерывно, то эта вероятность, в отличие от плотности вероятности, равна нулю.

Безукоризненный и прозрачный в математическом отношении вывод распределения Максвелла-Больцмана-Гиббса в дискретном (квантовом) варианте мы, следуя Шрёдингеру, рассмотрели выше.

О распределениях Бозе — Эйнштейна и Ферми — Дирака.

Мы не касались фундаментальных распределений Бозе — Эйнштейна и Ферми — Дирака, предельным случаем которых является распределение Максвелла. Мы даже не обсуждали диапазон применимости распределения Максвелла к тем же газам. Немного об этом сказано в обзоре В.А.Зорич, "Некоторые математические аспекты термодинамики". Обзор доступен по адресу <http://matan.math.msu.su/vzor/> в разделе Некоторые текущие материалы, номер 23.

А здесь только дадим представление о том, к каким системам относятся эти распределения и как их получить, имея опыт разобранный выше примера распределения различных частиц по состояниям и энергетическим уровням.

В обычном газе частицы, хоть и тождественны, различимы. Их в принципе можно перенумеровать, что и делалось в разобранный выше примере. Квантовые частицы делятся на бозоны и фермионы. Они тоже могут образовывать газ бозонов и газ фермионов. Частицы в каждом таком газе хоть и тождественны, но неразличимы. Отличие бозонов от фермионов в том, что два и несколько бозонов могут находиться в одном квантовом состоянии, а никакие два фермиона не могут находиться в одном и том же квантовом состоянии.

Результаты расчёта распределения соответствующих частиц в равновесном состоянии системы приводят к статистикам Бозе — Эйнштейна и Ферми — Дирака соответственно.

Среднее число бозонов на одно квантовое состояние

$$\langle n_i \rangle_{Bose} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT}\right) - 1}.$$

В случае фермионов их среднее число на одно квантовое состояние описывается формулой

$$\langle n_i \rangle_{Fermi} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon_i - \mu}{kT}\right) + 1}.$$

Различие статистик бозонов и фермионов, очевидно, относится к конфигурациям, состоящим более чем из одной частицы. Если же $\langle n_i \rangle \ll 1$, то в формулах для $\langle n_i \rangle_{Bose}$ и $\langle n_i \rangle_{Fermi}$ можно пренебречь единицами в знаменателе. Различие этих статистик пропадает и мы возвращаемся к классическому случаю статистики Максвелла — Больцмана — Гиббса

$$\langle n_i \rangle_{\langle n_i \rangle \ll 1} = \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_i}{kT}\right).$$

Много важных подробностей, относящихся к распределениям, порождаемым статистической физикой, в частности, к распределениям Бозе — Эйнштейна и Ферми — Дирака, а также о связи классической и статистической термодинамики, можно найти, например, в книге

Ю.Б. Румер, М.Ш. Рывкин, Термодинамика, статистическая физика и кинетика. — М.: Наука, 1972.

Книга имеется в свободном доступе в интернете.

См. также

Д.В. Сивухин, Общий курс физики, Том II, термодинамика и молекулярная физика. — М.: Наука, 1975.

М.Л. Леонтович, Введение в термодинамику. Статистическая физика. — М.: Наука, 1983.

Э. Шрёдингер, Лекции по физике. — М., Ижевск: Изд. РХД, 2001.

Не погружаясь в квантовую науку, сформулируем нужную математическую задачу в доступных терминах.

Комбинаторная задача о количестве способов размещения бозонов или фермионов по квантовым состояниям совпадает с задачей о числе различных способов заселения жильцов, не имеющих имён, по номерам в многоэтажной гостинице.

Условие: жильцы — бозоны могут в любом количестве уживаться в одном номере (быть в одном квантовом состоянии), а никакие два фермиона в одном номере (в одном квантовом состоянии) не поселяются. Вот, собственно, и всё. Дальше для отыскания распределения, отвечающего равновесному состоянию газа бозонов или газа фермионов, возникает задача на условный экстремум, подобная уже рассмотренной для классических частиц, которые не только тождественны, но и различимы (перенумерованы). Конкретизируем формулировку задачи.

Случай 1. Туристы-классики: тождественны, различимы (имеют имена), могут селиться в один номер.

Случай 2. Туристы-бозоны: тождественны, неразличимы, тоже могут селиться в любом количестве в один номер.

Случай 3. Туристы-фермионы: тождественны, неразличимы, и даже двое не могут селиться в один номер.

На i -том этаже гостиницы имеется своё количество номеров (комнат) Z_i . В гостинице надо разместить N туристов.

Рассмотрим конкретное состояние системы, когда числа заполнения по этажам такие: N_1, \dots, N_i, \dots (конечно, при условии, что $\sum_i N_i = N$).

Вопрос: Сколькими различными способами может реализоваться такое состояние N_1, \dots, N_i, \dots в каждом из трёх указанных случаев?

Первый случай мы фактически уже рассмотрели вместе со Шрёдингером. Подскажем ответы для второго и третьего случаев.

Во втором случае разместить на i -том этаже N_i бозонов можно числом способов

$$g_i = \frac{(Z_i + N_i - 1)!}{N_i!(Z_i - 1)!} ,$$

поэтому общее число $G = \prod_i g_i$ различных способов реализации состояния N_1, \dots, N_i, \dots в случае бозонов будет

$$G = \prod_i \frac{(Z_i + N_i - 1)!}{N_i!(Z_i - 1)!} .$$

В третьем случае разместить на i -том этаже N_i фермионов можно числом способов

$$g_i = \frac{Z_i!}{N_i!(Z_i - N_i)!},$$

поэтому общее число $G = \prod_i g_i$ различных способов реализации состояния N_1, \dots, N_i, \dots в случае фермионов будет

$$G = \prod_i \frac{Z_i!}{N_i!(Z_i - N_i)!}.$$

Кроме условия, что $\sum_i N_i = N$, в физической задаче добавляется ещё одно условие $\sum_i \varepsilon_i N_i = E$. Оно означает, что каждому этажу отвечает свой уровень энергии (например, стоимости поселения) ε_i , и известна общая энергия E (платёжная возможность всей группы из N туристов).

Как мы видели на уже разобранном ранее примере, интерес представляет число способов (микросостояний), которыми реализуется конкретное (макро) состояние N_1, \dots, N_i, \dots чисел заполнения.

То (макро) состояние N_1, \dots, N_i, \dots , которому отвечает максимальное число его возможных реализаций (микро состояниями), считается равновесным. Именно в таком состоянии (или почти в таком состоянии) многочастичная система находится подавляющую часть времени. В соответствии с принципом Больцмана, вычислив статистический вес этого состояния, мы можем найти и его энтропию.

Имея готовые формулы для статистического веса G состояния, следуя процедуре рассмотренного случая 1, можно решить задачу на условный экстремум в случаях 2 и 3, и найти равновесное состояние бозонного и фермионного газов соответственно.

В самой общей ситуации термодинамическая система, находящаяся в термостате может обмениваться с внешней средой не только энергией, но и частицами (как пар над озером). Более того, система может не быть заключена в жёсткую оболочку. Тогда может меняться и её объём. Отыскание и описание равновесного состояния термодинамической системы даже в этих более общих случаях проводят по той же схеме отыскания условного экстремума, хотя и с несколько большими техническими трудностями.

Очень подробно это описано в уже цитированной выше книге

Ю.Б. Румер, М.Ш. Рывкин, Термодинамика, статистическая физика и кинетика. — М.: Наука, 1972.

Конденсат Бозе — Эйнштейна

Вводный комментарий.

Мы хотим, по возможности, наглядно и явно, но на вполне содержательном примере, продемонстрировать разницу, возникающую в распределении идентичных частиц в случае, когда частицы различимы (как в классике), и в случае, когда они, хотя и тождественны, но неразличимы (случай бозонов). Затем, следуя Эйнштейну, скажем, к каким физическим заключениям это приводит.

Модель Эйнштейна.

Рассмотрим, вслед за Эйнштейном простейший модельный случай, когда каждая частица рассматриваемой системы частиц может иметь всего два возможных состояния, 0 и 1.

Пусть имеется всего N частиц, из которых n_0 находятся в состоянии 0, и n_1 находятся в состоянии 1 ($n_0 + n_1 = N$).

В случае, когда идентичные частицы различимы (перенумерованы), макросостояние (n_0, n_1) может реализоваться числом способов (числом различных микросостояний) равным $G = \frac{N!}{n_0!n_1!}$. Это частный случай задачи, которую мы уже рассмотрели вслед за Шрёдингером. Если состояния 0 и 1 равновероятны, то резкий максимум величины G будет при $n_0 = n_1$. Макросостояние, при котором $n_0 \simeq n_1$ будет равновесным, наблюдаемым подавляющую часть всех наблюдений над системой из N таких частиц.

Если состояния 0 и 1 не равновероятны, и состояние 1 появляется с вероятностью p , а состояние 0 с вероятностью $1 - p$, то равновесным состоянием системы, конечно, будет макросостояние $(N(1 - p), Np)$.

Теперь рассмотрим систему из N идентичных бозонов. Это тождественные, но неразличимые квантовые частицы (объекты). Снова начнём со случая, когда состояния 0 и 1 равновероятны.

Макросостояние системы, когда K из N неразличимых идентичных бозонов находится в состоянии 1 имеет единственную микро реализацию!

Более того, все $N + 1$ возможных макросостояний системы, когда $K = 0, 1, \dots, N$, равновероятны! (Подумайте и проверьте.)

Допустим теперь (в соответствии с реальностью), что состояние 0 — основное состояние бозона, а 1 — возбуждённое, в котором энергия ча-

стицы больше. Для определённости, пусть энергия бозона в состоянии 1 выше, чем в состоянии 0 на величину E . Тогда при температуре T частица будет с большей вероятностью находиться в состоянии 0. Отношение вероятностей равно $\exp(-\frac{E}{k_B T})$.

В случае различимых частиц их количество в состояниях 0 и 1, имеющих разные вероятности $(1 - p)$ и p соответственно, конечно, не будет одинаковым, но отношение населённостей $\frac{p}{1-p}$ будет всё же порядка единицы.

Напротив, когда частицы неразличимы, а состояние 1 имеет меньшую вероятность, чем состояние 0, то распределение населённостей радикально сдвигается в сторону основного состояния 0.

В этом и состоит сделанное Бозе и Эйнштейном математическое наблюдение, имеющее существенные физические следствия.

Проверим сделанное утверждение на рассматриваемой простейшей модели, предложенной Эйнштейном.

Расчёт конденсации бозонов.

Рассмотрим (как это в общем случае делал Гиббс) ансамбль всех возможных макросостояний системы, состоящей из N бозонов. В отличие от самих бозонов эти состояния различны и допускают нумерацию. Макросостояние системы вполне определяется числом K из N бозонов, которые находятся в состоянии 1. Таких состояний, как мы уже отмечали, всего $N + 1$ в соответствии с возможными значениями $K = 0, 1, \dots, N$. Но они не равновероятны.

Если энергия возбуждённого состояния 1 бозона равна E , то энергия макросостояния Q_K , в котором K бозонов находятся в возбуждённом состоянии 1 равна KE .

Тогда макросостояния распределены по Больцману — Гиббсу: вероятность макросостояния Q_K равна $q_K = C \exp(-\frac{KE}{k_B T})$, или $q_K = Cq^K$, где $q = \exp(-\frac{E}{k_B T})$, а нормировочную константу C при больших значениях N уже можно считать практически равной $1 - q$ (суммирование длинной геометрической прогрессии).

Ожидаемое число частиц в состоянии 1 (математическое ожидание) в пределе при $N \rightarrow \infty$ равно

$$\sum_{n>0} Cnq^n = \frac{q}{1 - q} .$$

При больших значениях N эта величина уже практически постоянна (имеет конечный предел при $N \rightarrow \infty$). Значит, при большом числе бозонов относительная населённость верхнего уровня пренебрежимо мала. Таким образом, в термодинамическом равновесии большинство бозонов будет находиться в состоянии с наименьшей энергией, и лишь малая доля частиц будет в другом состоянии, вне зависимости от того, насколько мала разница уровней энергии.

Заключение и предвиденные следствия.

Теперь можно понять, что даже если энергетических уровней будет много, практически все бозоны системы при температуре, близкой к нулю, сконденсируются в низшее возможное (основное) энергетическое состояние. Возникающее состояние системы бозонов называют конденсатом Бозе — Эйнштейна или газом Бозе — Эйнштейна. В таком состоянии вещество демонстрирует замечательные свойства, типа сверхтекучести и сверхпроводимости.

Экспериментальная проверка этого предсказания Эйнштейна 1925 года была осуществлена сорок лет спустя. Эта работа (а не предвидение) была отмечена нобелевской премией. Подробности можно найти в интернете.

Исходная идея квантов и формула Планка

Противоречия классики.

Устойчивость атомов (дискретность уровней орбит электронов). Слишком высокие теплоёмкости при низких температурах. Бесконечная энергия равновесного излучения абсолютно чёрного тела.

Идея «вымораживания» степеней свободы. Идея квантов энергии.

1. *Осовремененное изложение.*

(хотя всё ещё не безупречное, эклектичное)

а. Гипотеза квантов : излучение и поглощение атомом ($E_e - E_b = \hbar\omega$)

б. Поглощение только порциями, кратными $\hbar\omega$:

$$E_0 = 0, E_1 = \hbar\omega, \dots, E_n = n\hbar\omega.$$

2. *Подсчёт числа атомов с данной энергией $E_n = n\hbar\omega$.*

(опираясь на распределение Максвелла-Больцмана-Гиббса)

$$(0 = E_0 \rightarrow N_0, \dots, E_n \rightarrow N_n = N_0 \exp(-\frac{n\hbar\omega}{kT}))$$

3. *Общее число частиц системы.* (Полагаем для краткости $x = \exp(-\frac{\hbar\omega}{kT})$)

$$N = N_0 + N_1 + \dots = N_0(1 + x + x^2 + \dots) = N_0 \frac{1}{1-x}.$$

4. *Подсчёт энергии.*

а. По группам $E_n N_n = n\hbar\omega N_0 \exp(-\frac{n\hbar\omega}{kT}) = n\hbar\omega N_0 x^n$.

б. Полная (объединённая) энергия групп

$$E = \hbar\omega N_0 (0 + x + x^2 + \dots + nx^n \dots) = \hbar\omega N_0 x (1 + 2x + 3x^2 \dots) = \\ = \hbar\omega N_0 x (x + x^2 + x^3 \dots)' = \hbar\omega N_0 x (\frac{x}{1-x})' = \hbar\omega N_0 \frac{x}{(1-x)^2}$$

5. *Средняя энергия частицы (формула Планка)*

$$E/N = (\hbar\omega N_0 \frac{x}{(1-x)^2}) / (N_0 \frac{1}{1-x}) = \hbar\omega \frac{x}{1-x} = \hbar\omega \frac{1}{x^{-1}-1} = \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}$$

6. *Излучение полости в тепловом равновесии*

$$I(\omega)d\omega = \frac{\hbar\omega^3 d\omega}{\pi^2 c^2 (e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1)} \text{ — Планк} \quad (I(\omega)d\omega = \frac{\omega^2 kT d\omega}{\pi^2 c^2} \text{ — ДЖИНС}).$$

Броуновское движение (по Эйнштейну)

Напомним полезный расчёт, связанный с броуновским движением, а также напомним об истоках большой области современной математики, называемой «Случайные процессы».

1. Исходные допущения.

Рассматриваем движение броуновской частицы в жидкости.

Опыт и теория показывают, что если частица движется в жидкости со скоростью v , то на неё действует сила сопротивления F , пропорциональная скорости, если скорость v не слишком велика. Коэффициент пропорциональности B в формуле $v = BF$ называется *подвижностью частицы*.

Подвижность частицы можно измерить, например, по скорости установившегося её движения под действием разности силы тяжести и архимедовой подъёмной силы, действующей на частицу.

В случае, когда частица имеет форму шарика радиуса a , Стокс теоретически нашёл, что $B = \frac{1}{6\pi\eta a}$, где η — коэффициент внутреннего трения, называемый коэффициентом вязкости или просто вязкостью жидкости.

2. Уравнение движения.

Пусть m — масса частицы. Уравнение движения броуновской частицы в направлении оси x имеет вид

$$m\ddot{x} = -B^{-1}\dot{x} + X, \quad (1)$$

где $-B^{-1}\dot{x}$ — регулярная сила сопротивления, а слагаемое X должно учитывать беспорядочные толчки, которые частица испытывает под действием молекул жидкости. Среднее значение $\langle X \rangle$ силы X равно нулю.

Умножим уравнение (1) на x и, воспользовавшись тождествами $\frac{d}{dt}x^2 = 2x\dot{x}$ и $\frac{d^2}{dt^2}x^2 = 2\dot{x}^2 + 2x\ddot{x}$, приведём уравнение (1) к виду

$$m\frac{d^2}{dt^2}x^2 + B^{-1}\frac{d}{dt}x^2 - 2m\dot{x}^2 = 2Xx. \quad (2)$$

Усредняя уравнение (2) по всем таким броуновским частицам, и, учитывая, что $\langle Xx \rangle = 0$ (поскольку $\langle X \rangle = 0$) и то, что из термодинамических соображений $\langle m\dot{x}^2 \rangle = kT$, получаем

$$m\frac{d^2}{dt^2}\langle x^2 \rangle + B^{-1}\frac{d}{dt}\langle x^2 \rangle - 2kT = 0. \quad (3)$$

3. Исследование движения.

Сделаем несколько простых, но важных, общих замечаний, касающихся движения броуновской частицы.

Величина смещения частицы за промежуток времени $[t_1, t_2]$ от момента t_1 до момента t_2 является случайной величиной, которая, очевидно, зависит только от разности $\tau = t_2 - t_1$. Обозначим эту случайную величину символом x_τ .

Далее, $x_{t+\tau} = x_t + x_\tau$. В силу независимости x_t, x_τ , имеем $\langle x_t x_\tau \rangle = 0$, поэтому $\langle x_{t+\tau}^2 \rangle = \langle x_t^2 \rangle + \langle x_\tau^2 \rangle$.

Итак, функция $f(t) = \langle x_t^2 \rangle$, которая уже не случайная величина, удовлетворяет уравнению $f(t + \tau) = f(t) + f(\tau)$. Это означает, что величина $\langle x_t^2 \rangle$ является линейной однородной функцией At времени t , причём это справедливо для любых броуновских частиц.

Коэффициент A теперь легко находится. Подставляя $\langle x_t^2 \rangle = At$ в уравнение (3), находим, что

$$\langle x_t^2 \rangle = 2kT B t . \quad (4)$$

Это знаменитая *формула Эйнштейна*.

В этой формуле x — это проекция вектора \mathbf{r} смещения частицы на направление одной оси x . Учитывая равноправность осей и то, что $\mathbf{r}^2 = x^2 + y^2 + z^2$, получаем

$$\langle \mathbf{r}^2 \rangle = 6kT B t . \quad (5)$$

Для шарообразных частиц с учётом формулы Стокса $B = \frac{1}{6\pi\eta a}$, имеем

$$\langle \mathbf{r}^2 \rangle = \frac{kT t}{\pi\eta a} .$$

4. Некоторые следствия.

Формулы Эйнштейна (4), (5) позволяют, наблюдая броуновское движение, экспериментально найти значение постоянной Больцмана k . Из закона $PV = RT$ для равновесного состояния моля газа к этому времени уже была найдена величина универсальной газовой постоянной R . Но $k = R/N_A$, где N_A — число Авогадро, точное значение которого не знали. Теперь и оно становилось конкретным числом. А зная объём моля газа при заданных температуре и давлении, имея число Авогадро, можно получить первые представления о размерах молекул и атомов.

5. Историческая справка.

Во вступительном комментарии мы уже отмечали, что первым экспериментальным подтверждением атомизма и молекулярного строения вещества считается броуновское движение, открытое английским ботаником Робертом Броуном (Броун, Браун, Brown) всего-то в 1827 или 1828 году. Броун наблюдал в микроскоп хаотичное движение цветочной пыльцы.

Математические основы теории броуновского движения с важными для физики выводами были заложены Эйнштейном в знаменитом 1905 году его интеллектуальном взрыве работой (А. Эйнштейн. О движении взвешенных в покоящейся жидкости частиц, требуемом молекулярно-кинетической теорией теплоты. *Собрание научных трудов*, Том III. — М.: Наука, 1966. С. 108–117) и последовавшей за ней работой (А. Эйнштейн. К теории броуновского движения. *Собрание научных трудов*, Том III. — М.: Наука, 1966. С. 118–127). Во многих отношениях интересны и очень показательны следующие вводные строки первой из этих работ.

«В этой работе будет показано, что согласно молекулярно-кинетической теории теплоты взвешенные в жидкости тела микроскопических размеров вследствие молекулярного теплового движения должны совершать движения такой величины, что легко могут быть обнаружены под микроскопом. Возможно, что рассматриваемые движения тождественны с так называемым броуновским движением; однако доступные мне данные относительно последнего настолько неточны, что я не мог составить об этом определенного мнения.

Если рассматриваемое движение вместе с ожидаемыми закономерностями действительно будет наблюдаться, то классическая термодинамика не может считаться вполне справедливой уже для микроскопически различных областей, и тогда возможно точное определение истинных атомных размеров. Если же, наоборот, предсказание этого движения не оправдывается, то это будет веским аргументом против молекулярно-кинетического представления о теплоте».

Статьи Эйнштейна получили многоплановые математические и физические развития (в исследованиях Смолуховского, Ланжевена, Перрена² ...). В математическом аспекте эти работы стали истоком большой

²Реализовав идеи работ Эйнштейна, Перрен (впоследствии лауреат Нобелевской премии 1926 года за исследования по дискретной природе материи) «сумел сделать то, что казалось совершенно невозможным, — взвесить молекулы и атомы». Сам Эйнштейн получил Нобелевскую премию только в 1921 году, но не за эти работы, и не за

области современной математики, называемой «Случайные процессы».

А почти за полвека до этого прозорливый гений Максвелл, понимая проблемы, к которым приводит классическая статистическая термодинамика, видимо, предчувствуя квантовую революцию, прямо утверждал, что «Истинная логика нашего мира — это подсчёт вероятностей»

теорию относительности, а за работу того же 1905 года о фотоэффекте и квантовой теории света. (А за теорию относительности Нобелевскую премию так и не дали ни Эйнштейну, ни Пуанкаре, ни Лоренцу, ни Минковскому.)

Общий заключительный комментарий к лекциям.

В лекциях мы остановились только на некоторых математических аспектах термодинамики. Самой термодинамике, конечно, надо учиться у профессиональных физиков и химиков. Но даже математические аспекты мы затронули только выборочно.

Говоря о формализации классической феноменологической термодинамики, мы обсудили математику второго начала термодинамики и порождаемого им понятия *энтропии* состояния термодинамической системы. Ввели дифференциальную форму притока тепла и пояснили связь второго начала с геометрией распределений гиперплоскостей в пространстве, интегрируемостью распределений и соединимостью точек пространства интегральными кривыми распределений.

Переходу к статистической термодинамике мы предпослали чисто математическое введение, объяснившее принцип концентрации меры в многомерных пространствах и то, почему функции очень многих равноправных переменных оказываются практически постоянными с точки зрения наблюдателя, измеряющего их значения в случайных точках области определения (нелинейный закон больших чисел).

В статистической термодинамике мы тоже акцентировали понятие *энтропии*, но уже в контексте принципа Больцмана сопоставления классической энтропии равновесного состояния термодинамической системы то (статистически наиболее вероятное) макросостояние, которому отвечает максимальное число реализующих его микросостояний.

Даже в математическом плане мы не касались многого. Например, мы не развивали описанную уже Гиббсом геометрию термодинамической поверхности и связь классической термодинамики с контактной геометрией. Мы ограничились каноническим распределением Гиббса, не касаясь ни динамических систем, ни фазовых переходов, ни большого канонического ансамбля. Мы практически не касались фундаментальных распределений Бозе — Эйнштейна и Ферми — Дирака, предельным случаем которых является распределение Максвелла. Мы не обсуждали диапазон применимости распределения Максвелла к тем же газам. Немного об этом сказано в обзоре В.А.Зорич, "Некоторые математические аспекты термодинамики". Обзор доступен по адресу <http://matan.math.msu.su/vzor/> в разделе Некоторые текущие материалы, текст номер 23.

Всё же за физической стороной дела, конечно, надо обращаться к книгам профессионалов. Некоторые из них мы указали выше.