

Термодинамика и статистическая физика. Семинары.

28 сентября 2023 г.

Содержание

1	Распределение Гиббса	3
1.1	Случайные величины	3
1.1.1	Вероятность	3
1.1.2	Дискретные случайные величины	5
1.1.3	Непрерывные случайные величины	6
1.1.4	Совместное распределение случайных величин	6
1.1.5	Переход к новым координатам	7
1.1.6	Примеры	9
1.2	Основные понятия статистической физики	11
1.2.1	Термодинамические системы	11
1.2.2	Фазовое пространство	11
1.2.3	Функция распределения	12
1.2.4	Термодинамическое равновесие	13
1.2.5	Релаксация	14
1.2.6	Эргодическая гипотеза	14
1.2.7	Независимые подсистемы	14
1.3	Распределение Гиббса	15
1.3.1	Идеальный газ	16
1.3.2	Распределение молекул по высоте	17
1.4	Задачи с семинара	18
1.4.1	Двухуровневая система	18
1.4.2	Квантовый гармонический осциллятор	19
1.4.3	Одномерное распределение Максвелла	21
1.4.4	Масса атмосферы	22
2	Распределение Максвелла	24
2.1	Гамма-функция Эйлера	24
2.1.1	Гауссов интеграл	24
2.1.2	Гамма-функция	24
2.1.3	Метод Лапласа*	25
2.1.4	Формула Стирлинга*	26
2.2	Распределение Максвелла	26
2.2.1	Распределение по вектору скорости	26
2.2.2	Распределение по проекции скорости	27
2.2.3	Распределение по модулю скорости и по углам	28
2.2.4	Наиболее вероятная скорость и средние скорости	29
2.2.5	Распределение по импульсу и по энергии	30

2.2.6	Распределение по относительным скоростям*	30
2.3	Плотность потока частиц. Число соударений со стенкой	32
2.3.1	Определение плотности потока	32
2.3.2	Среднее число соударений	33
2.3.3	Давление идеального газа	34
2.3.4	Истечение газа через малое отверстие	35
2.4	Задачи с семинара	36
2.4.1	Скорость частиц в атмосфере Земли	36
2.4.2	Уравнение состояния ультрарелятивистского газа	37
2.4.3	Смешивание газов	38
2.4.4	Средняя энергия вылетающих частиц	40
3	Флуктуации	42
3.1	Определения. Закон больших чисел и ЦПТ	42
3.1.1	Закон больших чисел	42
3.1.2	Нормальное распределение и центральная предельная теорема*	43
3.2	Биномиальное распределение	44
3.3	Распределение Пуассона	46
3.3.1	Предельный случай биномиального распределения	46
3.3.2	Распределение количества срабатываний детектора	47
3.4	Малые тепловые флуктуации вблизи положения равновесия	48
3.5	Тепловой шум резистора	49
3.5.1	Спектральная плотность	49
3.5.2	Формула Найквиста	51
3.6	Задачи с семинара	51
3.6.1	Флуктуация числа молекул в сосудах	51
3.6.2	Флуктуация потока в пучке	53
3.6.3	Флуктуация угла отклонения	54
3.6.4	Шум резистора	55
4	Диффузия. Броуновское движение	56
4.1	Модель случайных блужданий	56
4.1.1	Простейшая одномерная модель	56
4.1.2	Вероятности различных положений частицы*	57
4.1.3	Закон Фика, уравнение непрерывности и уравнение диффузии*	57
4.2	Диффузия в реальном пространстве	59
4.2.1	Уравнение непрерывности	59
4.2.2	Закон Фика	60
4.2.3	Уравнение диффузии	60
4.3	Броуновское движение	61
4.3.1	Уравнение Ланжевена	61
4.3.2	Средний квадрат смещения частицы	62
4.3.3	Соотношение Эйнштейна	63
4.4	Задачи с семинара	64
4.4.1	Случайные блуждания с непрерывным временем	64
4.4.2	Стационарное уравнение диффузии	66
4.4.3	Изотермическая эффузия	67
4.4.4	Падение капельки масла	68

1 Распределение Гиббса

1.1 Случайные величины

В физике зачастую встречаются *случайные величины*, которые в эксперименте могут принимать различные случайные значения с определёнными вероятностями. Примером случайной величины является число, выпадающее на игральном кубике или рост случайно выбранного человека из какой-то группы людей. В дальнейшем нам встретятся и другие примеры: энергия случайно выбранной частицы идеального газа, находящегося в термодинамическом равновесии, проекция спина частицы в магнитном поле и т. д.

1.1.1 Вероятность

Вначале кратко напомним определение и основные свойства вероятности. Пусть проводится некоторый опыт (эксперимент, испытание), в результате которого могут происходить различные события A , B , C и т. д. В отдельном опыте событие A может как произойти, так и не произойти. Проведём один и тот же опыт в одинаковых условиях N раз, считая, что результаты последующих опытов не зависят от результатов предшествующих опытов. Пусть в N_A случаях из N произошло событие A , в N_B случаях из N произошло событие B и т. д. *Относительной частотой* события A называется отношение числа опытов, в которых произошло событие A к общему числу опытов:

$$\nu_A = \frac{N_A}{N}. \quad (1.1)$$

Под вероятностью $P(A)$ какого-то события A , мы будем понимать относительную частоту этого события при очень большом числе опытов:

$$P(A) = \lim_{N \rightarrow \infty} \nu_A = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_A}{N}. \quad (1.2)$$

Хотя данное “частотное” определение не прижилось в математике¹, оно, во-первых, отражает интуитивный смысл понятия вероятности как частоты появления некоторого события, а во-вторых обладает всеми важными свойствами вероятности:

1. Вероятность каждого события лежит в диапазоне от 0 до 1 включительно:

$$0 \leq P(A) \leq 1. \quad (1.3)$$

Это следует из того, что $0 \leq N_A \leq N$, а потому $0 \leq \nu_A = N_A/N \leq 1$. Причём, вероятность невозможного события равна нулю (поскольку для невозможного события $N_A = 0$), а вероятность достоверного события, т. е. такого, которое всегда происходит, равна единице (поскольку для достоверного события $N_A = N$).

2. Если событие A включается в событие B , то есть если из наступления A обязательно следует, что произошло B , то

$$P(A) \leq P(B). \quad (1.4)$$

Действительно, всегда, когда происходит A , происходит и B , поэтому $N_B \geq N_A$, а потому и $P(B) \geq P(A)$.

¹В современном математическом подходе определение понятия вероятности даётся в рамках аксиоматики Колмогорова.

3. Вероятность несовместных событий аддитивна. Событие $A + B$ называют *суммой* событий A и B , если наступление **хотя бы одного** из событий A или B влечёт за собой наступление события $A + B$. События A и B называют *несовместными*, если они не могут наступить одновременно. Вероятность суммы несовместных событий равна сумме их вероятностей:

$$P(A + B) = P(A) + P(B). \quad (1.5)$$

Действительно, поскольку A и B несовместны, то $N_{A+B} = N_A + N_B$, откуда и следует аддитивность вероятностей.

4. Вероятность того, что событие A не наступило, а событие B , в которое включается A , наступило, равна разности вероятностей событий B и A :

$$P(B \setminus A) = P(B) - P(A). \quad (1.6)$$

В самом деле, события A и $B \setminus A$ несовместны, поэтому $P(A) + P(B \setminus A) = P(B)$.

5. Событие AB называется произведением событий A и B , если наступление *одновременно обоих* событий A и B влечёт за собой наступление события AB . Вероятность суммы двух (как совместных, так и несовместных) событий A и B равна

$$P(A + B) = P(A) + P(B) - P(AB). \quad (1.7)$$

В самом деле, событие $A + B$ можно представить в виде суммы двух несовместных событий: события A и события $B \setminus (AB)$ (рис. 1.1), поэтому по свойствам 3 и 4:

$$P(A + B) = P(A + B \setminus (AB)) = P(A) + P(B \setminus (AB)) = P(A) + P(B) - P(AB). \quad (1.8)$$

Рассмотрим для примера симметричный игральный кубик. При бросании кубика на верхней грани может выпасть число от 1 до 6 включительно. Будем обозначать событие {на кубике выпало число k } как A_k , $k \in \{1, 2, \dots, 6\}$. В силу симметрии кубика вероятности выпадения всех чисел одинаковы: $P(A_1) = P(A_2) = \dots = P(A_6)$. В то же время, на кубике одновременно не могут выпасть два разных числа, то есть, события A_k и A_l несовместны при $k \neq l$. Поэтому

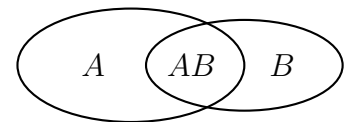
$$P(A_1 + A_2 + \dots + A_6) = P(A_1) + P(A_2) + \dots + P(A_6) = 6P(A_1). \quad (1.9)$$

Наконец, поскольку событие $A_1 + A_2 + \dots + A_6$ достоверно (хотя бы какое-то число на кубике должно выпасть), то его вероятность равна единице. Таким образом, вероятность выпадения каждого из чисел равна

$$P(A_1) = P(A_2) = \dots = P(A_6) = \frac{1}{6}P(A_1 + A_2 + \dots + A_6) = \frac{1}{6}. \quad (1.10)$$

Пусть событие A состоит в том, что выпало чётное число, а событие B — в том, что выпало число, не меньшее двух. Очевидно, A включается в B . Вероятность события A равна

$$P(A) = P(A_2) + P(A_4) + P(A_6) = \frac{3}{6} = \frac{1}{2}. \quad (1.11)$$



$$A + B = A + B \setminus (AB)$$

Рис. 1.1: К теореме сложения вероятностей.

Как и должно быть по свойству 2, вероятность события B не меньше вероятности события A :

$$P(B) = P(A_2) + P(A_3) + P(A_4) + P(A_5) + P(A_6) = \frac{5}{6}. \quad (1.12)$$

Событие $B \setminus A$ (выпало число не меньшее двух, и нечётное), равно сумме несовместных событий A_3 и A_5 , поэтому

$$P(B \setminus A) = P(A_3 + A_5) = P(A_3) + P(A_5) = \frac{2}{6} = \frac{1}{3}. \quad (1.13)$$

Точно такой же результат мы бы получили, взяв разность $P(B) - P(A)$ в полном соответствии со свойством 4.

Наконец, пусть событие C заключается в том, что выпало число, большее трёх. Его вероятность равна $P(C) = P(A_4 + A_5 + A_6) = 3/6$. Сумма событий $A + C$ равна сумме несовместных событий $A_2 + A_4 + A_5 + A_6$, поэтому её вероятность равна $4/6$. Произведение событий AC равно $A_4 + A_6$, так что его вероятность равна $2/6$. Непосредственной проверкой убеждаемся, что справедливо свойство 5:

$$\underbrace{P(A + C)}_{4/6} = \underbrace{P(A)}_{3/6} + \underbrace{P(C)}_{3/6} - \underbrace{P(AC)}_{2/6}. \quad (1.14)$$

1.1.2 Дискретные случайные величины

Случайные величины разделяются на дискретные, которые могут принимать конечный или бесконечный, но счётный набор значений, и непрерывные, которые могут принимать несчётный набор значений. В случае дискретной величины x различные её допустимые значения x_n можно пронумеровать целочисленным индексом n . Вероятность того, что величина x принимает значение x_n , будем обозначать $P(x = x_n)$ или w_n . Совокупность всех значений $\{w_n\}$ образует *закон распределения* случайной величины x_n . Поскольку величина x должна принять хотя бы одно из всех доступных значений, сумма всех вероятностей должна быть равна 1:

$$\sum_n P(x = x_n) = \sum_n w_n = 1. \quad (1.15)$$

Средним значением или *математическим ожиданием* величины x , которое мы будем обозначать $\langle x \rangle$ или \bar{x} , называют величину²

$$\langle x \rangle = \sum_n w_n x_n. \quad (1.16)$$

Аналогичным образом определяют средние от любых величин $f(x)$, являющихся функциями от x :

$$\langle f(x) \rangle = \sum_n w_n f(x_n). \quad (1.17)$$

Например, *дисперсией* величины x называется среднее от $(x - \langle x \rangle)^2$:

$$D_x = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \sum_n w_n (x_n - \langle x \rangle)^2. \quad (1.18)$$

²Такое определение среднего также “можно вывести” из частотного определения вероятности. В самом деле, если величина x в N_1 опытах приняла значение x_1 , в N_2 опытах приняла значение x_2 и т. д., то её среднее в привычном нам смысле — это сумма всех значений, разделённая на полное число опытов:

$$\langle x \rangle = \frac{N_1 x_1 + N_2 x_2 + \dots}{N} = \frac{N_1}{N} x_1 + \frac{N_2}{N} x_2 + \dots = \nu_1 x_1 + \nu_2 x_2 + \dots$$

Отсюда и следует, что в пределе $N \rightarrow \infty$ среднее станет равно $\langle x \rangle = \sum_n w_n x_n$.

Легко видеть, что среднее от константы равно самой этой константе: $\langle c \rangle = c$. Отсюда следует, что двух-, трёх- ... кратное усреднение даст тот же результат, что и однократное: $\langle x \rangle = \langle \langle x \rangle \rangle = \dots$. Наконец, видно, что операция усреднения обладает свойством линейности: если x — случайная величина, $f(x)$ и $g(x)$ — какие-то функции от x , a , b — произвольные постоянные, то

$$\langle a \cdot f(x) + b \cdot g(x) \rangle = a \langle f(x) \rangle + b \langle g(x) \rangle. \quad (1.19)$$

В качестве примера применения этих свойств, раскроем выражение для дисперсии:

$$D_x = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \langle x^2 - 2x \langle x \rangle + \langle x \rangle^2 \rangle = \langle x^2 \rangle - 2 \langle x \rangle \langle x \rangle + \langle x \rangle^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2. \quad (1.20)$$

Поскольку дисперсия — это среднее от неотрицательной величины $(x - \langle x \rangle)^2$, то она сама неотрицательна. Отсюда следует, что всегда $\langle x^2 \rangle \geq \langle x \rangle^2$.

1.1.3 Непрерывные случайные величины

Для непрерывных случайных величин имеет смысл говорить не о вероятности того, что величина принимает конкретное значение x , а что величина лежит в некотором малом интервале $(x, x + dx)$. Обозначим вероятность этого события как dw . По определению, *плотностью распределения вероятности* или просто *плотностью распределения* случайной величины x называют отношение dw/dx :

$$w(x) = \frac{dw}{dx}, \quad \text{или} \quad dw = w(x)dx. \quad (1.21)$$

Как видно из этого определения, если x — размерная величина, то и плотность распределения будет размерной величиной с размерностью, обратной размерности величины x .

Вероятность W того, что случайная величина x лежит в (необязательно малом) интервале (x_1, x_2) можно найти интегрированием плотности распределения:

$$W(x_1 < x < x_2) = \int_{x_1}^{x_2} w(x) dx. \quad (1.22)$$

Как и в дискретном случае, полная вероятность всех возможных исходов должна равняться единице, поэтому

$$\int w(x) dx = 1, \quad (1.23)$$

где интегрирование ведётся по всем возможным значениям x . Средние значения x и любой функции от x в непрерывном случае определяют аналогично дискретному случаю:

$$\langle x \rangle = \int x w(x) dx; \quad \langle f(x) \rangle = \int f(x) w(x) dx. \quad (1.24)$$

Все свойства среднего для дискретных случайных величин, обсуждавшиеся ранее (линейность, многократные усреднения, среднее от константы) непосредственно переносятся на непрерывные случайные величины.

1.1.4 Совместное распределение случайных величин

Рассмотрим две дискретные случайные величины x и y . Обозначим вероятность того, что x принимает определённое значение x_n , а y — определённое значение y_k , через w_{nk} . Совокупность вероятностей $\{w_{nk}\}$ называется *совместным законом распределения* случайных

величин x и y . С помощью величины w_{nk} можно вычислить индивидуальные законы распределения случайных величин: вероятность того, что случайная величина x принимает значение x_n , а величина y — любое значение, равна

$$a_n = \sum_k w_{nk}. \quad (1.25)$$

Аналогично, вероятность того, что случайная величина y принимает значение y_k , а величина x — любое значение, равна

$$b_k = \sum_n w_{nk} \quad (1.26)$$

В случае непрерывных случайных величин вводят *совместную плотность вероятности* $w(x, y)$ таким образом, что вероятность величине x лежать в интервале $(x, x + dx)$, а величине y — в интервале $(y, y + dy)$, равна $w(x, y) dx dy$. Индивидуальные плотности вероятности $a(x)$ и $b(y)$ величин x и y соответственно вычисляются по формулам

$$a(x) = \int w(x, y) dy; \quad b(y) = \int w(x, y) dx. \quad (1.27)$$

Дискретные случайные величины x и y называют *независимыми*, если для всех n и k выполнено $w_{nk} = a_n b_k$, то есть если вероятность произведения двух событий (событие 1: $x = x_n$ и событие 2: $y = y_k$) равна произведению их вероятностей. Примером независимых случайных величин являются числа, выпадающие на двух различных игральных кубиках. Аналогично, непрерывные случайные величины x и y называют независимыми, если для всех x и y выполнено $w(x, y) = a(x) b(y)$.

Пусть удалось представить совместную плотность распределения в виде произведения функций только от x и только от y : $w(x, y) = w_x(x) w_y(y)$. В этом случае, как легко убедиться, индивидуальная плотность распределения по x с точностью до константы равна w_x :

$$a(x) = \int w(x, y) dy = w_x(x) \int w_y(y) dy = \text{const } w_x(x). \quad (1.28)$$

Аналогично, индивидуальная плотность распределения величины y в этом случае с точностью до константы равна w_y : $b(y) = \text{const } w_y(y)$.

Непосредственно из определений легко убедиться в том, что если две случайные величины x и y (дискретные или непрерывные) независимы, то $\langle xy \rangle = \langle x \rangle \langle y \rangle$. Например, в дискретном случае:

$$\langle xy \rangle = \sum_{n,k} w_{nk} x_n y_k = \sum_{n,k} a_n b_k x_n y_k = \left(\sum_n a_n x_n \right) \left(\sum_k b_k y_k \right) = \langle x \rangle \langle y \rangle. \quad (1.29)$$

Также, среднее от суммы случайных величин (зависимых или независимых) равно сумме средних:

$$\begin{aligned} \langle x + y \rangle &= \sum_{n,k} w_{nk} (x_n + y_k) = \sum_n x_n \sum_k w_{nk} + \sum_k y_k \sum_n w_{nk} = \\ &= \sum_n a_n x_n + \sum_k b_k y_k = \langle x \rangle + \langle y \rangle. \end{aligned} \quad (1.30)$$

1.1.5 Переход к новым координатам

Функция от одной случайной величины. Пусть, сначала, x — непрерывная случайная величина с плотностью распределения $w(x)$, а $y = f(x)$ — другая непрерывная

случайная величина, являющаяся **гладкой и монотонной** функцией от x . Найдём плотность распределения $\tilde{w}(y)$ величины y . По определению, вероятность того, что x лежит в интервале от x до $x + dx$, есть $dw = w(x)dx$. Это событие равносильно тому, что величина y лежит в интервале от $y = f(x)$ до $y + dy = f(x + dx) = f(x) + f'(x)dx$ (рис. 1.2), поэтому

$$w(x)dx = \tilde{w}(y)|dy| = \tilde{w}(y)|f'(x)|dx \quad (1.31)$$

(здесь учтено, что величина dy может быть как положительной, так и отрицательной, а вероятность dw должна быть неотрицательной величиной, так что от dy взят модуль). Из данного уравнения находим искомую плотность распределения величины y :

$$\tilde{w}(y) = \frac{w(x)}{|f'(x)|}. \quad (1.32)$$

Преобразование координат. Пусть теперь x и y — две случайные величины с совместной плотностью распределения $w_{xy}(x, y)$, и пусть ξ и η — новые координаты в пространстве величин x, y (тоже случайные величины). Преобразование от старых координат к новым осуществляется по формулам $x = f(\xi, \eta)$, $y = g(\xi, \eta)$, где f и g — гладкие функции, а якобиан преобразования

$$J \equiv \frac{\partial(x, y)}{\partial(\xi, \eta)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial \xi} & \frac{\partial x}{\partial \eta} \\ \frac{\partial y}{\partial \xi} & \frac{\partial y}{\partial \eta} \end{vmatrix} \quad (1.33)$$

всюду отличен от нуля. Найдём совместную плотность распределения $w_{\xi\eta}$ величин ξ и η . Выделим некоторую область Σ в пространстве величин x и y . Вероятность того, что случайные величины x и y попадают в эту область, равна, с одной стороны

$$P(x, y \in \Sigma) = \int_{\Sigma} w_{xy}(x, y) dx dy. \quad (1.34)$$

С другой стороны, эту же вероятность можно записать как

$$\int_{\Sigma} w_{\xi\eta}(\xi, \eta) d\xi d\eta. \quad (1.35)$$

Переходя под интегралом в (1.34) к новым координатам и приравнивая полученное выражение к (1.35), получаем

$$P(x, y \in \Sigma) = \int_{\Sigma} w_{xy} \frac{\partial(x, y)}{\partial(\xi, \eta)} d\xi d\eta = \int_{\Sigma} w_{\xi\eta} d\xi d\eta. \quad (1.36)$$

Данное равенство справедливо для любых областей Σ , в том числе для бесконечно малых областей, поэтому находим окончательно

$$w_{\xi\eta} = \frac{\partial(\xi, \eta)}{\partial(x, y)} w_{xy} \quad (1.37)$$

Для этого вновь замечаем, что вероятность dw того, что случайные величины x и y лежат в элементе объёма $dx dy$ равна вероятности того, что случайные величины ξ и η лежат в элементе объёма $d\xi d\eta$

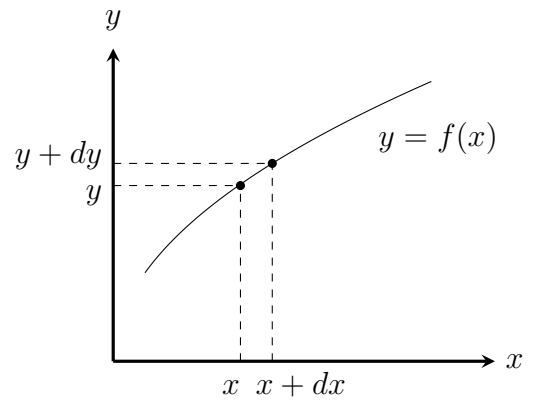


Рис. 1.2: К определению плотности вероятности функции от случайной величины.

1.1.6 Примеры

1. Рассмотрим симметричный игральный кубик с шестью сторонами. Пусть x — число, которое выпадает на кубике. Найдём среднее и дисперсию x . Возможные значения x — это целые числа от 1 до 6 включительно. Вероятность каждого из значений равна $1/6$. Находим среднее:

$$\langle x \rangle = \sum_{n=1}^6 w_n x_n = \frac{1}{6} \sum_{n=1}^6 n = \frac{21}{6} = 3,5. \quad (1.38)$$

Далее, вычислим среднее от x^2 :

$$\langle x^2 \rangle = \sum_{n=1}^6 w_n x_n^2 = \frac{1}{6} \sum_{n=1}^6 n^2 = \frac{91}{6}. \quad (1.39)$$

Наконец, найдём дисперсию:

$$D_x = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 = \frac{91}{6} - \frac{49}{4} = \frac{35}{12}. \quad (1.40)$$

2. Пусть набор значений дискретной случайной величины x — это неотрицательные целые числа $0, 1, 2, \dots$, и пусть вероятности исходов задаются т. н. *функцией вероятности Пуассона*

$$w_n = \frac{\lambda^n e^{-\lambda}}{n!}. \quad (1.41)$$

Здесь λ — некоторый положительный действительный параметр, $n! = 1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot \dots \cdot n$ — факториал числа n . Как мы увидим в дальнейшем, такое распределение описывает, например, вероятность того, что детектор зарегистрирует n частиц за фиксированное время, если процессы регистрации двух последовательно пришедших на детектор частиц независимы друг от друга. Найдём среднее и дисперсию x .

Сначала проверим, что вероятности нормированы на единицу:

$$\sum_{n=0}^{\infty} w_n = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\lambda^n e^{-\lambda}}{n!} = e^{-\lambda} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\lambda^n}{n!} = e^{-\lambda} \cdot e^{\lambda} = 1. \quad (1.42)$$

Далее, найдём среднее от x и x^2 :

$$\langle x \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} n w_n = e^{-\lambda} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\lambda^n}{(n-1)!} = e^{-\lambda} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\lambda^{n+1}}{n!} = \lambda. \quad (1.43)$$

$$\begin{aligned} \langle x^2 \rangle &= \sum_{n=0}^{\infty} n^2 w_n = e^{-\lambda} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{n \lambda^n}{(n-1)!} = e^{-\lambda} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(n+1) \lambda^{n+1}}{n!} = \\ &= e^{-\lambda} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\lambda^{n+1}}{(n-1)!} + \lambda = \lambda^2 + \lambda. \end{aligned} \quad (1.44)$$

Наконец, находим дисперсию:

$$D_x = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 = (\lambda^2 + \lambda) - \lambda^2 = \lambda. \quad (1.45)$$

Таким образом, параметр λ несёт смысл среднего и дисперсии распределения Пуассона.

3. Пусть непрерывная случайная величина $x \in [0; +\infty)$ имеет плотность распределения $w(x) = e^{-x}$. Легко проверить, что функция $w(x)$ нормирована на единицу. Найдём среднее от x :

$$\langle x \rangle = \int_0^{\infty} x e^{-x} dx = - \int_0^{\infty} x d e^{-x} = - x e^{-x} \Big|_0^{\infty} + \int_0^{\infty} e^{-x} dx = 1; \quad (1.46)$$

Найдём среднее от x^2 :

$$\langle x^2 \rangle = \int_0^{\infty} x^2 e^{-x} dx = - x^2 e^{-x} \Big|_0^{\infty} + \int_0^{\infty} 2x e^{-x} dx = 2 \langle x \rangle = 2. \quad (1.47)$$

Дисперсия x :

$$D_x = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 = 1. \quad (1.48)$$

Пусть теперь $y = f(x) = \sqrt{x}$ — новая случайная величина. Согласно указанному выше, функция распределения этой случайной величины есть

$$\tilde{w}(y) = \frac{w(x)}{|f'(x)|} = 2\sqrt{x}e^{-x} = 2ye^{-y^2}. \quad (1.49)$$

4. Пусть игральный кубик бросается два раза подряд; x — число, выпавшее на кубике в первый раз, y — число, выпавшее на кубике во второй раз; и пусть $z = x + y$ — сумма чисел, выпавших на кубике за два раза. Возможные значения величины z — это целые числа от 2 до 12 включительно. Величины x и y независимы друг от друга, но величина z не является независимой ни от x , ни от y .

Найдём вероятности различных значений z . Для этого нужно перечислить, для какого количества элементарных исходов реализуются те или иные значения z . Под элементарным исходом мы понимаем выпадение числа x на кубике в первый раз и числа y на кубике во второй раз. Вероятность каждого элементарного исхода равна $(1/6) \cdot (1/6) = 1/36$. Приведём таблицу элементарных исходов (табл. 1). На пересечении строки x и столбца y стоит сумма $x + y$:

	1	2	3	4	5	6
1	2	3	4	5	6	7
2	3	4	5	6	7	8
3	4	5	6	7	8	9
4	5	6	7	8	9	10
5	6	7	8	9	10	11
6	7	8	9	10	11	12

Таблица 1: Возможные значения суммы чисел, выпавших на двух игральных кубиках.

Отсюда видно, что, например, значение $z = 4$ реализуется при трёх элементарных исходах: $(1, 3)$, $(2, 2)$ и $(3, 1)$, поэтому его вероятность равна $3 \cdot (1/36) = 1/12$. Перечислим вероятности различных значений z :

z	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
w_z	$\frac{1}{36}$	$\frac{1}{18}$	$\frac{1}{12}$	$\frac{1}{9}$	$\frac{5}{36}$	$\frac{1}{6}$	$\frac{5}{36}$	$\frac{1}{9}$	$\frac{1}{12}$	$\frac{1}{18}$	$\frac{1}{36}$

Можно рассчитать среднее значение z по общей формуле $\sum_{z=2}^{12} z \cdot w_z$, но проще воспользоваться тем, что среднее от суммы x и y равно сумме средних:

$$\langle z \rangle = \langle x + y \rangle = \langle x \rangle + \langle y \rangle = 2 \langle x \rangle = 7. \quad (1.50)$$

Для вычисления среднего от z^2 пишем

$$\langle z^2 \rangle = \langle (x + y)^2 \rangle = \langle x^2 + 2xy + y^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + 2 \langle xy \rangle + \langle y^2 \rangle = 2 \langle x^2 \rangle + 2 \langle x \rangle^2. \quad (1.51)$$

Здесь мы воспользовались тем, что $\langle x^2 \rangle = \langle y^2 \rangle$, а также тем, что величины x и y независимы, поэтому $\langle xy \rangle = \langle x \rangle \langle y \rangle = \langle x \rangle^2$. Наконец, находим дисперсию

$$D_z = \langle z^2 \rangle - \langle z \rangle^2 = 2 \langle x^2 \rangle + 2 \langle x \rangle^2 - 4 \langle x \rangle^2 = 2(\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2) = 2D_x = \frac{35}{6}. \quad (1.52)$$

1.2 Основные понятия статистической физики

1.2.1 Термодинамические системы

Под *термодинамической системой* или просто *системой* мы будем понимать совокупность частиц (тел), которые могут взаимодействовать друг с другом и с окружающей средой. В статистической физике, как правило, рассматриваются макроскопические системы, число частиц в которых очень велико. Например, в 1 см^3 воздуха при нормальных условиях (атмосферное давление и комнатная температура) содержится порядка 10^{19} молекул — такая система может считаться макроскопической.

Система называется *замкнутой*, если она не обменивается с внешней средой веществом и энергией. Система, обменивающаяся с внешней средой только энергией (но не веществом), называется *закрытой*. Система, обменивающаяся с внешней средой и веществом и энергией, называется *открытой*.

Система может описываться либо законами классической механики (классическая система), либо законами квантовой механики (квантовая система). В первом случае, как правило, физические величины, характеризующие систему, являются непрерывными. В квантовых системах встречаются как непрерывные, так и дискретные физические величины.

1.2.2 Фазовое пространство

Для систем, описываемых классической механикой, можно ввести понятие *фазового пространства*. Как известно, состояние механической системы в определённый момент времени может быть задано при помощи набора обобщённых координат q_1, \dots, q_s и соответствующих им обобщённых импульсов p_1, \dots, p_s ³. Иначе говоря, можно сказать, что каждому механическому состоянию системы соответствует точка в $2s$ -мерном *фазовом пространстве* всех координат и импульсов, которую мы для краткости будем обозначать (p, q) и называть *фазовой точкой системы*. С течением времени координаты и импульсы всех частиц меняются, чему соответствует перемещение точки в фазовом пространстве. В принципе, решая уравнения механики (уравнения Лагранжа или уравнения Гамильтона и т. п.), можно определить значения координат и импульсов всех частиц в произвольный момент времени t , и описать перемещение фазовой точки. На практике же для термодинамических систем с огромным числом частиц точно решить уравнения механики едва

³Например, для системы из N частиц в трёхмерном пространстве $s = 3N$; $q_1 = x_1, q_2 = y_1, q_3 = z_1, q_4 = x_2, \dots, q_{3N} = z_N$; $p_1 = p_{1,x}, p_2 = p_{1,y}$ и т. д.

ли возможно, и для их описания приходится использовать *макроскопические параметры*, которые подчиняются определённым *статистическим закономерностям*.

Состояние системы, описываемое на языке фазового пространства, то есть при помощи задания всех координат и импульсов (p, q) , называется *микросостоянием*. Разным микросостояниям могут соответствовать одни и те же значения макроскопических параметров. Одним из таких параметров является энергия E , которая сохраняется в замкнутой системе. Также в замкнутой системе сохраняются импульс и момент импульса. Если системой является газ, заключённый в ящик, то импульс и момент импульса не сохраняются из-за соударений со стенками⁴, но полная энергия может сохраняться, если соударения абсолютно упругие. В ящике сохраняется полный объём, занимаемый газом V и полное число частиц N — это тоже макроскопические параметры. Определение другим макроскопическим параметрам: давлению, температуре, энтропии и т. п. — будет дано впоследствии. Если у системы заданы только значения макроскопических параметров, то говорят, что задано *макросостояние* системы. Одному и тому же макросостоянию может отвечать множество различных микросостояний.

1.2.3 Функция распределения

Рассмотрим большое число $N_s \gg 1$ одинаковых замкнутых систем, имеющих одну и ту же энергию E , число частиц N и объём V (кроме того, энергия, число частиц и объём в этих системах не меняются со временем). Пусть микросостояния этих систем в начальный момент времени $t = 0$ описываются близкими в фазовом пространстве точками⁵ $(p, q)^{(i)}$. Такой набор систем, имеющих различные микросостояния, но одинаковые макроскопические параметры — энергию, число частиц и объём, называется *микроканоническим ансамблем*. Микроканонический ансамбль является частным случаем *статистического ансамбля* — набора одинаковых систем, находящихся в различных микросостояниях, но имеющих одинаковый набор макроскопических параметров.

Микросостояния, описывающие разные системы, будут как-то эволюционировать с течением времени, а фазовые точки систем будут при этом перемещаться по фазовому пространству. Выделим в фазовом пространстве достаточно малый объём $dp dq = dp_1 \dots dp_s dq_1 \dots dq_s$. Количество точек фазового пространства, соответствующих введённым нами системам, и находящихся в объёме $dp dq$, будет пропорционально полному числу точек N_s и объёму фазового пространства:

$$dN_s = N_s w(p, q, t) dp dq. \quad (1.53)$$

Введённый здесь коэффициент пропорциональности $w(p, q, t)$ называют *функцией распределения*⁶ системы по импульсам и координатам. Поскольку полное число систем равно

⁴Если соударение молекулы газа со стенкой является абсолютно упругим, то полный импульс газа после соударения одной молекулы изменится на $(-2\mathbf{p}_n)$, где \mathbf{p}_n — компонента импульса молекулы, направленная по нормали к стенке. Полный момент импульса после соударения изменится на $(-2\mathbf{r} \times \mathbf{p}_n)$.

⁵Например, если система — газ невзаимодействующих частиц в сосуде без внешних полей, то можно получить новое микросостояние с той же энергией, объёмом и числом частиц за счёт небольшого изменения координат всех частиц. При этом мы получим близкое, но отличное от исходного микросостояние с той же энергией, числом частиц и объёмом.

⁶В математической статистике *функцией распределения* $F(x)$ случайной величины x обычно называют вероятность того, что случайная величина примет значение, меньшее заданного:

$$F(x_0) \equiv P(x < x_0).$$

Например, если величина x непрерывна и изменяется в пределах от $-\infty$ до $+\infty$, то

$$F(x_0) = \int_{-\infty}^{x_0} w(x) dx,$$

N_s , то интеграл функции распределения по всему фазовому объёму должен равняться единице:

$$\int w(p, q, t) dp dq = 1. \quad (1.54)$$

С помощью функции распределения $w(p, q, t)$ можно вычислять средние значения различных физических величин, являющихся функциями обобщённых координат и импульсов

$$\langle f(t) \rangle = \int f(p, q, t) w(p, q, t) dp dq. \quad (1.55)$$

Такая процедура усреднения называется *усреднением по ансамблю*. Отметим, что средние значения при усреднении по ансамблю могут зависеть от времени.

В квантовых системах микросостояние задаётся набором *квантовых чисел*, которые мы для краткости будем обозначать одной буквой n . Квантовые числа могут быть как непрерывными, так и дискретными. Если эти числа непрерывны, то говорят о непрерывном спектре состояний, и функция распределения определяется способом, аналогичным классической функции распределения: $w(n, t) dn$ — вероятность того, что в момент времени t система находится в состоянии, описываемом квантовыми числами в интервале $(n, n + dn)$. Если квантовые числа n дискретны, то говорят о дискретном спектре состояний, а функция распределения $w_n(t)$ определяет вероятность найти систему в состоянии с квантовым числом n в момент времени t . В общем случае квантовые числа могут принимать как дискретные так и непрерывные значения, тогда условие нормировки принимает вид

$$\sum_n w_n(t) + \int w(n, t) dn = 1, \quad (1.56)$$

где суммирование ведётся по дискретной части спектра, а интегрирование — по непрерывной части спектра. Среднее значение произвольной физической величины $f(n, t)$, являющейся функцией состояния n и, возможно, времени t , даётся формулой

$$\langle f(t) \rangle = \sum_n w_n(t) f_n(t) + \int w(n, t) f(n, t) dn. \quad (1.57)$$

1.2.4 Термодинамическое равновесие

Данное нами определение функции распределения зависит от того, каковы были начальные условия для всех систем в ансамбле. Естественно, если изменить начальные условия, то и функция распределения будет уже другой.

Как показывает опыт, в любой **замкнутой** системе с течением времени функция распределения эволюционирует и рано или поздно перестаёт зависеть от времени: $w(p, q, t) \rightarrow w(p, q)$ при $t \rightarrow \infty$. При этом значения макроскопических параметров испытывают лишь слабые отклонения относительно своих средних значений (сами средние тоже перестают зависеть от времени). Такое состояние системы, при котором макроскопические параметры с хорошей точностью равны своим средним значениям, называется состоянием *термодинамического равновесия*. Итак, мы можем сформулировать *общее* или *нулевое начало термодинамики*: любая замкнутая система с течением времени переходит в состояние термодинамического равновесия. Подчеркнём, что это утверждение является обобщением опытных фактов, и в общем случае не следует из каких-то других утверждений, так что можно рассматривать его как постулат. Предметом изучения статистической физики

поэтому $w(x) = dF/dx$. Таким образом, то, что в статистической физике называют функцией распределения, с точки зрения математической статистики является плотностью распределения.

являются именно равновесные макроскопические системы и их макроскопические *подсистемы*, то есть их составные части, которые сами содержат большое число частиц.

Конечно, средние значения макроскопических параметров в состоянии равновесия будут зависеть от того, из какого состояния начинала эволюционировать система при $t = 0$, то есть от начальных условий. Нулевое начало термодинамики утверждает лишь, что при любых начальных условиях замкнутая система рано или поздно придёт в какое-то состояние равновесия. Само конечное состояние равновесия может зависеть от начальных условий.

1.2.5 Релаксация

Процесс перехода системы из неравновесного состояния в равновесное называется *релаксацией*, а характерное время, за которое происходит релаксация — *временем релаксации*. Процесс релаксации является предметом изучения *физической кинетики*; статистическая физика и термодинамика же изучают в основном равновесные состояния. Разные макроскопические величины (температура, давление и т. д.), относящиеся к одной системе, могут иметь существенно различные времена релаксации, поэтому можно говорить о частичных равновесиях (термическом, механическом и т. д.), при которых одни макроскопические параметры уже пришли к равновесным значениям, а остальные параметры ещё меняются во времени.

Времена релаксации различных систем могут существенно различаться. Так, для системы электронов в твёрдом теле время релаксации может составлять порядка 10^{-15} с, а время релаксации стёкол может составлять десятки и сотни лет⁷. Хотя стёкла и не являются термодинамически равновесными в строгом смысле этого слова, в них температура и давление довольно быстро приходят в равновесие, и их можно успешно описывать методами термодинамики.

1.2.6 Эргодическая гипотеза

Проведённая выше процедура усреднения по большому количеству макроскопически эквивалентных систем называется *усреднением по ансамблю*. Помимо этой процедуры можно также рассмотреть процедуру *усреднения по времени*. Выделим только одну систему с заданными энергией, полным числом частиц и объёмом. С течением времени система придёт в термодинамическое равновесие; начиная с этого момента будем следить за долей времени $d\omega$, которую точка проводит в малом фазовом объёме $dp dq$. Если следить достаточно долго, то доля времени $d\omega$ будет стремиться к некоторому постоянному значению, которое по смыслу можно назвать вероятностью нахождения системы в объёме $dp dq$, а потому $d\omega = dw = w(p, q) dp dq$.

В статистической физике принимается за постулат *эргодическая гипотеза*: для систем, **находящихся в термодинамическом равновесии**, усреднение по ансамблю и по времени эквивалентно, то есть функции распределения, полученные двумя вышеописанными способами, будут одинаковыми.

1.2.7 Независимые подсистемы

Пусть система состоит из нескольких невзаимодействующих подсистем, каждая из которых имеет свою функцию распределения $w^{(i)}(p^{(i)}, q^{(i)})$. Эти подсистемы должны быть независимыми и в статистическом смысле, то есть функция совместного распределения

⁷Стёкла с течением времени “плывут”. Например, в стёклах старых окон нижняя часть обычно толще верхней.

$w(p, q)$ всей системы должна быть равна произведению функций распределения отдельных подсистем

$$w(p, q) = \prod_i w^{(i)}(p^{(i)}, q^{(i)}) . \quad (1.58)$$

Сказанное справедливо не только для строго невзаимодействующих подсистем, но и для слабо взаимодействующих макроскопических подсистем, если наблюдать их в течение достаточно коротких промежутков времени (малых по сравнению со временами релаксации всех подсистем). В самом деле, взаимодействие подсистем обусловлено в основном частицами, находящимися на их поверхности. Доля поверхностных частиц от общего числа частиц падает с ростом числа частиц в подсистеме, поэтому в макроскопических подсистемах её можно считать пренебрежимо малой. В этой связи макроскопические подсистемы можно считать практически замкнутыми на не очень длинных промежутках времени (говорят, что подсистемы *квазизамкнуты*). Однако, именно взаимодействие между подсистемами, сколь слабым оно бы ни было, в конечном итоге приводит к установлению равновесия между подсистемами.

1.3 Распределение Гиббса

Замкнутая система является некоторой идеализацией: в действительности любая система как-то взаимодействует со своим окружением, поэтому её можно назвать замкнутой лишь с определённой точностью. Кроме того, состояние замкнутой системы мы никак не смогли бы определить в эксперименте, поскольку любое измерение подразумевает взаимодействие с измеряемым объектом, а это значит, что при измерении система перестаёт быть замкнутой. В экспериментах, как правило, рассматриваются замкнутые системы, состоящие из двух подсистем: *термостата* — большой подсистемы с фиксированной температурой — и “образца” — малой подсистемы (рис. 1.3). Роль термостата заключается в поддержании постоянной температуры образца: сколько бы тепла не подводилось к образцу от термостата (или не отводилось от образца к термостату), температура термостата, а потому и образца не изменяется. В зависимости от постановки эксперимента в образце могут поддерживаться постоянными и другие макроскопические параметры помимо температуры, например давление и число частиц или объём и число частиц.

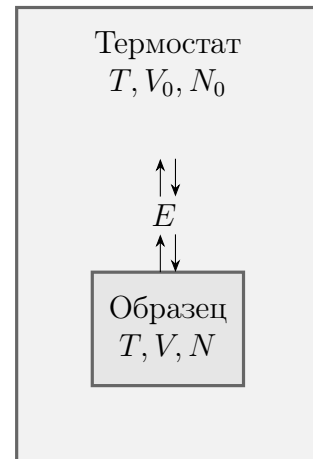


Рис. 1.3: Термостат и образец.

Наряду с микроканоническим ансамблем (заданное число частиц, энергия и объём) можно рассмотреть также *канонический ансамбль* — это набор систем с заданной температурой, объёмом и числом частиц. Энергия E разных систем в наборе или одной и той же системы в разные моменты времени уже не будет сохраняться: она является случайной величиной. Тем не менее, в состоянии термодинамического равновесия энергия близка к своему среднему значению и испытывает лишь небольшие флуктуации относительно него.

Мы постулируем, что для образца, находящегося в термодинамическом равновесии с термостатом, функция распределения образца зависит только от энергии микросостояния E и одного параметра — температуры, и равна (в дискретном случае)

$$w_n = A e^{-\beta E_n}, \quad (1.59)$$

где $\beta = (k_B T)^{-1}$, $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К — постоянная Больцмана, T — температура в кельвинах, n — индекс, нумерующий микросостояния, E_n — энергия микросостояния n ,

A — нормировочная постоянная. Распределение (1.59) называется *распределением Гиббса*. Распределение Гиббса применимо как к квантовым так и к классическим системам, в случае последних распределение Гиббса даёт выражение для функции распределения по импульсам и координатам:

$$w(p, q) = A e^{-\beta E(p, q)}. \quad (1.60)$$

Здесь $E(p, q)$ — энергия системы как функция от совокупности её координат и импульсов.

В случае дискретных микросостояний постоянная A определяется условием нормировки⁸:

$$\sum_n A e^{-\beta E_n} = 1, \quad (1.61)$$

поэтому

$$w(E_n) = \frac{e^{-\beta E_n}}{\sum_n e^{-\beta E_n}}. \quad (1.62)$$

Легко понять, что если все уровни энергии сдвинуть на одну и ту же величину, то от этого вероятность заполнения уровней не изменится. Таким образом, начало отсчёта энергии произвольно, и можно, например, отсчитывать её от низшего по энергии уровня E_{min} . Тогда при $T \rightarrow 0$ (соотв. $\beta \rightarrow \infty$) экспоненты $e^{-\beta E_n}$ для всех уровней энергии, кроме низшего стремятся к нулю, поэтому вероятность заполнения всех уровней, кроме низшего, стремится к нулю, а вероятность заполнения низшего уровня — к единице. Это выражает известный факт: при нулевой температуре система переходит в состояние с минимальной энергией. Напротив, пусть уровней энергии конечное число, и температура высока: $k_B T \gg E_{max}$, где E_{max} — наибольший по энергии уровень. Тогда все экспоненты в формуле (1.62) стремятся к единице, и вероятности заполнения всех уровней становятся одинаковыми.

1.3.1 Идеальный газ

Идеальным газом будем называть систему точечных не взаимодействующих друг с другом частиц⁹. Для того, чтобы задать микросостояние идеального газа, состоящего из N частиц, необходимо указать координаты и импульсы (или координаты и скорости) всех его частиц, то есть всего $6N$ переменных. В идеальном газе частицы не взаимодействуют друг с другом, поэтому энергия всего газа может быть записана в виде суммы кинетической и потенциальной энергии отдельных частиц:

$$E(\mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{p}_N, \mathbf{r}_N) = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i(\mathbf{p}_i, \mathbf{r}_i), \quad (1.63)$$

где $\mathbf{p}_i, \mathbf{r}_i$ — импульс и радиус-вектор i -ой частицы, $\varepsilon_i(\mathbf{p}_i, \mathbf{r}_i)$ — энергия i -ой частицы как функция от её импульса и радиуса-вектора. Подставляя это выражение в формулу распределения Гиббса (1.60), получим функцию распределения для всего газа:

$$w(\mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{p}_N, \mathbf{r}_N) = A \exp \left(-\beta \sum_{i=1}^N \varepsilon_i(\mathbf{p}_i, \mathbf{r}_i) \right) = A \prod_{i=1}^N \exp \left(-\beta \varepsilon_i(\mathbf{p}_i, \mathbf{r}_i) \right). \quad (1.64)$$

Нам удалось представить функцию распределения всего газа в виде произведения функций, зависящих только от координат и импульсов отдельных частиц. В соответствии со

⁸Об условии нормировки в классическом случае речь пойдёт на семинаре ??.

⁹Если строго идеальный газ вывести из термодинамического равновесия, то он не сможет термализоваться (т. е. обратно прийти в термодинамическое равновесие) за счёт взаимодействия частиц. Термализация будет происходить только за счёт столкновения молекул со стенками, имеющими заданную температуру T . При этом соударения не могут быть абсолютно упругими, иначе фиксированной в газе будет энергия а не температура.

сказанным в разд. 1.1.4, это означает, что индивидуальная функция распределения по координатам и импульсам отдельной частицы, например, частицы с номером 1, равна

$$w_1(\mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1) = A_1 e^{-\beta \varepsilon_1(\mathbf{p}_1, \mathbf{r}_1)}, \quad (1.65)$$

где A_1 — новая нормировочная постоянная. Функция распределения всего газа (1.64) равна произведению функций распределения отдельных частиц вида (1.65), как и должно быть, поскольку частицы представляют из себя независимые подсистемы.

1.3.2 Распределение молекул по высоте

Частным случаем распределения Гиббса является распределение молекул идеального нерелятивистского газа по высоте в однородном поле тяжести (или, вообще, в однородном поле). Энергия одной частицы равна сумме её кинетической и потенциальной энергий:

$$\varepsilon(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = \frac{p^2}{2m} + mgz. \quad (1.66)$$

Функция распределения для одной частицы равна

$$\begin{aligned} w(\mathbf{p}, \mathbf{r}) &= A \exp \left(-\beta \left(\frac{p^2}{2m} + mgz \right) \right) = \\ &= A \exp \left(-\frac{\beta p^2}{2m} \right) \exp(-\beta mgz). \end{aligned} \quad (1.67)$$

Она представляется в виде произведения функций только от p и только от z , поэтому индивидуальная функция распределения величины z имеет вид

$$w_z(z) = A_z e^{-\beta mgz}, \quad (1.68)$$

где A_z — некоторая новая нормировочная постоянная.

Пусть частицы газа находятся в вертикальной трубке с площадью поперечного сечения S , а полное число частиц в трубке равно N (рис. 1.4). Выделим в трубке небольшой слой между уровнями высоты z и $z + dz$. С одной стороны, число частиц в этом слое должно быть равно $dN = n(z)S dz$, где $n(z)$ — локальная плотность числа частиц на высоте z . С другой стороны, в среднем¹⁰ доля от общего числа частиц, находящихся в слое dz , даётся распределением Гиббса: $dN/N = dw_z = \tilde{w}_0 e^{-\beta mgz} dz$. Приравнявая dN из этих двух выражений, находим

$$n(z) = n_0 e^{-\beta mgz}, \quad (1.69)$$

где $n_0 = NA_z/S$. Постоянная n_0 имеет очевидный смысл — это плотность числа частиц при $z = 0$. Распределение (1.68) носит название *распределение Больцмана*.

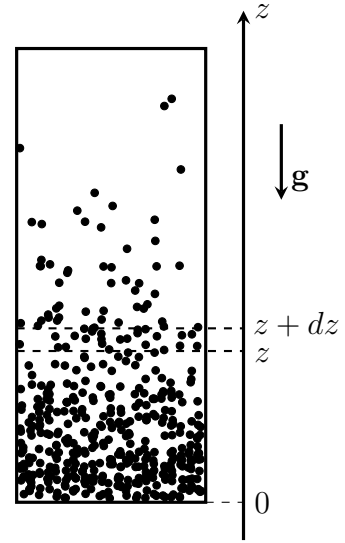


Рис. 1.4: Распределение молекул по высоте в однородном поле тяжести.

¹⁰Строго говоря из того, что вероятность одной частице иметь высоту в интервале dz равна dw_z , вовсе не следует, что доля от всего числа частиц dN/N , имеющих высоту в интервале dz , будет обязательно равна dw . Формально возможна ситуация, при которой все частицы находятся, например, вблизи потолка сосуда, хотя эта ситуация крайне маловероятна. Как мы увидим впоследствии, среднее (как и наиболее вероятное) значение доли частиц $\langle dN \rangle / N$ действительно равно dw_z , а относительная флуктуация доли числа частиц мала, если не только N , но и само dN велико.

1.4 Задачи с семинара

1.4.1 Двухуровневая система

Задача. Рассмотреть распределение Гиббса для двухуровневой системы (спин в магнитном поле, имеющий два уровня $-\mu B$ и μB). Найти вероятности заполнения нижнего и верхнего уровней, посчитать среднюю энергию в нескольких случаях: $T = 0$, $T \rightarrow \infty$, $T < 0$ (инверсия населённости). Посчитать теплоемкость такой системы как производную энергии по температуре, рассмотрев те же самые предельные случаи.

Точечный магнитный момент μ в однородном магнитном поле с индукцией \mathbf{B} обладает энергией

$$E = -\mu \cdot \mathbf{B} = -\mu B \cos \theta, \quad (1.70)$$

где θ — угол между направлением вектора индукции поля и направлением магнитного момента. В рамках квантовой теории поля показывается, что определённые частицы обладают собственным вращательным моментом (спином), не связанным с их орбитальным движением. Если частица заряжена, то этому спину соответствует определённый магнитный момент частицы μ ¹¹. Опять-таки, в квантовой механике показывается, что для случая спина $1/2$ проекция магнитного момента на направление магнитного поля может принимать только два значения $+\mu$ и $-\mu$ (в состояниях с определённой энергией). Поэтому и энергия спина в магнитном поле может принимать два значения

$$E_{\uparrow} = -\mu B, \quad E_{\downarrow} = \mu B. \quad (1.71)$$

(стрелка вверх — магнитный момент по полю, стрелка вниз — магнитный момент против поля). Таким образом, магнитный момент в магнитном поле является примером двухуровневой системы, то есть системы с двумя уровнями энергии.

Вероятность того, что в системе в равновесии при температуре T , частица окажется в состоянии с энергией E , задаётся распределением Гиббса

$$w(E) = A e^{-\beta E}, \quad (1.72)$$

где A — нормировочная постоянная, которую находим из соотношения $w(E_{\uparrow}) + w(E_{\downarrow}) = 1$ (частица должна находиться хотя бы в одном из двух разрешённых состояний), откуда

$$A = \frac{1}{e^{\beta \mu B} + e^{-\beta \mu B}} = \frac{1}{2 \cosh(\beta \mu B)}. \quad (1.73)$$

Таким образом, вероятности заполнения двух уровней энергии таковы:

$$w(E_{\uparrow}) = \frac{e^{\beta \mu B}}{2 \cosh(\beta \mu B)}; \quad w(E_{\downarrow}) = \frac{e^{-\beta \mu B}}{2 \cosh(\beta \mu B)}. \quad (1.74)$$

Графики зависимости вероятностей заполнения от температуры представлены на рис. 1.5. Как и указывалось ранее, при $T \rightarrow +0$ вероятность заполнения уровня E_{\uparrow} стремится

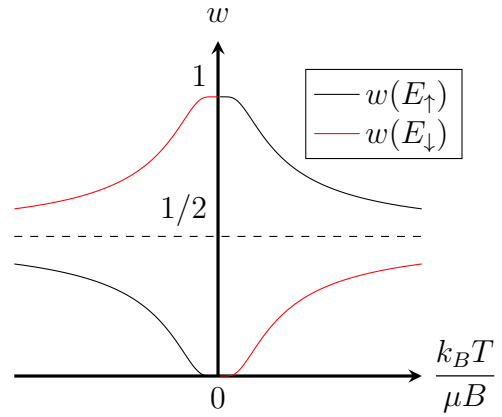


Рис. 1.5: К задаче 1.4.1: вероятности заполнения двух уровней энергии. Чёрная кривая — уровень ε_{\uparrow} , красная кривая — уровень энергии ε_{\downarrow} .

к единице, то есть все частицы ориентируются по полю, а при $T \rightarrow +\infty$ вероятности заполнения уровней сравниваются.

Среднюю энергию находим по общей формуле для среднего:

$$\begin{aligned}\langle E \rangle &= w(E_{\uparrow})E_{\uparrow} + w(E_{\downarrow})E_{\downarrow} = -\mu B A (e^{\beta\mu B} - e^{-\beta\mu B}) = \\ &= -\mu B \tanh(\beta\mu B) = -\mu B \tanh\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right).\end{aligned}\quad (1.75)$$

Теплоёмкость на одну частицу можно вычислить как производную средней энергии частицы по температуре:

$$C = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = \frac{\mu^2 B^2}{k_B T^2} \frac{1}{\cosh^2\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right)} = \left(\frac{\mu B}{k_B T}\right)^2 \frac{k_B}{\cosh^2\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right)}.\quad (1.76)$$

Графики зависимости средней энергии и теплоёмкости от температуры представлены на рис. 1.6. При $T \rightarrow +0$ средняя энергия стремится к $-\mu B$. Это можно понять уже потому, что при нулевой температуре вероятность найти частицу на нижнем по энергии уровне $w(E_{\uparrow})$ равна единице, то есть все частицы находятся на этом уровне, а потому $\langle E \rangle = -\mu B$. Напротив, в пределе $T \rightarrow \infty$, вероятности заполнения уровней сравниваются $w(E_{\uparrow}) = w(E_{\downarrow}) = 1/2$, а средняя энергия становится равной нулю. Наконец, формально рассмотрим и отрицательные температуры. При таких температурах на более высокоэнергетическом уровне находится больше частиц (инверсия заселённости), а средняя энергия оказывается больше нуля.

1.4.2 Квантовый гармонический осциллятор

Задача. Квантовый гармонический осциллятор — дискретная система эквидистантных уровней $E_n = \varepsilon(n + 1/2)$, в которой частица может занимать любой из уровней. Найти среднюю энергию и отдельно рассмотреть предел высоких температур.

¹¹Впрочем, незаряженные частицы также могут обладать собственным магнитным моментом, связанным с их внутренним устройством. Например, собственный магнитный момент нейтрального нейтрона составляет примерно (-0.685) от собственного магнитного момента положительно заряженного протона.

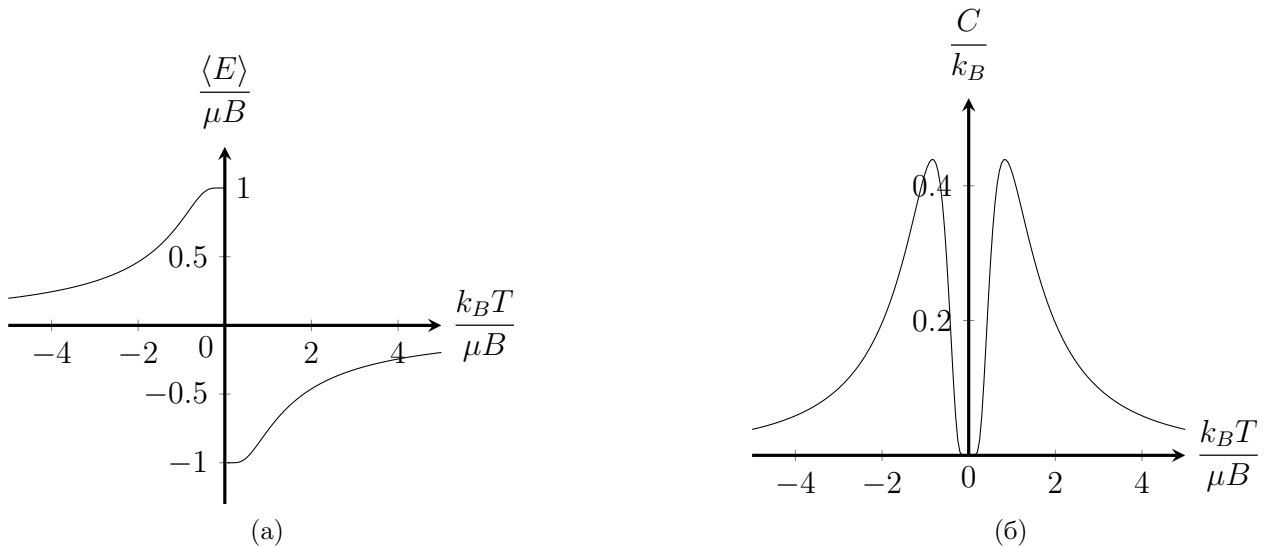


Рис. 1.6: К задаче 1.4.1. (а) Зависимость средней энергии от температуры; (б) зависимость теплоёмкости от температуры.

Уровни энергии квантового гармонического осциллятора задаются выражением

$$E_n = \varepsilon \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (1.77)$$

где $\varepsilon = \hbar\omega$, \hbar — приведённая постоянная Планка, ω — собственная частота осциллятора. В равновесии вероятность заполнения уровня энергии E_n даётся распределением Гиббса:

$$w(E_n) = A e^{-\beta E_n} = A e^{-\beta\varepsilon/2} e^{-\beta\varepsilon n}. \quad (1.78)$$

Из условия нормировки $\sum_{n=0}^{\infty} w(E_n) = 1$ следует

$$A = \left(\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\varepsilon(n+1/2)} \right)^{-1} = e^{\beta\varepsilon/2} (1 - e^{-\beta\varepsilon}). \quad (1.79)$$

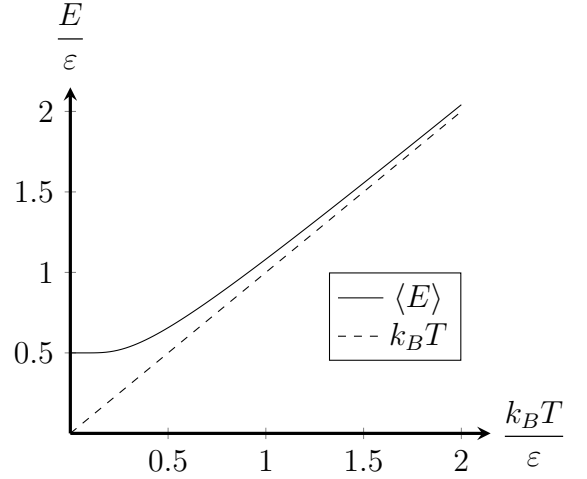


Рис. 1.7: К задаче 1.4.2: зависимость средней энергии от температуры.

Далее нам также понадобится выражение для суммы ряда $\sum n e^{-\alpha n}$, которое можно получить дифференцированием геометрической прогрессии $\sum e^{-\alpha n}$ по параметру. С одной стороны

$$\frac{d}{d\alpha} \sum_n e^{-\alpha n} = - \sum_n n e^{-\alpha n}. \quad (1.80)$$

С другой стороны,

$$\frac{d}{d\alpha} \sum_n e^{-\alpha n} = \frac{d}{d\alpha} \frac{1}{1 - e^{-\alpha}} = - \frac{e^{-\alpha}}{(1 - e^{-\alpha})^2}. \quad (1.81)$$

Сравнивая правые части уравнений (1.80) и (1.81), получаем

$$\sum_n n e^{-\alpha n} = \frac{e^{-\alpha}}{(1 - e^{-\alpha})^2}. \quad (1.82)$$

Вычислим теперь среднюю энергию:

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \sum_{n=0}^{\infty} E_n w(E_n) = \underbrace{\frac{\varepsilon}{2} \sum_n w(E_n)}_1 + \varepsilon \sum_n n w(E_n) = \\ &= \frac{\varepsilon}{2} + \varepsilon A e^{-\beta\varepsilon/2} \sum_n n e^{-\beta\varepsilon n} = \frac{\varepsilon}{2} + \varepsilon \frac{(1 - e^{-\beta\varepsilon}) e^{-\beta\varepsilon}}{(1 - e^{-\beta\varepsilon})^2} = \\ &= \frac{\varepsilon}{2} + \varepsilon \frac{e^{-\beta\varepsilon}}{1 - e^{-\beta\varepsilon}} = \frac{\varepsilon}{2} + \frac{\varepsilon}{e^{\beta\varepsilon} - 1} = \frac{\varepsilon}{2} + \frac{\varepsilon}{\exp\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) - 1}. \end{aligned} \quad (1.83)$$

График зависимости средней энергии от температуры приведён на рис. 1.7. При высоких температурах $\varepsilon \ll k_B T$, поэтому можно разложить экспоненту:

$$\langle E \rangle \approx \frac{\varepsilon}{2} + \frac{\varepsilon}{1 + \frac{\varepsilon}{k_B T} - 1} = \frac{\varepsilon}{2} + k_B T \approx k_B T. \quad (1.84)$$

Полезно сравнить полученное выражение с формулой (1.91) из задачи 1.4.3. Энергия классического осциллятора задаётся выражением

$$E(p, x) = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 x^2}{2}. \quad (1.85)$$

Энергия квадратична по координате и по импульсу, поэтому по теореме о равнораспределении по степеням свободы средняя энергия в системе из классических осцилляторов в состоянии термодинамического равновесия должна быть равна $k_B T$. Таким образом, при больших температурах средняя энергия системы из квантовых осцилляторов совпадает со средней энергией системы классических осцилляторов.

1.4.3 Одномерное распределение Максвелла

Задача. Найти среднюю энергию одномерной частицы с законом дисперсии $\varepsilon(p) = p^2/(2m)$. Обратит внимание на полученный результат, фактически являющийся теоремой о равнораспределении энергии по степеням свободы.

Для одномерной частицы с законом дисперсии $\varepsilon(p) = p^2/(2m)$ плотность распределения по импульсам задаётся функцией

$$w(p) = A e^{-\beta\varepsilon(p)} = A \exp\left(-\frac{\beta p^2}{2m}\right), \quad (1.86)$$

где нормировочная постоянная A определяется условием $\int w(p) dp = 1$:

$$A = \left(\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{\beta p^2}{2m}\right) dp \right)^{-1}. \quad (1.87)$$

Средняя энергия вычисляется по общей формуле:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{1}{2m} \langle p^2 \rangle = \frac{1}{2m} \int_{-\infty}^{\infty} p^2 w(p) dp = \frac{1}{2m} \frac{\int_{-\infty}^{\infty} p^2 e^{-\beta p^2/(2m)} dp}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta p^2/(2m)} dp}. \quad (1.88)$$

В числителе и знаменателе подынтегральные функции чётные, поэтому мы можем каждый интеграл заменить удвоенным интегралом в пределах от 0 до $+\infty$ и сократить двойки. После этого в обоих интегралах сделаем замену $z = \beta p^2/(2m)$:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{1}{2m} \frac{2m}{\beta} \frac{\int_0^{\infty} z^{1/2} e^{-z} dz}{\int_0^{\infty} z^{-1/2} e^{-z} dz} = k_B T \frac{\int_0^{\infty} z^{1/2} e^{-z} dz}{\int_0^{\infty} z^{-1/2} e^{-z} dz}. \quad (1.89)$$

Проинтегрируем знаменатель по частям:

$$\int_0^{\infty} z^{-1/2} e^{-z} dz = 2 \int_0^{\infty} e^{-z} dz^{1/2} = \underbrace{2e^{-z} z^{1/2}}_0 \Big|_0^{\infty} + 2 \int_0^{\infty} z^{1/2} e^{-z} dz, \quad (1.90)$$

то есть мы получили удвоенный числитель. Таким образом,

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{k_B T}{2}. \quad (1.91)$$

Мы пришли к довольно важному результату (хотя и не доказали его в общем случае): если энергия квадратично зависит от какой-то переменной (координаты или импульса/скорости), то вклад в среднюю энергию от этой степени свободы равен $k_B T/2$. Это утверждение известно как *теорема о равнораспределении по степеням свободы*. Например, для одноатомного идеального газа в трёхмерном пространстве закон дисперсии имеет вид

$$\varepsilon(\mathbf{p}) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m}, \quad (1.92)$$

поэтому средняя энергия равна

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{3}{2} k_B T. \quad (1.93)$$

1.4.4 Масса атмосферы

Задача. *Считая атмосферу изотермической, уравнение молекулярно-кинетической теории известным из школьного курса, найти массу атмосферы напрямую и через распределение Больцмана.*

Сначала найдём массу атмосферы “напрямую”: будем считать, что атмосфера представляет из себя небольшой сферический слой на поверхности Земли, который из-за влияния силы тяжести оказывает давление на поверхность, равное весу атмосферы, делённому на площадь поверхности Земли:

$$P_0 = \frac{Mg}{4\pi R^2} \quad (1.94)$$

(здесь $P_0 = 1 \text{ атм} = 10^5 \text{ Па}$ — давление на поверхности, M — масса атмосферы, $R = 6400 \text{ км}$ — радиус Земли). Выражая отсюда массу, получаем

$$M = \frac{4\pi R^2}{g} P_0. \quad (1.95)$$

Теперь получим выражение для массы, основываясь на распределении молекул по высоте. Атмосфера состоит из различных газов (азот, кислород, водяные пары и т. д.), каждый из которых обладает определённой плотностью числа частиц n_i и массовой плотностью ρ_i . Массу атмосферы можно вычислить, интегрируя плотность воздуха по окружающему Землю пространству (рис. 1.8):

$$M = \int_{r>R} \rho(r) dV, \quad (1.96)$$

где r — расстояние до центра Земли, R — радиус Земли. Плотность ρ можно представить в виде суммы плотностей отдельных газов, которые в изотермической¹² атмосфере распределены по Больцману (формула (1.69)):

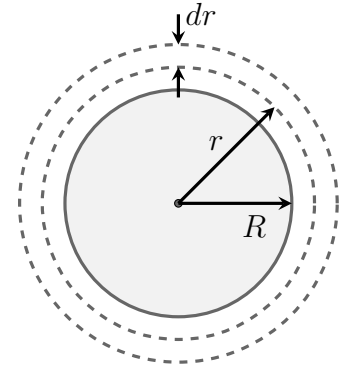


Рис. 1.8: К задаче 1.4.4.

$$\rho = \sum_i \rho_i = \sum_i m_i n_i = \sum_i m_i n_i(0) \exp\left(-\frac{m_i g z}{k_B T}\right). \quad (1.97)$$

Здесь m_i — масса молекулы, $n_i = n_i(z)$ — плотность числа частиц i -го сорта газа. Подставляя это выражение в (1.96) и учитывая, что элемент объёма равен $dV = 4\pi r^2 dr$ (объём

¹²Строго говоря, в реальной атмосфере температура падает с высотой (примерно на 7°C на каждый километр), но в задаче просят пренебречь этим эффектом.

сферы толщиной dr и внутренним радиусом r), находим

$$M = \sum_i m_i n_i(0) \int_R^\infty 4\pi r^2 \exp\left(-\frac{m_i g(r-R)}{k_B T}\right) dr. \quad (1.98)$$

Характерный масштаб $a_i = k_B T / (m_i g)$, на котором изменяется показатель экспоненты, много меньше радиуса Земли¹³, поэтому мы можем заменить под интегралом $4\pi r^2$ на $4\pi R^2$:

$$M = \sum_i 4\pi R^2 m_i n_i(0) \int_0^\infty \exp\left(-\frac{m_i g z}{k_B T}\right) dz = \frac{4\pi R^2}{g} \sum_i n_i(0) k_B T. \quad (1.100)$$

Каждый из газов подчиняется уравнению Менделеева-Клапейрона

$$P_i = n_i k_B T, \quad (1.101)$$

а полное давление P_0 равно сумме парциальных давлений всех газов (закон Дальтона), поэтому

$$M = \frac{4\pi R^2}{g} \sum_i P_i(0) = \frac{4\pi R^2}{g} P_0. \quad (1.102)$$

Получилось то же выражение, что и при более простом вычислении. Подставим численные значения:

$$M = \frac{4\pi \cdot 6,4^2 \cdot 10^{12} \text{ м}^2}{10 \text{ м/с}^2} 10^5 \text{ Па} \approx 5,1 \cdot 10^{18} \text{ кг}. \quad (1.103)$$

¹³В самом деле, даже для самого лёгкого газа H_2

$$a = \frac{k_B T}{m g} \sim \frac{1,4 \cdot 10^{-23} \cdot 300}{2 \cdot 1,7 \cdot 10^{-27} \cdot 10} \sim 10^5 \text{ м} = 100 \text{ км} \ll R, \quad (1.99)$$

поэтому можно считать атмосферный слой тонким по сравнению с радиусом земли. Аналогично, в качестве потенциальной энергии частицы в поле тяжести Земли мы используем упрощённую формулу $V(z) = mgz$ вместо точного выражения

$$V(z) = -G \frac{M_e m}{(R+z)^2}$$

(M_e — масса Земли), поскольку они слабо отличаются в слое атмосферы.

2 Распределение Максвелла

2.1 Гамма-функция Эйлера

В статистической физике часто приходится вычислять интегралы вида

$$I_s(\alpha) = \int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} x^s dx, \quad (2.1)$$

где $\alpha > 0$ — действительная постоянная; показатель степени s принимает целые или полуцелые значения ($s = -1/2, 0, 1/2, 1, 3/2, \dots$).

2.1.1 Гауссов интеграл

Для начала вычислим интеграл для частного случая $s = 0$. Поскольку подынтегральная функция чётная по x , можно написать:

$$2I_0(\alpha) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx. \quad (2.2)$$

Возведём удвоенный интеграл в квадрат:

$$(2I_0(\alpha))^2 = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha y^2} dy = \int_{(x,y) \in \mathbb{R}^2} e^{-\alpha(x^2+y^2)} dx dy. \quad (2.3)$$

Здесь $dx dy$ — это элемент площади dS в двумерном пространстве. Перейдём к полярным координатам $x = r \cos \varphi$, $y = r \sin \varphi$. Поскольку $x^2 + y^2 = r^2$, то подынтегральная функция не зависит от угла φ , и dS можно заменить на $2\pi r dr$ (площадь кольца с внутренним радиусом r и толщиной dr):

$$(2I_0(\alpha))^2 = \int_0^{\infty} e^{-\alpha r^2} 2\pi r dr = \pi \int_0^{\infty} e^{-\alpha r^2} dr^2 = \frac{\pi}{\alpha} \int_0^{\infty} e^{-z^2} dz^2 = \frac{\pi}{\alpha}, \quad (2.4)$$

откуда

$$I_0(\alpha) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}. \quad (2.5)$$

Интеграл в бесконечных пределах $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\pi/\alpha}$ носит название *гауссова* интеграла.

2.1.2 Гамма-функция

Для вычисления интегралов вида (2.1) удобно будет ввести *гамма-функцию Эйлера*:

$$\Gamma(s) \equiv \int_0^{\infty} e^{-x} x^{s-1} dx. \quad (2.6)$$

Внося x^{s-1} под знак дифференциала и интегрируя по частям, получим

$$\Gamma(s) = \int_0^{\infty} e^{-x} \frac{dx^s}{s} = \frac{1}{s} \left(e^{-x} x^s \Big|_0^{\infty} + \int_0^{\infty} e^{-x} x^s dx \right) = \frac{\Gamma(s+1)}{s}, \quad (2.7)$$

откуда получаем следующее свойство:

$$\Gamma(s+1) = s\Gamma(s). \quad (2.8)$$

Легко вычислить $\Gamma(1)$:

$$\Gamma(1) = \int_0^{\infty} e^{-x} dx = 1. \quad (2.9)$$

Далее, если n — целое, то

$$\Gamma(n+1) = n\Gamma(n) = n(n-1)\Gamma(n-1) = \dots = n(n-1)\dots 2 \cdot 1 \cdot \Gamma(1) = n! \quad (2.10)$$

Итак, для целых n гамма-функция однозначно связана с факториалом $\Gamma(n+1) = n!$.

Значения Гамма-функции при полуцелых s находим с использованием формулы (2.5):

$$\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \int_0^{\infty} e^{-t} \frac{dt}{\sqrt{t}} = 2 \int_0^{\infty} e^{-z^2} dz = 2 I_0(1) = \sqrt{\pi}. \quad (2.11)$$

Чтобы вычислить $\Gamma(3/2)$, $\Gamma(5/2)$, и т. д., можно воспользоваться свойством (2.8):

$$\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{1}{2} \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \frac{\sqrt{\pi}}{2}; \quad \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) = \frac{3}{2} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{3\sqrt{\pi}}{4} \dots \quad (2.12)$$

Наконец, для вычисления исходного интеграла $I_s(\alpha)$ производим замену $z = \alpha x^2$, и получаем

$$I_s(\alpha) = \int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} x^s dx = \frac{1}{2\sqrt{\alpha^{s+1}}} \int_0^{\infty} e^{-z} z^{(s-1)/2} dz = \frac{1}{2\sqrt{\alpha^{s+1}}} \Gamma\left(\frac{s+1}{2}\right). \quad (2.13)$$

2.1.3 Метод Лапласа*

С использованием Гауссова интеграла можно развить т. н. *метод Лапласа* или *метод перевала* для приближённого вычисления интегралов вида

$$I = \int_a^b e^{\lambda \varphi(x)} dx. \quad (2.14)$$

Здесь $\lambda \gg 1$ а функция $\varphi(x)$ имеет единственный максимум в точке x_0 , принадлежащей интервалу (a, b) . Кроме того, предполагается, что пределы интегрирования a и b достаточно удалены от точки x_0 (смысл словосочетания “достаточно удалены” будет указан в дальнейшем).

Разложим функцию $\varphi(x)$ в ряд Тейлора в окрестности точки x_0 с точностью до членов второго порядка по $(x - x_0)$:

$$\varphi(x) \approx \varphi(x_0) + \frac{\varphi''(x_0)}{2} (x - x_0)^2 = \varphi(x_0) - \frac{|\varphi''(x_0)|}{2} (x - x_0)^2. \quad (2.15)$$

Мы учли, что x_0 — точка максимума функции $\varphi(x)$, поэтому $\varphi'(x_0) = 0$ и $\varphi''(x_0) < 0$. Теперь можно конкретизировать требования к удалённости пределов интегрирования от x_0 . Во-первых, точки a и b должны быть удалены от x_0 настолько, чтобы область, в которой

справедливо разложение (2.15), лежала внутри интервала (a, b) . Во-вторых, будем считать, что на границах интервала (a, b) второе слагаемое в разложении (2.15), умноженное на λ , достаточно велико по модулю, то есть

$$\lambda|\varphi''(x_0)|(a - x_0)^2 \gg 1; \quad \lambda|\varphi''(x_0)|(b - x_0)^2 \gg 1. \quad (2.16)$$

С учётом сделанных выше предположений, можно подставить разложение (2.15) в (2.14) и заменить пределы интегрирования на бесконечные, так как интеграл набирается в основном вблизи $x = x_0$. Это и позволит нам получить приближённое значение интеграла:

$$I \approx e^{\lambda\varphi(x_0)} \int \exp\left(-\frac{\lambda|\varphi''(x_0)|}{2}(x - x_0)^2\right) dx = \sqrt{\frac{2\pi}{\lambda|\varphi''(x_0)|}} e^{\lambda\varphi(x_0)}. \quad (2.17)$$

2.1.4 Формула Стирлинга*

В качестве примера применения метода перевала, получим значение Гамма-функции при больших $s \gg 1$, для чего запишем выражение для $\Gamma(s + 1)$ и выполним под интегралом замену $x = sy$:

$$\Gamma(s + 1) = \int_0^\infty x^s e^{-x} dx = s \cdot s^s \int_0^\infty y^s e^{-sy} dy = s \cdot s^s \int_0^\infty e^{s(\ln y - y)} dy. \quad (2.18)$$

Показатель экспоненты $s(\ln y - y)$ имеет единственный максимум при $y = 1$, поэтому к указанному интегралу можно применить метод Лапласа:

$$\Gamma(s + 1) \approx ss^s \sqrt{\frac{2\pi}{s}} \left| \frac{d^2}{dy^2} (\ln y - y) \right|^{-1/2} \Big|_{y=1} e^{-s} = \sqrt{2\pi s} \left(\frac{s}{e} \right)^s. \quad (2.19)$$

Эту формула известна как *формула Стирлинга*. Её часто записывают в ином виде:

$$\ln \Gamma(s + 1) \approx \frac{1}{2} \ln(2\pi s) + (s - 1) \ln s. \quad (2.20)$$

2.2 Распределение Максвелла

2.2.1 Распределение по вектору скорости

Состояние частицы идеального газа характеризуется тремя координатами (x, y, z) и тремя проекциями скорости (v_x, v_y, v_z) (или тремя координатами и тремя проекциями импульса (p_x, p_y, p_z)). Будем считать, что идеальный газ находится в сосуде объёма V , а внешних полей в сосуде нет. Если частица нерелятивистская, то её энергия равна $\varepsilon(\mathbf{v}, \mathbf{r}) = mv^2/2$, поэтому функция распределения частицы имеет вид:

$$w(\mathbf{v}, \mathbf{r}) = \begin{cases} A_1 e^{-\beta mv^2/2}, & \text{частица находится в сосуде;} \\ 0, & \text{иначе,} \end{cases} \quad (2.21)$$

где A_1 — нормировочная постоянная. Функция распределения представляется в виде произведения функции только от координат и только от скоростей, поэтому распределение только по скоростям имеет вид

$$w_{\mathbf{v}}(\mathbf{v}) = A_{\mathbf{v}} e^{-\beta mv^2/2}, \quad (2.22)$$

где $A_{\mathbf{v}}$ — новая нормировочная постоянная. Распределение (2.22) называется распределением по вектору скорости.

Ещё раз заострим внимание на смысле распределения по вектору скорости. Вектор скорости может быть представлен в виде $\mathbf{v} = v_x \mathbf{e}_x + v_y \mathbf{e}_y + v_z \mathbf{e}_z$, где v_x, v_y, v_z — проекции скорости на координатные оси, $\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z$ — координатные орты (рис. 2.1). Выделим вблизи конца вектора \mathbf{v} небольшой прямоугольный параллелепипед со сторонами dv_x, dv_y, dv_z , параллельными координатным осям. Объём прямоугольного параллелепипеда обозначим через $d^3v = dv_x dv_y dv_z$. Поскольку $w_{\mathbf{v}}(\mathbf{v})$ — это плотность распределения вероятности, то величина $dw_{\mathbf{v}} = w_{\mathbf{v}}(\mathbf{v}) d^3v$ — это **вероятность того, что конец вектора скорости отдельной частицы попадает в указанный прямоугольный параллелепипед**.

Как видно из формулы (2.22), плотность распределения по вектору скорости максимальна при $\mathbf{v} = 0$, то есть наиболее вероятное значение вектора скорости равно нулевому вектору. Как мы увидим ниже, это вовсе не означает, что наиболее вероятный модуль скорости также равен нулю. На рис. 2.1 плотность распределения по вектору скорости изображена при помощи серых точек. В тех местах, где плотность распределения больше, точки расположены более плотно.

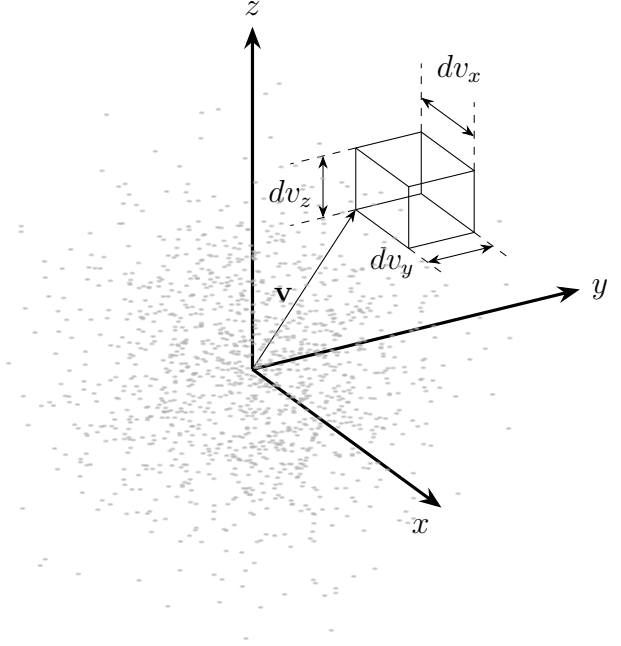


Рис. 2.1: К распределению по вектору скорости.

2.2.2 Распределение по проекции скорости

Функция $w_{\mathbf{v}}(\mathbf{v})$ — это совместная плотность вероятности трёх случайных величин — проекций скорости v_x, v_y, v_z . Поскольку $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$, то и функция распределения по вектору скорости может быть представлена в виде

$$w_{\mathbf{v}}(\mathbf{v}) = A_{\mathbf{v}} \exp\left(-\beta \frac{mv^2}{2}\right) = A_{\mathbf{v}} \exp\left(-\beta \frac{mv_x^2}{2}\right) \exp\left(-\beta \frac{mv_y^2}{2}\right) \exp\left(-\beta \frac{mv_z^2}{2}\right). \quad (2.23)$$

Опять мы получили функцию распределения в виде произведения трёх функций только от v_x , только от v_y , и только от v_z , поэтому индивидуальная функция распределения только по одной из проекций, например по v_x , равна

$$w_{v_x}(v_x) = A_{v_x} \exp\left(-\beta \frac{mv_x^2}{2}\right), \quad (2.24)$$

где A_{v_x} — нормировочная постоянная для распределения по проекции v_x . Распределение вида (2.24) называется *распределением по проекции скорости*. В силу симметрии всех трёх направлений понятно, что нормировочные постоянные $A_{v_x}, A_{v_y}, A_{v_z}$ равны друг другу, а в силу того, что $w_{\mathbf{v}}(\mathbf{v}) = w_{v_x}(v_x) w_{v_y}(v_y) w_{v_z}(v_z)$, ясно также, что

$$A_{v_x} = A_{v_y} = A_{v_z} = \sqrt[3]{A_{\mathbf{v}}}. \quad (2.25)$$

Распределение по любой из проекций нормировано на единицу:

$$\int_{-\infty}^{\infty} A_{v_x} \exp\left(-\beta \frac{mv_x^2}{2}\right) dv_x = 1, \quad (2.26)$$

откуда находим, с использованием (2.5), значение нормировочной постоянной:

$$A_{v_x} = \left(\int_{-\infty}^{\infty} \exp \left(-\beta \frac{mv_x^2}{2} \right) dv_x \right)^{-1} = \left(\sqrt{\frac{2\pi}{\beta m}} \right)^{-1} = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2}. \quad (2.27)$$

Запишем окончательные формулы для распределений по проекции и по вектору скорости:

$$w_{v_x}(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \exp \left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T} \right); \quad (2.28)$$

$$w_{\mathbf{v}}(\mathbf{v}) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{m\mathbf{v}^2}{2k_B T} \right). \quad (2.29)$$

2.2.3 Распределение по модулю скорости и по углам

Задать вектор скорости отдельной частицы можно не только с помощью трёх проекций на оси прямоугольной декартовой системы координат, но и с помощью сферических координат в пространстве скоростей: модуля скорости \mathbf{v} , азимутального угла θ и полярного угла φ (рис. 2.2). Напомним, что переход от декартовых к сферическим координатам осуществляется по формулам

$$v_x = v \sin \theta \cos \varphi, \quad (2.30a)$$

$$v_y = v \sin \theta \sin \varphi, \quad (2.30б)$$

$$v_z = v \cos \theta. \quad (2.30в)$$

Элемент объёма в сферических координатах:

$$d^3v = v^2 \sin \theta dv d\theta d\varphi. \quad (2.31)$$

В соответствии с разд. 1.1.5, распределение по модулю скорости и углам задаётся формулой

$$w_{v,\theta,\varphi}(v, \theta, \varphi) = w_{v_x} w_{v_y} w_{v_z} \left| \frac{\partial(v_x, v_y, v_z)}{\partial(v, \theta, \varphi)} \right| = A_{\mathbf{v}} e^{-\beta mv^2/2} v^2 \sin \theta. \quad (2.32)$$

Вычислим индивидуальную функцию распределения только по модулю скорости:

$$w_v(v) = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta w_{v,\theta,\varphi}. \quad (2.33)$$

Интегрирование по углам даёт множитель 4π , и мы получаем

$$w_v(v) = 4\pi A_{\mathbf{v}} e^{-\beta mv^2/2} v^2. \quad (2.34)$$

Это выражение называется *распределением по модулю скорости*. С учётом значения нормировочной постоянной:

$$w_v(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{mv^2}{2k_B T} \right) v^2. \quad (2.35)$$

Все указанные выше распределения (распределение по вектору, по проекциям и по модулю скорости) носят название “*распределений Максвелла*”. Распределения по проекции для разных температур показаны на рис. 2.3а, а распределения по модулю скорости для разных температур показаны на рис. 2.3б.

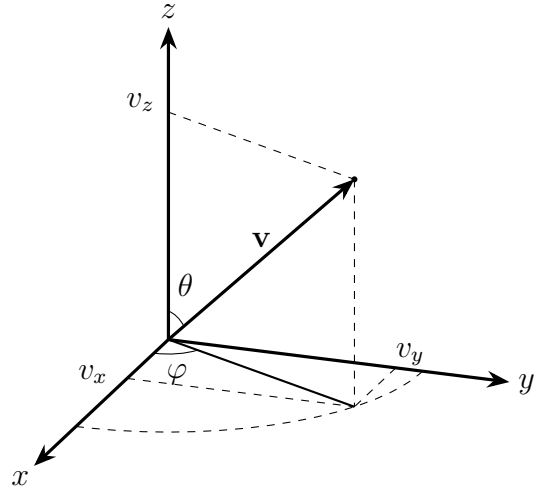


Рис. 2.2: Полярные координаты.

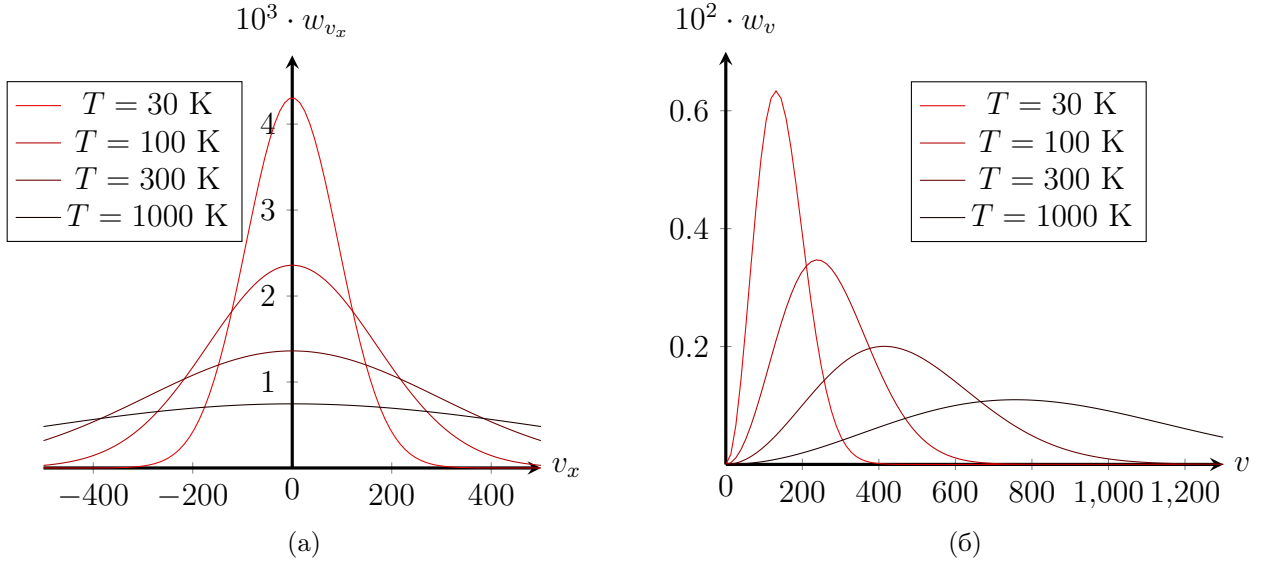


Рис. 2.3: Распределение Максвелла по проекции скорости (а) и по модулю скорости (б) для разных значений температуры и массы газа $m = 29$ а.е.м. При более высоких температурах колокол становится более широким, но значение в максимуме уменьшается, так как площадь под кривой должна остаться равной 1.

2.2.4 Наиболее вероятная скорость и средние скорости

Наиболее вероятное значение модуля скорости можно определить, находя максимум плотности вероятности:

$$\frac{\partial}{\partial v} \left(e^{-\beta m v^2 / 2} v^2 \right) = e^{-\beta m v^2 / 2} (2v - \beta m v^3) = 0, \quad (2.36)$$

откуда¹⁴

$$v_{mp} = \sqrt{\frac{2}{\beta m}} = \sqrt{\frac{2 k_B T}{m}}. \quad (2.37)$$

Вычислим среднее от v^n по распределению Максвелла, которое понадобится в дальнейшем. Имеем (с использованием формулы (2.13))

$$\langle v^n \rangle = \frac{\int_0^\infty e^{-\beta m v^2 / 2} v^{2+n} dv}{\int_0^\infty e^{-\beta m v^2 / 2} v^2 dv} = \frac{\frac{1}{2} \left(\frac{2}{\beta m} \right)^{\frac{n+3}{2}} \Gamma\left(\frac{n+3}{2}\right)}{\frac{1}{2} \left(\frac{2}{\beta m} \right)^{3/2} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right)} = \left(\frac{2}{\beta m} \right)^{n/2} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \Gamma\left(\frac{n+3}{2}\right). \quad (2.38)$$

В частности,

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8}{\pi \beta m}} \Gamma(2) = \sqrt{\frac{8}{\pi \beta m}} = \sqrt{\frac{8 k_B T}{\pi m}}; \quad (2.39)$$

$$\langle v^2 \rangle = \frac{4}{\sqrt{\pi} \beta m} \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) = \frac{4}{\sqrt{\pi} \beta m} \frac{3\sqrt{\pi}}{4} = \frac{3 k_B T}{m}. \quad (2.40)$$

Среднеквадратичной скоростью называют корень из среднего квадрата скорости¹⁵:

$$v_{rms} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3 k_B T}{m}}. \quad (2.41)$$

¹⁴Индекс mp — от англ. most probable.

¹⁵Индекс rms — от англ. root mean square.

Из формулы для $\langle v^2 \rangle$ непосредственно следует формула для среднего значения кинетической энергии

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{m}{2} \langle v^2 \rangle = \frac{3 k_B T}{2}. \quad (2.42)$$

2.2.5 Распределение по импульсу и по энергии

Зная распределение по вектору скорости, мы можем легко вычислить распределение по вектору импульса. Пусть $d^3 w_p$ — вероятность того, что импульс отдельной частицы попадает в интервал $d^3 p = dp_x dp_y dp_z$. Так как импульс и скорость связаны формулами $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$, то указанная вероятность равна вероятности того, что скорость частицы попадает в интервал $d^3 v = dv_x dv_y dv_z = (dp_x/m)(dp_y/m)(dp_z/m) = d^3 p/m^3$:

$$d^3 w_p = A_{\mathbf{v}} e^{-\beta m v^2/2} d^3 v = \frac{A_{\mathbf{v}}}{m^3} e^{-\beta p^2/(2m)} d^3 p = \frac{1}{(2\pi m k_B T)^{3/2}} \exp\left(-\frac{p^2}{2m k_B T}\right) d^3 p. \quad (2.43)$$

Распределение по модулю импульса dw_p можно получить так же, как мы получили распределение по модулю скорости, переходя к сферическим координатам в импульсном пространстве и интегрируя по углам:

$$dw_p = \frac{4\pi w_0}{m^3} e^{-\beta p^2/(2m)} d^3 p = \frac{4\pi}{(2\pi m k_B T)^{3/2}} \exp\left(-\frac{p^2}{2m k_B T}\right) p^2 dp. \quad (2.44)$$

Распределение по энергии также можно получить из распределения по модулю скорости. Вероятность dw_ε того, что энергия частицы лежит в интервале $(\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon)$, равна вероятности того, что её скорость лежит в интервале $(v, v + dv)$, где $v = \sqrt{2\varepsilon/m}$ и $dv = (\partial v/\partial \varepsilon)d\varepsilon = d\varepsilon/\sqrt{2m\varepsilon}$. Итак,

$$dw_\varepsilon = 4\pi w_0 e^{-\beta m v^2/2} v^2 dv = 4\pi w_0 e^{-\beta \varepsilon} \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m^3}} d\varepsilon = 2\pi \sqrt{\frac{\varepsilon}{(\pi k_B T)^3}} e^{-\varepsilon/(k_B T)} d\varepsilon. \quad (2.45)$$

2.2.6 Распределение по относительным скоростям*

Рассмотрим теперь газ, состоящий из двух сортов частиц массами m и m' . Выделим одну частицу первого сорта и обозначим её скорость \mathbf{v} , и одну частицу второго сорта со скоростью \mathbf{v}' . Относительная скорость двух частиц равна $\mathbf{v}_r = \mathbf{v} - \mathbf{v}'$. Найдём распределение по относительным скоростям, то есть вероятность того, что относительная скорость произвольной частицы первого сорта и частицы второго сорта попадает в интервал $d^3 v_r$, а также распределение по скоростям центра масс пары частиц, то есть вероятность того, что скорость центра масс двух частиц попадает в интервал $d^3 v_c$.

Поскольку скорости двух частиц не зависят друг от друга, вероятность найти первую частицу в интервале скоростей $d^3 v$, а вторую частицу в интервале $d^3 v'$ даётся произведением максвелловских распределений для каждой из частиц в отдельности:

$$d^6 w_{v,v'} = \left(\frac{\sqrt{mm'}}{2\pi k_B T}\right)^3 \exp\left(-\frac{mv^2 + m'v'^2}{2k_B T}\right) d^3 v d^3 v'. \quad (2.46)$$

Введём следующие величины: $M = m + m'$ — суммарная масса частиц, $\mu = mm'/(m + m')$ — приведённая масса двух частиц, $\mathbf{v}_c = (m\mathbf{v} + m'\mathbf{v}')/(m + m')$ — скорость центра масс. Согласно теореме Кёнига, кинетическую энергию двух частиц можно представить в виде

$$\frac{mv^2}{2} + \frac{m'v'^2}{2} = \frac{Mv_c^2}{2} + \frac{\mu v_r^2}{2}. \quad (2.47)$$

Далее, элемент объёма в пространстве скоростей при переходе от переменных $(\mathbf{v}, \mathbf{v}')$ к $(\mathbf{v}_c, \mathbf{v}_r)$ преобразуется согласно соотношению

$$d^3v d^3v' = |\det J| d^3v_c d^3v_r, \quad (2.48)$$

где J — матрица Якоби перехода от старых переменных к новым. Покажем, что её определитель равен единице. В самом деле, матрица J — это матрица 6×6 , которую можно представить в виде блочной матрицы из четырёх блоков 3×3 :

$$J = \begin{pmatrix} \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial \mathbf{v}_r} & \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial \mathbf{v}_c} \\ \frac{\partial \mathbf{v}'}{\partial \mathbf{v}_r} & \frac{\partial \mathbf{v}'}{\partial \mathbf{v}_c} \end{pmatrix} \quad (2.49)$$

Выражая обратно \mathbf{v} и \mathbf{v}' через \mathbf{v}_r и \mathbf{v}_c по формулам

$$\mathbf{v} = \mathbf{v}_c + \frac{\mu}{m} \mathbf{v}_r; \quad \mathbf{v}' = \mathbf{v}_c - \frac{\mu}{m'} \mathbf{v}_r, \quad (2.50)$$

находим

$$J = \begin{pmatrix} \frac{\mu}{m} I_3 & I_3 \\ -\frac{\mu}{m'} I_3 & I_3 \end{pmatrix}, \quad (2.51)$$

где I_3 — единичная матрица 3×3 . Определитель этой матрицы легко находится:

$$\det J = \frac{1}{(mm')^3} \begin{vmatrix} \mu I_3 & m I_3 \\ -\mu I_3 & m' I_3 \end{vmatrix} = \frac{1}{(mm')^3} \begin{vmatrix} \mu I_3 & m I_3 \\ 0 & (m+m') I_3 \end{vmatrix} = \left(\frac{\mu(m+m')}{mm'} \right)^3 = 1. \quad (2.52)$$

Итак, можно переписать формулу (2.46) в виде:

$$d^6w_{v,v'} = \left(\frac{\sqrt{mm'}}{2\pi k_B T} \right)^3 \exp \left(-\frac{M v_c^2}{2k_B T} - \frac{\mu v_r^2}{2k_B T} \right) d^3v_c d^3v_r. \quad (2.53)$$

Чтобы найти распределение только по относительной скорости (скорость центра масс частиц может быть любой), проинтегрируем полученное выражение по всем возможным v_c , сразу переходя к интегралу по модулю скорости:

$$\begin{aligned} d^3w_{v_r} &= \left(\frac{\sqrt{mm'}}{2\pi k_B T} \right)^3 \exp \left(-\frac{\mu v_r^2}{2k_B T} \right) d^3v_r \int_0^\infty \exp \left(-\frac{M v_c^2}{2k_B T} \right) 4\pi v_c^2 dv_c = \\ &= \left(\frac{\sqrt{mm'}}{2\pi k_B T} \right)^3 \exp \left(-\frac{\mu v_r^2}{2k_B T} \right) d^3v_r \left(\frac{2\pi k_B T}{M} \right)^{3/2} = \\ &= \left(\frac{\mu}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{\mu v_r^2}{2k_B T} \right) d^3v_r. \end{aligned} \quad (2.54)$$

Как мы видим, плотность распределения по относительной скорости совпадает с формулой обычного распределения Максвелла для отдельной частицы (2.29) с точностью до замены $m \rightarrow \mu$, $\mathbf{v} \rightarrow \mathbf{v}_r$. Средний модуль относительной скорости будет равен

$$\langle v_r \rangle = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}}. \quad (2.55)$$

В частности, если две частицы одного и того же сорта, то $\mu = m/2$, поэтому $\langle v_r \rangle = \sqrt{2} \langle v \rangle$, где $\langle v \rangle$ — средний модуль скорости одной частицы.

Аналогично можно было бы найти и распределение по скорости центра масс (при любой относительной скорости):

$$\begin{aligned} d^3 w_{v_c} &= \left(\frac{\sqrt{mm'}}{2\pi k_B T} \right)^3 \exp \left(-\frac{M v_c^2}{2k_B T} \right) d^3 v_c \int_0^\infty \exp \left(-\frac{\mu v_r^2}{2k_B T} \right) 4\pi v_r^2 dv_r = \\ &= \left(\frac{mm'}{2\pi k_B T} \right)^3 \exp \left(-\frac{M v_c^2}{2k_B T} \right) d^3 v_c \left(\frac{2\pi k_B T}{\mu} \right)^{3/2} = \\ &= \left(\frac{M}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{M v_c^2}{2k_B T} \right) d^3 v_c. \end{aligned} \quad (2.56)$$

Плотность распределения снова аналогична формуле распределения Максвелла для одной частицы (2.29) с заменой $m \rightarrow M$, $\mathbf{v} \rightarrow \mathbf{v}_c$. Средний модуль скорости центра масс будет равен

$$\langle v_c \rangle = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi M}}. \quad (2.57)$$

В частности, для двух частиц одного сорта $M = 2m$, поэтому $\langle v_c \rangle = \langle v \rangle / \sqrt{2}$, где $\langle v \rangle$ — средний модуль скорости одной частицы.

2.3 Плотность потока частиц. Число соударений со стенкой

2.3.1 Определение плотности потока

Отвлечёмся на время от распределения Максвелла. Пусть все частицы газа движутся с одной и той же скоростью \mathbf{v} , однородно распределены в пространстве, а число таких частиц в единице объёма равно n . Выделим единичную площадку dS , перпендикулярную вектору скорости \mathbf{v} . За время dt через неё пройдут все частицы, находившиеся от площадки не дальше, чем на расстоянии $dl = vdt$, а потому число частиц, прошедших через площадку за время dt (рис. 2.4а), равно числу частиц в объёме $dV = dS \cdot dl$:

$$dN = n dV = n dS dl = nv dS dt. \quad (2.58)$$

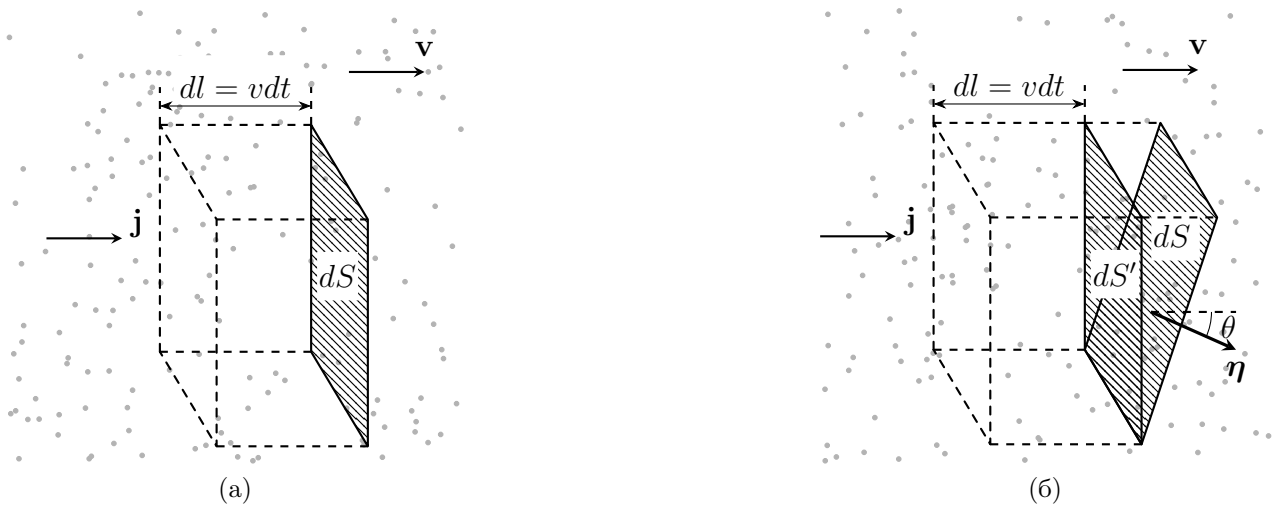


Рис. 2.4: К определению числа столкновений с единичной площадкой. (а) Площадка нормальна к падающему потоку; (б) Площадка наклонена к потоку.

Введём векторную величину — *плотность потока частиц* $\mathbf{j} = n \cdot \mathbf{v}$. Вектор \mathbf{j} сонаправлен с вектором скорости частиц, и численно равен числу частиц, пересекающих в единицу времени единичную площадку, перпендикулярную направлению скорости. С помощью вектора \mathbf{j} можно переписать выражение для dN в виде

$$dN = j dS dt. \quad (2.59)$$

Если поток частиц падает на площадку не нормально, а под некоторым углом θ к нормали $\boldsymbol{\eta}$ (рис. 2.46), то площадку dS за время dt пересечёт столько же частиц, сколько пересекает нормальную к потоку площадку $dS' = dS \cos \theta$ за то же время dt , поэтому

$$dN = n v_0 \cos \theta dS dt = j_\eta dS dt, \quad (2.60)$$

где $j_\eta = \mathbf{j} \cdot \boldsymbol{\eta} = j \cos \theta$ — проекция плотности потока на нормаль к площадке dS .

2.3.2 Среднее число соударений

Пусть теперь все частицы газа не имеют одну и ту же скорость, но распределены с каким-то изотропным, то есть зависящим только от модуля скорости, распределением вида

$$d^3w = w(v) d^3v. \quad (2.61)$$

Это может быть как распределение Максвелла, так и любое другое изотропное распределение. Будем считать, что распределение частиц по пространству по-прежнему однородно (то есть плотность числа частиц n не зависит от \mathbf{r}). В единичном объёме число частиц, обладающих скоростями в интервале $d^3v = dv_x dv_y dv_z$, в среднем равно

$$dn = n w(v) d^3v, \quad (2.62)$$

n — плотность числа всех частиц. Плотность потока частиц со скоростями в интервале d^3v равна

$$d\mathbf{j} = \mathbf{v} dn = \mathbf{v} n w(v) d^3v. \quad (2.63)$$

Часто оказывается важным знать число соударений частиц с площадкой dS на поверхности стенок сосуда за время dt . Его можно вычислить как интеграл от $dS dt \cdot dj_n$ по всем возможным направлениям скорости. При этом нужно учитывать только те направления скорости, у которых нормальная компонента к площадке больше нуля (частицы, у которых нормальная компонента скорости к площадке меньше нуля, с ней не столкнутся, а будут, наоборот, от неё улетать):

$$dN = dS dt \int_{v_n > 0} dj_n. \quad (2.64)$$

(здесь v_n — нормальная к площадке компонента скорости). Пусть, для определённости, площадка перпендикулярна оси z , тогда нам нужно учесть только частицы, проекция скорости которых на ось z положительна:

$$dN = dS dt \int_{v_z > 0} dj_z = dS dt n \int_{v_z > 0} v_z w(v) d^3v. \quad (2.65)$$

Для вычисления интеграла перейдём к сферическим координатам по формулам (2.30). Поскольку $v_z > 0$, то интегрирование по $d\theta$ происходит от 0 до $\pi/2$. Итак,

$$dN = dS dt n \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi/2} \sin \theta \cos \theta d\theta \int_0^\infty v^3 w(v) dv. \quad (2.66)$$

Интеграл по $d\varphi$ равен 2π , а интеграл по $d\theta$ равен $1/2$, поэтому получаем

$$dN = \frac{dS dt}{4} n \int_0^\infty v \cdot w(v) 4\pi v^2 dv. \quad (2.67)$$

Входящий сюда интеграл равен просто среднему модулю скорости. Окончательно получаем число частиц, сталкивающихся с площадкой:

$$dN = \frac{1}{4} n \langle v \rangle dS dt. \quad (2.68)$$

Отсюда следует, что число частиц, сталкивающихся с единичной площадкой в единицу времени равно

$$\nu = \frac{dN}{dS dt} = \frac{1}{4} n \langle v \rangle. \quad (2.69)$$

Ещё раз подчеркнём, что полученный вывод справедлив не только для распределения Максвелла, но и вообще для любого изотропного распределения по скоростям. Для распределения Максвелла с помощью формулы (2.39) получаем

$$\nu = \frac{1}{4} n \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} = n \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}}. \quad (2.70)$$

2.3.3 Давление идеального газа

Под *давлением* газа мы будем понимать силу, с которой он действует на единичную площадку на стенке сосуда, в который заключен газ. Рассчитаем давление идеального газа, предполагая соударения молекул со стенкой абсолютно упругими. Снова будем считать, что газ обладает некоторым изотропным распределением по скоростям $w(v)$.

Рассмотрим небольшой объём вблизи стенки. Выделим на стенке небольшую площадку dS , нормаль к которой направлена противоположно оси z . Число частиц dn в единичном объёме, обладающих скоростями в интервале d^3v задаётся формулой (2.62). Импульс каждой из этих частиц равен приблизительно $\mathbf{p} = m \cdot \mathbf{v}$. При абсолютно упругом столкновении со стенкой изменяется только нормальная к стенке компонента импульса частицы:

$$\Delta p_z = -mv_z - mv_z = -2mv_z. \quad (2.71)$$

Импульс стенки за счёт соударения изменяется на противоположную величину. За время dt о маленькую площадку dS ударится $dN = v_z dn dS dt$ частиц, поэтому полное изменение z -компоненты импульса стенки будет равно

$$\Delta P_z = 2mv_z dN = 2m dn v_z^2 dS dt. \quad (2.72)$$

Сила, с которой молекулы газа из интервала скоростей d^3v действуют на стенку, равна

$$dF = \frac{\Delta P_z}{dt} = 2m dn v_z^2 dS. \quad (2.73)$$

Суммарная сила, с которой все молекулы газа действуют на стенку, разделённая на пло-

щадку dS — это и есть давление:

$$\begin{aligned}
 P &= \int_{v_z > 0} \frac{dF}{dS} = \int_{v_z > 0} 2m \, dn \, v_z^2 = 2m \int_{v_z > 0} v_z^2 n w(v) \, d^3v = \\
 &= 2m n \int_0^{2\pi} d\varphi \underbrace{\int_0^{\pi/2} \sin \theta \cos^2 \theta \, d\theta}_{1/3} \int_0^\infty dv w(v) v^4 = \\
 &= \frac{mn}{3} \int_0^\infty v^2 \left(4\pi v^2 w(v) \right) dv = \frac{mn}{3} \langle v^2 \rangle. \quad (2.74)
 \end{aligned}$$

Если газ обладает Максвелловским распределением по скоростям, то $\langle v^2 \rangle = 3k_B T/m$, и для него получим $P = nk_B T$ — известная со школы формула давления идеального газа.

2.3.4 Истечение газа через малое отверстие

Пусть в некотором сосуде, окруженном вакуумом, температура стенок которого поддерживается постоянной и равной T , проделано малое отверстие¹⁶ площадью S . Найдём, как зависит от времени давление в сосуде.

Число частиц, покидающих сосуд в единицу времени, равно

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{1}{4} n \langle v \rangle S. \quad (2.75)$$

Умножив обе части на $k_B T/V$ (V — объём сосуда), получим

$$\frac{dP}{dt} = -\frac{1}{4} \langle v \rangle \frac{S}{V} P. \quad (2.76)$$

Решая это уравнение с начальным условием $P(0) = P_0$ (P_0 — начальное давление), найдём, что давление будем спадать по экспоненте:

$$P(t) = P_0 \exp \left(-\frac{1}{4} \langle v \rangle \frac{S}{V} t \right), \quad (2.77)$$

причём на малых временах давление спадает линейно:

$$P(t) \approx P_0 \left(1 - \frac{1}{4} \langle v \rangle \frac{S}{V} t \right), \quad t \ll \frac{4V}{S \langle v \rangle}. \quad (2.78)$$

Если температура стенок не поддерживается постоянной, но сосуд теплоизолирован, то, как мы увидим в дальнейшем, средняя энергия покидающих сосуд частиц будет больше, чем средняя энергия частиц в объёме, так что температура со временем будет падать. В таком случае $\langle v \rangle$ зависит от времени, и формула (2.77) несправедлива.

¹⁶Характерный поперечный и продольный размеры отверстия должны быть много меньше средней длины свободного пробега. Малый поперечный размер отверстия гарантирует, что частицы через него вылетают достаточно редко, и в каждый момент времени можно считать, что газ в сосуде находится в равновесии. Малый продольный размер отверстия гарантирует, что частица, влетевшая в отверстие с одного конца гарантированно вылетит с другого конца отверстия, а не столкнётся со стенкой отверстия и вернётся обратно в сосуд. Подробнее про длину свободного пробега речь пойдёт на семинаре ??.

2.4 Задачи с семинара

2.4.1 Скорость частиц в атмосфере Земли

Задача. Оценить долю частиц в молекулярном водороде H_2 , имеющих скорость выше первой космической при комнатной температуре.

Доля частиц со скоростью выше первой космической:

$$P(v > v_{1c}) = \frac{\int_{v_{1c}}^{\infty} w(v) 4\pi v^2 dv}{\int_0^{\infty} w(v) 4\pi v^2 dv} = \frac{\int_{v_{1c}}^{\infty} e^{-\beta m v^2/2} v^2 dv}{\int_0^{\infty} e^{-\beta m v^2/2} v^2 dv}. \quad (2.79)$$

Вводя новую переменную $z = \beta m v^2/2$ в обоих интегралах, получим

$$P(v > v_{1c}) = \frac{\int_{z_{1c}}^{\infty} e^{-z} \sqrt{z} dz}{\int_0^{\infty} e^{-z} \sqrt{z} dz}, \quad (2.80)$$

где $z_{1c} = \beta m v_{1c}^2/2$.

Верхний интеграл нельзя вычислить точно, но можно оценить. В самом деле, первая космическая скорость равна

$$v_{1c} = \sqrt{G \frac{M}{R}} \approx 7,9 \cdot 10^3 \text{ м/с}. \quad (2.81)$$

Для водорода $m = 2$ а. е. м. $\approx 3,3 \cdot 10^{-27}$ кг, а его характерная тепловая скорость существенно меньше первой космической:

$$v_T^{(H_2)} \sim \sqrt{\frac{k_B T}{m}} \approx 1100 \text{ м/с} \quad (2.82)$$

Отсюда следует, что безразмерный параметр z_{1c} , стоящий в нижнем пределе интеграла, по порядку много больше единицы

$$z_{1c} = \frac{1}{2} \left(\frac{v_{1c}}{v_T} \right)^2 = 25,8 \gg 1. \quad (2.83)$$

Произведём интегрирование по частям в числителе правой части (2.80):

$$\int_{z_{1c}}^{\infty} e^{-z} \sqrt{z} dz = -e^{-z} \sqrt{z} \Big|_{z_{1c}}^{\infty} + \int_{z_{1c}}^{\infty} e^{-z} \frac{dz}{2\sqrt{z}}. \quad (2.84)$$

Перенесём интеграл из правой части в левую и явно вычислим подстановку в правой части:

$$\int_{z_{1c}}^{\infty} e^{-z} \left(\sqrt{z} - \frac{1}{2\sqrt{z}} \right) dz = e^{-z_{1c}} \sqrt{z_{1c}}. \quad (2.85)$$

Интегрирование происходит по области $z \geq z_{1c} \gg 1$, в которой $\sqrt{z} \gg 1/(2\sqrt{z})$, поэтому подынтегральную функцию можно заменить просто на $e^{-z} \sqrt{z}$:

$$\int_{z_{1c}}^{\infty} e^{-z} \sqrt{z} dz \approx e^{-z_{1c}} \sqrt{z_{1c}}. \quad (2.86)$$

Учтём ещё, что интеграл в знаменателе (2.80) равен $\Gamma(3/2) = \sqrt{\pi}/2$, то получаем окончательно

$$w(v > v_{1c}) \approx 2\sqrt{\frac{z_{1c}}{\pi}} e^{-z_{1c}} = \sqrt{\frac{2m}{k_B T}} v_{1c} \exp\left(-\frac{mv_{1c}^2}{2k_B T}\right). \quad (2.87)$$

Подставляя численные значения, находим

$$P(v > v_{1c}) \approx 2\sqrt{\frac{26}{\pi}} e^{-25.8} \approx 3.6 \cdot 10^{-11}. \quad (2.88)$$

2.4.2 Уравнение состояния ультрарелятивистского газа

Задача. *Получить уравнение состояния трёхмерного ультрарелятивистского газа.*

Уравнение состояния термодинамической системы — это уравнение, связывающее между собой объём, давление и температуру этой системы. Чтобы вывести это уравнение для ультрарелятивистского газа, найдём его давление.

В ультрарелятивистском газе кинетическая энергия частиц много больше энергии покоя, поэтому вместо точной формулы $\varepsilon(\mathbf{p}) = \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4}$ можно пользоваться приближённой формулой $\varepsilon(\mathbf{p}) = cp$ (c — скорость света). Далее, число частиц в единичном объёме, имеющих импульсы в интервале d^3p в среднем равно

$$dn = n A e^{-\beta cp} d^3p, \quad (2.89)$$

где A — нормировочная постоянная, n — концентрация частиц. z -компонента потока таких частиц равна

$$dj_z = v_z dn = c \frac{p_z}{p} dn. \quad (2.90)$$

Здесь мы воспользовались тем фактом, что для ультрарелятивистской частицы модуль скорости практически равен скорости света, а её направление совпадает с направлением вектора \mathbf{p} , поэтому $v_z \approx cp_z/p$.

Если частица с импульсом в интервале d^3p сталкивается со стенкой, нормаль к которой направлена вдоль оси z , то она передаёт ей импульс $2p_z$. За время $d\tau$ с малой площадкой dS , перпендикулярной оси z , столкнутся $dN = dj_z dS d\tau$ частиц с импульсом в интервале d^3p , так что суммарный переданный ими импульс будет равен $2p_z dN$. Переданному стенке импульсу соответствует сила $dF = 2p_z dN/d\tau$ и давление $dP = dF/dS = 2p_z dj_z$. Чтобы вычислить полное давление на стенку, нужно проинтегрировать dj_z по всем импульсам, у которых z -компонента положительна:

$$P = \int_{p_z > 0} 2p_z dj_z = 2nc \int_{p_z > 0} A \frac{p_z^2}{p} e^{-\beta cp} d^3p = 2nc \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi/2} \sin\theta \cos^2\theta d\theta \int_0^\infty A p^3 e^{-\beta cp} d^3p. \quad (2.91)$$

Интегрирование по углам даёт $2\pi/3$, поэтому

$$P = \frac{nc}{3} \int_0^\infty p A e^{-\beta cp} 4\pi p^2 dp = \frac{nc}{3} \langle p \rangle = \frac{n}{3} \langle \varepsilon \rangle. \quad (2.92)$$

Находим среднюю энергию ультрарелятивистского газа:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\int_0^\infty cp \cdot e^{-\beta cp} p^2 dp}{\int_0^\infty e^{-\beta cp} p^2 dp} = \frac{1}{\beta} \frac{\int_0^\infty z^3 e^{-z} dz}{\int_0^\infty z^2 e^{-z} dz} = k_B T \frac{\Gamma(4)}{\Gamma(3)} = 3 k_B T, \quad (2.93)$$

и получаем уравнение состояния

$$P = \frac{n}{3} \langle \varepsilon \rangle = n k_B T = \frac{N k_B T}{V}. \quad (2.94)$$

2.4.3 Смешивание газов

Задача. *Сосуд объёма $2V$ разделён непроницаемой перегородкой на две одинаковые по объёму части, в которых при одинаковых давлениях находятся два разных газа (водород и азот). В перегородке делают малое отверстие площадью S . Как будет меняться давление в обоих сосудах со временем, если температура газов в сосуде поддерживается постоянной и равной T ? Дать качественное объяснение явлению.*

Пусть $n_{1,2}$ и $h_{1,2}$ — плотности числа молекул азота и водорода соответственно. Индекс 1 относится к левой половине сосуда, а индекс 2 — к правой половине (рис. 2.5a). Пусть сначала в левой половине находился азот, а в правой водород. Тогда можно записать следующие начальные условия:

$$n_2(0) = h_1(0) = 0; \quad n_1(0) = h_2(0) = \frac{P_0}{k_B T} \equiv n_0, \quad (2.95)$$

где T — температура газов, P_0 — начальное давление в сосуде, n_0 — начальная плотность числа частиц каждого газа в своей половине (начальные плотности азота и водорода в своих половинах одинаковы). Если V — объём половины сосуда, а S — площадь проделанного отверстия, то в единицу времени плотность числа молекул азота в левой половине сосуда изменяется согласно

$$\frac{dn_1}{dt} = \frac{1}{4} \frac{S}{V} \langle v \rangle (n_2 - n_1), \quad (2.96)$$

где $\langle v \rangle$ — средний модуль скорости молекул азота. Для n_2 можно написать аналогичное уравнение:

$$\frac{dn_2}{dt} = \frac{1}{4} \frac{S}{V} \langle v \rangle (n_1 - n_2) = -\frac{dn_1}{dt}. \quad (2.97)$$

Складывая два предыдущих уравнения, получаем, что $d(n_1 + n_2)/dt = 0$, то есть $n_1 + n_2 = \text{const} = n_0$. Совершенно аналогично и для водорода: $h_1 + h_2 = \text{const} = n_0$.

Далее, введём разность $\Delta n = n_2 - n_1$. Вычитая (2.96) из (2.97), получаем

$$\frac{d\Delta n}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{S}{V} \langle v \rangle \Delta n. \quad (2.98)$$

Решая это уравнение с начальным условием $\Delta n(0) = -P_0/(k_B T)$, находим

$$\Delta n(t) = -\frac{P_0}{k_B T} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{S}{V} \langle v \rangle t\right). \quad (2.99)$$

Аналогичное выражение можем написать и для разности $\Delta h = h_2 - h_1$:

$$\Delta h(t) = \frac{P_0}{k_B T} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{S}{V} \langle u \rangle t\right), \quad (2.100)$$

где $\langle u \rangle$ — среднеквадратичная скорость молекул водорода. Складывая уравнения $n_1 + n_2 = n_0$ и $n_2 - n_1 = \Delta n$, получим

$$n_2(t) = \frac{n_0 + \Delta n}{2} = \frac{n_0}{2} \left(1 - \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{S}{V} \langle v \rangle t\right)\right), \quad (2.101)$$

а вычитая одно из другого, находим

$$n_1(t) = \frac{n_0 - \Delta n}{2} = \frac{n_0}{2} \left(1 + \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{S}{V} \langle v \rangle t\right)\right). \quad (2.102)$$

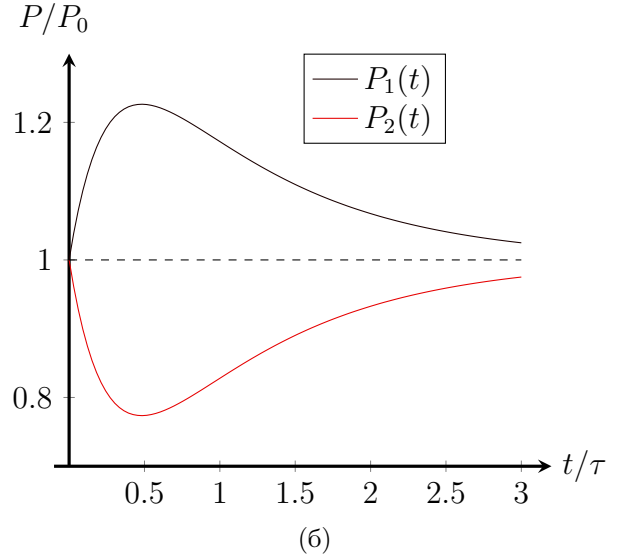
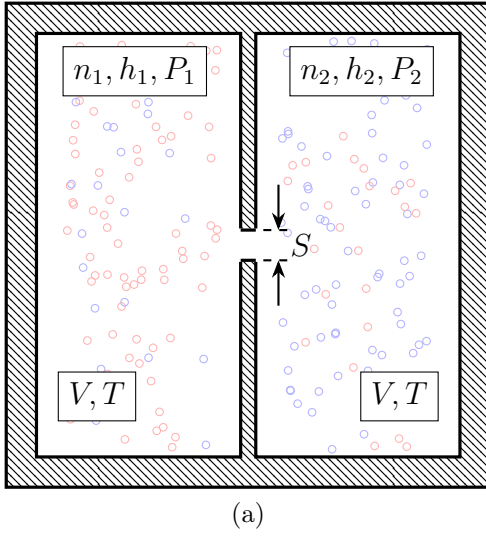


Рис. 2.5: К задаче 3. (а) Сосуд с перегородкой; (б) зависимость давлений в двух частях сосуда от температуры $\left(\tau = \frac{2V}{S\langle u \rangle}\right)$.

Аналогично можем написать для водорода:

$$h_2(t) = \frac{n_0 - \Delta h}{2} = \frac{n_0}{2} \left(1 + \exp \left(-\frac{1}{2} \frac{S}{V} \langle u \rangle t \right) \right); \quad (2.103)$$

$$h_1(t) = \frac{n_0 + \Delta h}{2} = \frac{n_0}{2} \left(1 - \exp \left(-\frac{1}{2} \frac{S}{V} \langle u \rangle t \right) \right), \quad (2.104)$$

Чтобы теперь вычислить давление в обеих частях сосуда, воспользуемся законом Дальтона:

$$P_1 = (n_1 + h_1)k_B T = P_0 + \frac{P_0}{2} \left(\exp \left(-\frac{1}{2} \frac{S}{V} \langle v \rangle t \right) - \exp \left(-\frac{1}{2} \frac{S}{V} \langle u \rangle t \right) \right); \quad (2.105)$$

$$P_2 = (n_2 + h_2)k_B T = P_0 + \frac{P_0}{2} \left(\exp \left(-\frac{1}{2} \frac{S}{V} \langle u \rangle t \right) - \exp \left(-\frac{1}{2} \frac{S}{V} \langle v \rangle t \right) \right); \quad (2.106)$$

График зависимостей $P_1(t)$ и $P_2(t)$ изображен на рис. 2.5б. Поскольку $\langle v \rangle < \langle u \rangle$ (среднеквадратичная скорость обратно пропорциональна корню из массы, а масса молекулы водорода меньше, чем у азота), то при $t > 0$ в первом сосуда давление больше, а во втором меньше начального. Это происходит потому, что в среднем более быстрые молекулы водорода быстрее освобождают свою половину сосуда и заполняют противоположную половину, а при фиксированной температуре давление зависит только от плотности числа частиц, но не от их сорта, и чем больше частиц, тем больше давление.

Интересно отметить, что максимум давления P_1 (и минимум давления P_2) отстоит от P_0 на величину, не зависящую от объёма сосуда и размеров отверстия. В самом деле, из

$$\frac{dP_1}{dt} = -\frac{1}{4} \frac{SP_0}{V} \left(\langle v \rangle \exp \left(-\frac{1}{2} \frac{S}{V} \langle v \rangle t \right) - \langle u \rangle \exp \left(-\frac{1}{2} \frac{S}{V} \langle u \rangle t \right) \right) = 0 \quad (2.107)$$

находим

$$\exp \left(\frac{1}{2} \frac{S}{V} (\langle u \rangle - \langle v \rangle) t \right) = \frac{\langle u \rangle}{\langle v \rangle}, \quad (2.108)$$

откуда

$$t_m = \frac{V}{S} \frac{2}{\langle u \rangle - \langle v \rangle} \ln \frac{\langle u \rangle}{\langle v \rangle}, \quad (2.109)$$

и

$$\begin{aligned} P_1(t_m) - P_0 &= \\ &= \frac{P_0}{2} \left(\exp \left(-\frac{\langle u \rangle}{\langle u \rangle - \langle v \rangle} \ln \frac{\langle u \rangle}{\langle v \rangle} \right) - \exp \left(-\frac{\langle v \rangle}{\langle u \rangle - \langle v \rangle} \ln \frac{\langle u \rangle}{\langle v \rangle} \right) \right) \approx 0,226 P_0. \end{aligned} \quad (2.110)$$

2.4.4 Средняя энергия вылетающих частиц

Задача. В теплоизолированном сосуде, наполненном одноатомным газом имеется малое отверстие в вакуум. Посчитать среднюю энергию частиц, вылетающих в это отверстие. Используя полученный результат, найти зависимость температуры от давления в газе, пренебрегая теплоемкостью сосуда.

Найдём суммарную энергию всех частиц, пролетающих через отверстие площадью dS за время dt . Поступаем так же, как и при вычислении потока в пункте 2.3)¹⁷:

$$dE = dS dt \int_{v_z > 0} \frac{mv^2}{2} dj_z = dS dt n A_v \int_{v_z > 0} v_z \frac{mv^2}{2} e^{-\beta mv^2/2} d^3v. \quad (2.111)$$

Опять переходим к сферическим координатам, воспользовавшись формулами (2.30):

$$dE = dS dt n A_v \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi/2} \sin \theta \cos \theta d\theta \int_0^\infty \frac{mv^2}{2} e^{-\beta mv^2/2} v^3 dv. \quad (2.112)$$

Интегрирование по углам даёт множитель π , поэтому

$$dE = dS dt \frac{mn}{8} \int_0^\infty v^3 A_v e^{-\beta mv^2/2} 4\pi v^2 dv = \frac{mn}{8} \langle v^3 \rangle dS dt. \quad (2.113)$$

Чтобы вычислить среднюю энергию вылетающих в отверстие частиц, нужно поделить dE на число частиц $dN = n \langle v \rangle dS dt / 4$, вылетающих в отверстие dS за время dt :

$$\langle \varepsilon_{col} \rangle = \frac{dE}{dN} = \frac{4 dE}{n \langle v \rangle dS dt} = \frac{m \langle v^3 \rangle}{2 \langle v \rangle} = \frac{m}{2} \frac{2}{\beta m} \frac{\Gamma(3)}{\Gamma(2)} = \frac{2}{\beta} = 2k_B T. \quad (2.114)$$

(для двухатомного газа мы бы получили результат $3k_B T$, для трёх- и более атомного газа $(7/2) k_B T$, если атомы, составляющие молекулу не лежат на одной прямой).

¹⁷Схема вычислений примерно следующая:

- Каждая частица одноатомного газа со скоростью в интервале d^3v уносит энергию $mv^2/2$. Если бы газ был двухатомным, то частица имела бы ещё вращательную энергию двух степеней свободы, которая не зависит от скорости частицы. Из теоремы о равнораспределении следует, что средняя энергия вылетающих двухатомных молекул на $k_B T$ больше, чем у одноатомных молекул.
- Число таких частиц, пролетающих через отверстие за время dt равно $dS dt dj_z$, поэтому их суммарная энергия равна $dS dt dj_z \cdot mv^2/2$.
- Чтобы получить энергию всех вылетающих за время dt частиц (а не только тех, чья скорость лежит в интервале d^3v), нужно проинтегрировать полученное выражение по всем скоростям, у которых проекция на ось z больше нуля.

Теперь найдём зависимость давления газа от температуры в этом сосуде. Для этого запишем дифференциальные уравнения, которые описывают убыль числа частиц N :

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{1}{4}n \langle v \rangle S \quad (2.115)$$

и полной энергии E :

$$\frac{dE}{dt} = -\frac{1}{4}n \langle v \rangle S \cdot 2k_B T. \quad (2.116)$$

Мы подразумеваем, что газ в каждый момент термализован, поэтому справедливо уравнение Менделеева-Клапейрона ($P = n k_B T$), и формула для средней энергии $\langle \varepsilon \rangle = (3/2)k_B T$. Поскольку $E = N \langle \varepsilon \rangle = (3/2)N k_B T$, то

$$\frac{dE}{dt} = \frac{3}{2}k_B \left(N \frac{dT}{dt} + T \frac{dN}{dt} \right) = \frac{3}{2}k_B \left(N \frac{dT}{dt} - \frac{1}{4}n \langle v \rangle S T \right). \quad (2.117)$$

Подставляя это выражение в (2.116), и приводя подобные слагаемые, получаем

$$3N \frac{dT}{dt} = -\frac{1}{4}n \langle v \rangle S T. \quad (2.118)$$

Разделив обе части этого уравнения на (2.115), получаем

$$3N \frac{dT}{dN} = T, \quad (2.119)$$

откуда

$$N = \text{const} \cdot T^3, \quad (2.120)$$

и

$$P = \frac{N}{V} k_B T = \text{const} \cdot T^4. \quad (2.121)$$

3 Флуктуации

3.1 Определения. Закон больших чисел и ЦПТ

Зачастую нужно оценить, насколько сильно случайная величина может при отдельном измерении отклоняться от своего среднего значения. Для этого вводят понятие среднеквадратичного отклонения (среднеквадратичной флуктуации), которое равно корню из дисперсии¹⁸:

$$\sigma_x = \sqrt{D_x} = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2}. \quad (3.1)$$

Часто также пользуются относительным отклонением (относительной флуктуацией) случайной величины:

$$\delta_x = \frac{\sigma_x}{\langle x \rangle}. \quad (3.2)$$

Как правило можно утверждать, что случайная величина с подавляющей вероятностью примет значение, лежащее в полосе шириной несколько среднеквадратичных отклонений вблизи среднего значения. Пронаблюдать при однократном измерении случайной величины отклонение от среднего более, чем на несколько σ , маловероятно.

3.1.1 Закон больших чисел

Пусть случайная величина y является суммой N одинаково распределённых независимых случайных величин x_1, \dots, x_N . Среднее от y , очевидно, равно $N \langle x \rangle$ (нижний индекс у x здесь не пишем, так как средние всех x_i одинаковы, как и их дисперсии). Вычислим среднее от y^2 :

$$\langle y^2 \rangle = \left\langle \sum_{i,j=1}^N x_i x_j \right\rangle = \sum_{i,j=1}^N \langle x_i x_j \rangle = \sum_i \langle x_i^2 \rangle + \sum_{i \neq j} \langle x_i x_j \rangle. \quad (3.3)$$

Поскольку x_i и x_j независимы при $i \neq j$, то $\langle x_i x_j \rangle = \langle x_i \rangle \langle x_j \rangle = \langle x \rangle^2$ ¹⁹, так что

$$\langle y^2 \rangle = \sum_i \langle x_i^2 \rangle + \sum_{i \neq j} \langle x_i \rangle \langle x_j \rangle = N \langle x^2 \rangle + N(N-1) \langle x \rangle^2. \quad (3.4)$$

Теперь найдём дисперсию величины y :

$$D_y = \langle y^2 \rangle - \langle y \rangle^2 = N \langle x^2 \rangle + N(N-1) \langle x \rangle^2 - N^2 \langle x \rangle^2 = N \left(\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 \right) = N D_x, \quad (3.5)$$

её среднеквадратичное отклонение

$$\sigma_y = \sqrt{D_y} = \sqrt{N} \sigma_x, \quad (3.6)$$

а также её относительную флуктуацию:

$$\delta_y = \frac{\sigma_y}{\langle y \rangle} = \frac{\sqrt{N} \sigma_x}{N \langle x \rangle} = \frac{\delta_x}{\sqrt{N}}. \quad (3.7)$$

Таким образом, с ростом N относительная флуктуация суммы одинаково распределённых величин уменьшается. Это утверждение известно под названием *закона больших чисел*. Например, в идеальном максвелловском газе, состоящем из большого числа частиц, флуктуация кинетической энергии отдельной частицы может быть достаточно большой (её относительная флуктуация порядка единицы). В то же время относительная флуктуация полной энергии газа, равной сумме энергий отдельных частиц, чрезвычайно мала.

¹⁸Определение дисперсии см. в разд. 1.1.2.

¹⁹Доказательство см в. разд. 1.1.4.

3.1.2 Нормальное распределение и центральная предельная теорема*

Нормальным или Гауссовым распределением называется непрерывное распределение с плотностью вероятности

$$N_{\mu,\sigma}(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2\right). \quad (3.8)$$

Легко видеть, что функция нормирована на единицу. Поскольку плотность вероятности симметрична относительно точки $x = \mu$, то понятно, что $\langle x \rangle = \mu$. Также можно показать, что величина σ — это среднеквадратичное отклонение x : $\sigma = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \mu^2}$. Нормальное распределение с параметрами $\mu = 0$, $\sigma = 1$ называется *стандартным нормальным распределением*.

График функции Гаусса — это колоколообразная кривая, максимум которой приходится на точку $x = \mu$, а характерная ширина кривой порядка 2σ (рис. 3.1). Вероятность того, что величина x лежит в интервале $\pm\alpha\sigma$ от среднего значения, где $\alpha > 0$, может быть найдена как

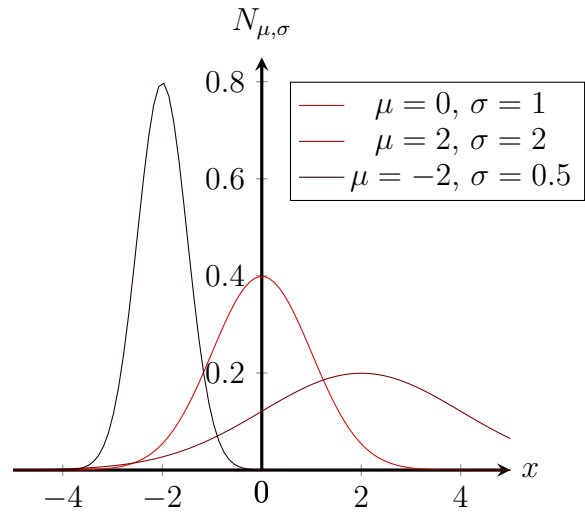


Рис. 3.1: Нормальные распределения для нескольких пар значений параметров μ и σ .

$$P(|x - \mu| < \alpha\sigma) = \int_{\mu-\alpha\sigma}^{\mu+\alpha\sigma} \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2\right) dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\alpha}^{\alpha} e^{-z^2/2} dz. \quad (3.9)$$

Как мы видим, эта величина не зависит от σ и μ , то есть вероятность того, что нормально распределённая случайная величина отклоняется на какое-то количество среднеквадратичных флуктуаций от среднего, одинакова для всех нормальных распределений. Получающийся интеграл не выражается в элементарных функциях, но может быть посчитан численно. Его значения для разных α приведены в таблице ниже. Полезно запомнить, что в интервал $\pm\sigma$ от среднего величина попадает с вероятностью примерно 68,3%, в интервал $\pm 2\sigma$ — с вероятностью примерно 95,4%, а в интервал $\pm 3\sigma$ — с вероятностью примерно 99,7%.

α	0.25	0.5	0.75	1	1.5	2	3	5
$P(x - \mu < \alpha\sigma)$	0,1974	0,3830	0,5468	0,6826	0,8664	0,9544	0,9973	0,999994

В курсах теории вероятностей встречается гораздо более сильное утверждение, чем закон больших чисел — *центральная предельная теорема* (ЦПТ). Не претендуя на математическую строгость, сформулируем её следующим образом: сумма большого числа слабозависимых случайно распределённых величин, имеющих одинаковые масштабы (средние значения и среднеквадратичные отклонения у всех величин примерно одного порядка), имеет распределение, близкое к нормальному. То есть распределение величины $y = \sum_{i=1}^N x_i$, где x_i слабозависимые величины одного масштаба, при $N \gg 1$ будет иметь вид

$$w(y) \approx \frac{1}{\sigma_y\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(y - \bar{y})^2}{2\sigma_y^2}\right), \quad (3.10)$$

где \bar{y} — среднее значение y , а σ_y — среднеквадратичное отклонение y . Если все случайные величины x_i дискретны, то и величина y дискретна. В таком случае число $w(y_n)$ равно

вероятности того, что случайная величина y принимает значение y_n . Если же случайные величины x_i непрерывны, то и величина y непрерывна. В этом случае формула (3.10) даёт плотность распределения величины y .

Аппроксимация различных законов распределения функцией Гаусса хорошо работает вблизи среднего значения \bar{y} . Вдалеке от него (на “хвостах” распределения) применение формулы (3.10) может приводить к существенным ошибкам. Кроме того, нормальное распределение формально непрерывное и определено при всех $y \in \mathbb{R}$. Напротив, распределения, к которым применима центральная предельная теорема, могут быть дискретными или непрерывными, но с другой областью определения. Важно, что основной вклад в вычисление различных средних величин вносит небольшая окрестность вблизи среднего значения $y = \bar{y}$ (именно на неё приходится подавляющая доля полной вероятности), поэтому можно пренебречь как несоответствием областей определения, так и существенным отличием реальной функции распределения от гауссовой на хвостах распределения.

3.2 Биномиальное распределение

Пусть в сосуде объёма V однородно распределены $N \gg 1$ частиц. Выделим внутри этого сосуда меньший объём $V' \subset V$. Зададимся вопросом: каково среднее число частиц в объёме V' и какова его относительная флуктуация?

Для одной частицы существуют два элементарных исхода “испытания”: она может либо попасть в объём V' с вероятностью p , либо не попасть в него с вероятностью $q = 1 - p$, где $p = V'/V$. Когда мы помещаем в сосуд N частиц, то элементарных исходов “испытания” становится уже 2^N . Их можно перебрать, если каждой частице сопоставить 1 или 0 в упорядоченном наборе из N чисел. Единица соответствует тому, что частица попала в объём V' , а ноль — тому, что она не попала. В результате каждому элементарному исходу ставится в соответствие упорядоченный набор из N нулей или единиц, например

$$(1, 0, 0, 1, 1, \dots, 0, 1). \quad (3.11)$$

Таких различных наборов, очевидно, всего может быть 2^N . Вероятность исхода с набором, в котором M единиц и $(N - M)$ нулей, равна по правилу произведения вероятностей $p^M q^{N-M}$.

Наборы, отличающиеся только порядком расположения элементов, но не полным количеством единиц, соответствуют одному и тому же количеству частиц в объёме V' . Таким образом, чтобы найти вероятность $B_N(M)$ того, что в объёме V' находится ровно M частиц, нужно умножить $p^M q^{N-M}$ на число различных наборов, имеющих M единиц и $(N - M)$ нулей, то есть на биномиальный коэффициент C_N^M :

$$B_N(M) = C_N^M p^M q^{N-M} = \frac{N!}{M!(N-M)!} p^M q^{N-M}, \quad (3.12)$$

В том, что сумма всех вероятностей равна 1, можно убедиться, воспользовавшись разложением в бином Ньютона выражения $(p + q)^N$:

$$1 = 1^N = (p + q)^N = \sum_{M=0}^N C_N^M p^M q^{N-M} = \sum_{M=0}^N B_N(M). \quad (3.13)$$

Выражение (3.12) описывает *биномиальное распределение*. Оно показывает распределение количества M “успехов” (успех — частица попала в объём V') в последовательности из N независимых случайных экспериментов, когда вероятность успеха в каждом случае одинакова и равна p .

Найдём среднее от M . Для этого введём *индикатор* f_k — случайную величину, которая равна 1, если k -я частица попала в выделенный объём V' , и 0 в противном случае. Тогда полное число успехов будет равно

$$M = \sum_{k=0}^N f_k. \quad (3.14)$$

Все f_k распределены одинаково, среднее от f_k равно

$$\langle f \rangle = 1 \cdot p + 0 \cdot (1 - p) = p, \quad (3.15)$$

а его среднеквадратичная флуктуация равна

$$\sigma_f = \sqrt{\langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2} = \sqrt{(1^2 \cdot p + 0^2 \cdot (1 - p)) - p^2} = \sqrt{p(1 - p)}. \quad (3.16)$$

Как следует из (3.14) и (3.15), среднее от M равно $N \langle f \rangle = Np$. Это весьма ожидаемый результат: если вероятность того, что одна частица находится в объёме V' , равна p , то среднее число частиц в этом объёме равно pN . Мы уже пользовались этим фактом на предыдущих двух семинарах, когда считали среднюю долю от общего числа частиц, находящихся в малом объёме dV или в интервале скоростей d^3v ²⁰.

Далее, в соответствии с формулами (3.6) и (3.15):

$$\sigma_M = \sqrt{N} \sigma_f = \sqrt{Np(1 - p)}; \quad (3.17)$$

и

$$\delta_M = \frac{\sigma_f}{\sqrt{N}} = \sqrt{\frac{p(1 - p)}{N}} = \sqrt{\frac{1 - p}{\langle M \rangle}}, \quad (3.18)$$

Таким образом, относительное среднеквадратичное отклонение числа частиц падает с ростом полного числа частиц N , и для $N \gg 1$ можно с большой точностью говорить, что число частиц в объёме V' примерно равно pN . Если же выделенный объём V' является малой частью полного объёма V , то $p \ll 1$, и справедлива приближённая формула

$$\delta_M \approx \frac{1}{\sqrt{\langle M \rangle}}. \quad (3.19)$$

График биномиального распределения для $N = 50$, $p = 1/4$ представлен на рис. (3.2). Обратите внимание, что наиболее вероятное значение числа успехов равно (с точностью до дробной части) среднему pN , а наиболее вероятные значения распределены в небольшой полосе шириной порядка нескольких σ_M вблизи среднего. Также можно заметить, что, в согласии с ЦПТ, даже при $N = 50$ нормальное распределение служит неплохим приближением биномиального, поскольку число успехов M равно сумме большого числа индикаторов f_k .

²⁰Вероятность того, что одна частица идеального газа при температуре T имеет скорость в элементе d^3v пространства скоростей, равна $dw_{\mathbf{v}} = A_{\mathbf{v}} e^{-\beta m v^2/2} d^3v$. Распределение по числу частиц в этом элементе — это биномиальное распределение, в котором роль параметра p играет dw , потому среднее число частиц в этом интервале скоростей d^3v равно $\langle dN \rangle = N dw_{\mathbf{v}}$.

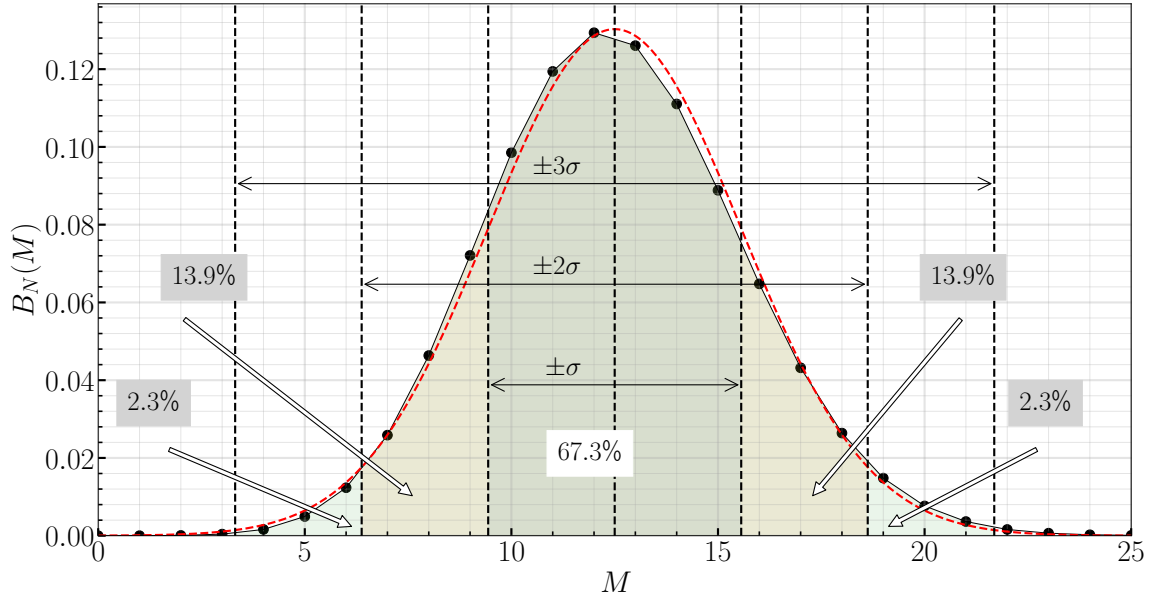


Рис. 3.2: Чёрные точки — биномиальное распределение $B_N(M)$ для параметров $N = 50$, $p = 0.25$. Среднее значение $\bar{M} = 12.5$, дисперсия $\sigma_M = \sqrt{Npq} \approx 3.1$. В интервал $\pm\sigma_M$ от среднего значения M попадёт с вероятностью примерно 67,3%, в интервал $\pm 2\sigma_M$ — с вероятностью примерно 95,1%, а в интервал $\pm 3\sigma_M$ — с вероятностью примерно 99,7%. Красная пунктирная кривая — нормальное распределение с параметрами $\bar{x} = \bar{M}$, $\sigma_x = \sigma_M$.

3.3 Распределение Пуассона

3.3.1 Предельный случай биномиального распределения

Перепишем формулу биномиального распределения (3.12), обозначив в ней $\lambda = \langle M \rangle = Np$:

$$B_N(M) = \frac{N(N-1)\dots(N-M+1)}{M!} \left(\frac{\lambda}{N}\right)^M \left(1 - \frac{\lambda}{N}\right)^{N-M} =$$

$$= \frac{\lambda^M}{M!} \left[1 \cdot \left(1 - \frac{1}{N}\right) \dots \left(1 - \frac{M-1}{N}\right)\right] \left(1 - \frac{\lambda}{N}\right)^N \left(1 - \frac{\lambda}{N}\right)^{-M}. \quad (3.20)$$

Теперь устремим здесь $N \rightarrow \infty$, $p \rightarrow 0$, но так, чтобы при этом среднее число успехов оставалось постоянным $\lambda = Np = \text{const}$. Тогда

$$B_N(M) \rightarrow P_\lambda(M) = \frac{\lambda^M}{M!} e^{-\lambda}, \quad (3.21)$$

Полученное распределение $P_\lambda(M)$ носит название *распределения Пуассона*. Среднее от M равно $\langle M \rangle = Np = \lambda$. Чтобы вычислить среднеквадратичное отклонение²¹, в формуле (3.17) устремляем $N \rightarrow \infty$, $p \rightarrow 0$:

$$\sigma_M = \sqrt{Np(1-p)} \rightarrow \sqrt{\lambda}. \quad (3.22)$$

Аналогично находим относительную флуктуацию

$$\delta_M = \frac{1}{\sqrt{\lambda}}. \quad (3.23)$$

²¹Ср. пример 2 разд. 1.1.6

3.3.2 Распределение количества срабатываний детектора

Распределению Пуассона можно придать другой смысл, не связанный с предельным переходом от биномиального распределения. Пусть некоторые случайные события происходят с известной постоянной (в среднем) частотой. Например, пусть на детектор, время срабатывания которого мгновенно, падает поток частиц, причём детектор срабатывает в среднем один раз каждые τ секунд. Найдём $W_M(t)$ — вероятность того, что детектор сработал ровно M раз в течение временного интервала длиной t .

Если время наблюдения dt мало по сравнению с τ , то в течение него можно зарегистрировать либо ни одной частицы с вероятностью $W_0(dt)$, либо одну частицу с вероятностью $W_1(dt)$ (два и более срабатываний крайне маловероятны ввиду малости dt). В среднем за время dt должно произойти dt/τ срабатываний. С другой стороны, среднее число срабатываний за время dt есть по определению

$$\langle M(dt) \rangle = \sum_{M=0}^{\infty} M \cdot W_M(dt) \approx 0 \cdot W_0(dt) + 1 \cdot W_1(dt) = W_1(dt), \quad (3.24)$$

откуда $W_1(dt) = dt/\tau$. Так как $W_0(dt) + W_1(dt) \approx 1$, то $W_1(dt) \approx 1 - dt/\tau$.

Далее, поскольку срабатывания на интервалах $(0, t)$ и $(t, t + dt)$ независимы, то вероятность того, что не произойдёт ни одного срабатывания на интервале $(0, t + dt)$ равна произведению $W_0(t)$ и вероятности того, что на $(t, t + dt)$ не произойдёт ни одного срабатывания:

$$W_0(t + dt) = W_0(t)W_0(dt) = W_0(t) \left(1 - \frac{dt}{\tau}\right). \quad (3.25)$$

Раскладывая $W_0(t + dt)$ в ряд по dt с точностью до $o(dt)$, получаем

$$W_0(t) + \frac{dW_0}{dt}dt = W_0(t) \left(1 - \frac{dt}{\tau}\right), \quad (3.26)$$

откуда

$$\frac{dW_0}{dt} = -\frac{1}{\tau}W_0. \quad (3.27)$$

Решая это уравнение с начальным условием $W_0(0) = 1$ (при $t \rightarrow 0$ вероятность не зарегистрировать ни одной частицы на интервале $(0, t)$ должна стремиться к единице), находим

$$W_0(t) = e^{-t/\tau}. \quad (3.28)$$

Наконец, поскольку на малом интервале $(t, t + dt)$ может быть зарегистрировано ни одной частицы или одна, то вероятность зарегистрировать M частиц на интервале $(0, t + dt)$ можно представить как сумму вероятности зарегистрировать M частиц на интервале $(0, t)$ и ни одной на $(t, t + dt)$ и вероятности зарегистрировать $(M - 1)$ частицу на интервале $(0, t)$ и одну на $(t, t + dt)$:

$$W_M(t + dt) = W_M(t) \left(1 - \frac{dt}{\tau}\right) + W_{M-1}(t) \frac{dt}{\tau}. \quad (3.29)$$

Вновь раскладывая левую часть в ряд по dt с точностью до $o(dt)$, получаем

$$W_M(t) + \frac{dW_M}{dt}dt = W_M(t) \left(1 - \frac{dt}{\tau}\right) + W_{M-1}(t) \frac{dt}{\tau}, \quad (3.30)$$

откуда

$$\frac{dW_M}{dt} = -\frac{W_M(t) - W_{M-1}(t)}{\tau}. \quad (3.31)$$

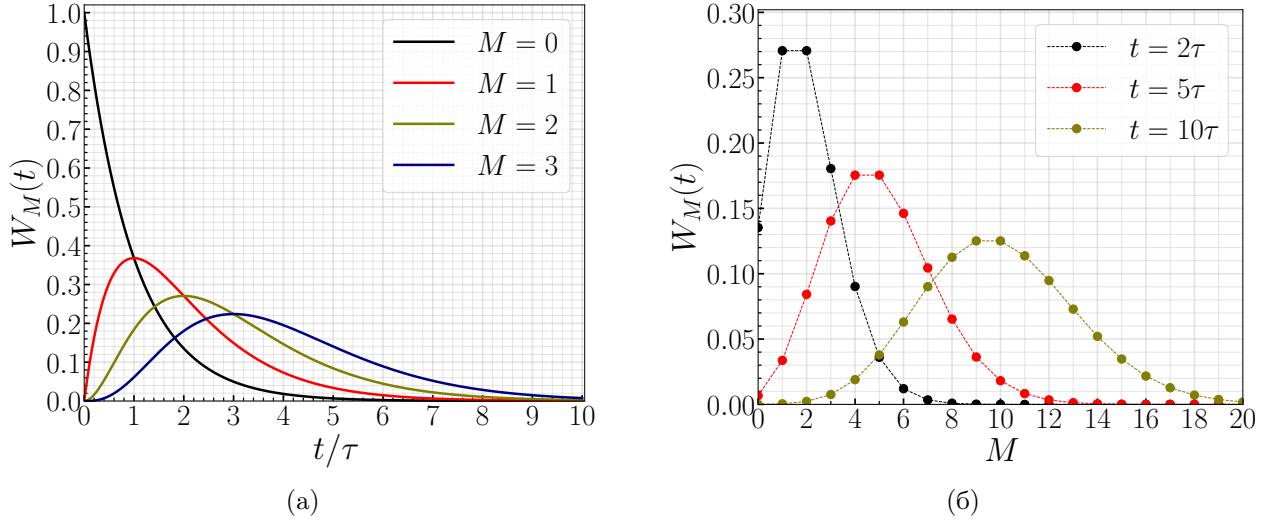


Рис. 3.3: (а) Вероятности зарегистрировать $M = 0, 1, 2, 3$ частиц на интервале времени длиной t при средней частоте регистрации $1/\tau$. (б) Зависимость $W_M(t)$ от M для $t = 2\tau$, $t = 5\tau$ и $t = 10\tau$.

Это уравнение нужно дополнить граничным условием $W_M(0) = 0$ для $M \geq 1$ (вероятность зарегистрировать 1 или более частиц на интервале $(0, t)$ стремится к нулю при $t \rightarrow 0$). Непосредственной подстановкой легко убедиться в том, что решением будет

$$W_M(t) = \frac{(t/\tau)^M e^{-t/\tau}}{M!}. \quad (3.32)$$

Таким образом, при фиксированном времени наблюдения t вероятность зарегистрировать ровно M частиц описывается распределением Пуассона. Оно применимо, если в среднем частицы регистрируются во времени равномерно, срабатывания мгновенные, а сам факт последнего срабатывания не зависит от времени, прошедшего с последнего срабатывания. Графики $W_M(t)$ для $M = 0, 1, 2, 3$ представлены на рис. 3.3а, а зависимости W_M от M при $t = 2\tau$, $t = 5\tau$ и $t = 10\tau$ представлены на рис. 3.3б. Заметим, что как графики зависимостей W_M от M , так и графики зависимостей W_M от t напоминают гауссов колокол, как и должно быть согласно ЦПТ.

3.4 Малые тепловые флуктуации вблизи положения равновесия

Пусть макроскопическая система обладает потенциальной энергией, которая зависит от некоторого параметра x , и пусть потенциальная энергия как функция от x имеет минимум при $x = x_0$. В состоянии механического равновесия система будет стремиться к минимуму потенциальной энергии, вблизи которого потенциальную энергию можно разложить в ряд по $\Delta x = x - x_0$ с точностью до квадратичного слагаемого (линейное слагаемое вблизи точки минимума отсутствует):

$$U(x) \approx U(x_0) + \frac{\gamma(\Delta x)^2}{2}, \quad (3.33)$$

где $\gamma = U''(x_0)$. Эта зависимость справедлива в некотором интервале значений параметра $|\Delta x| < a$, в котором можно пренебречь более высокими степенями разложения по Δx .

В состоянии теплового равновесия при температуре T система испытывает тепловые флуктуации, значение параметра x отклоняется от x_0 , а потенциальная энергия — от значения в минимуме $U(x_0)$. Найдём дисперсию параметра x в тепловом равновесии, в случае достаточно низких температур ($k_B T \ll \gamma a^2$).

Сначала покажем, что $\langle x \rangle = x_0$. Плотность вероятности состояния с потенциальной энергией $U(x)$ даётся распределением Гиббса, поэтому среднее значение x равно

$$\langle x \rangle = \langle x_0 + \Delta x \rangle = x_0 + \langle \Delta x \rangle = x_0 + \frac{\int \Delta x e^{-\beta U(x)} dx}{\int e^{-\beta U(x)} dx}. \quad (3.34)$$

В силу того, что $k_B T \ll \gamma a^2$, интегралы будут в основном набираться в узкой области вблизи минимума потенциальной энергии, и можно при вычислении среднего воспользоваться разложением (3.33), а пределы интегрирования распространить на бесконечные

$$\langle x \rangle \approx x_0 + \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \Delta x e^{-\beta U(x_0)} e^{-\beta \gamma (\Delta x)^2 / 2} d(\Delta x)}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta U(x_0)} e^{-\beta \gamma (\Delta x)^2 / 2} d(\Delta x)} = x_0. \quad (3.35)$$

Мы воспользовались тем, что в числителе подынтегральная функция нечётная, а пределы интегрирования бесконечные.

Далее, найдём среднее от потенциальной энергии, воспользовавшись тем же разложением (3.33):

$$\langle U \rangle \approx U(x_0) + \frac{\gamma}{2} \frac{\int_{-\infty}^{\infty} (\Delta x)^2 e^{-\beta U(x_0)} e^{-\beta \gamma (\Delta x)^2 / 2} dx}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta U(x_0)} e^{-\beta \gamma (\Delta x)^2 / 2} dx} = U(x_0) + \frac{1}{2\beta} = U(x_0) + \frac{k_B T}{2}. \quad (3.36)$$

Результат получился вполне ожидаемым, так как энергия в нашем приближении квадратична по Δx , а на каждую квадратичную степень свободы по теореме о равнораспределении в среднем приходится энергия $k_B T/2$.

Наконец, найдём дисперсию дисперсию величины x :

$$D_x = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \langle (\Delta x)^2 \rangle = \left\langle 2 \frac{U(x) - U(x_0)}{\gamma} \right\rangle = \frac{k_B T}{\gamma}. \quad (3.37)$$

3.5 Тепловой шум резистора

Ещё одно проявление тепловых флуктуаций — случайное напряжение $V(t)$, возникающее на концах проводника из-за хаотичного теплового движения носителей заряда. Реальный проводник (резистор) можно представить как последовательно соединённый идеальный проводник и источник случайного напряжения (рис. 3.4). Случайное напряжение $V(t)$ является частным случаем *случайного процесса*. Случайный процесс — это совокупность случайных величин ξ_α , индексируемых одним дискретным или непрерывным параметром α . Для теплового шума проводника этим параметром является время t .

3.5.1 Спектральная плотность

Мгновенная мощность шумового сигнала при подключении проводника в некоторую цепь будет пропорциональна $V^2(t)$, поэтому полная энергия, выделяемая

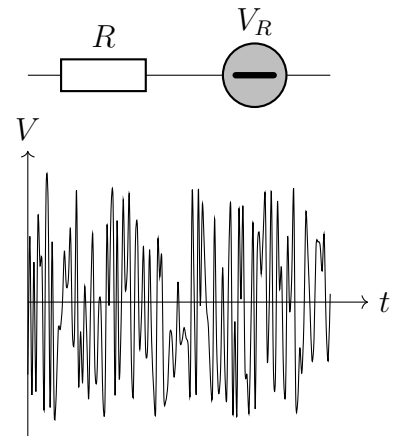


Рис. 3.4: Модель шумящего резистора и график белого шума (150 точек).

источником случайного напряжения на интервале времени (t_1, t_2) пропорциональна интегралу от V^2 :

$$E(t_1, t_2) = \text{const} \int_{t_1}^{t_2} V^2(t) dt. \quad (3.38)$$

Наряду с бесконечным во времени шумовым сигналом $V(t)$ введём ограниченный во времени сигнал $V_\tau(t) = V(t) \cdot W_\tau(t)$, где $W_\tau(t)$ — оконная функция:

$$W_\tau(t) = \begin{cases} 1, & t \in (-\tau, \tau); \\ 0, & \text{иначе.} \end{cases} \quad (3.39)$$

Полная энергия сигнала $V_\tau(t)$ равна энергии сигнала $V(t)$ на интервале $(-\tau, \tau)$:

$$E(-\tau, \tau) = \text{const} \int_{-\tau}^{\tau} V_\tau^2(t) dt. \quad (3.40)$$

Сигнал $V_\tau(t)$ разложим в интеграл Фурье:

$$V_\tau(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \hat{V}_\tau(\omega) e^{i\omega t} \frac{d\omega}{2\pi}, \quad (3.41)$$

где

$$\hat{V}_\tau(\omega) = \int_{-\tau}^{\tau} V_\tau(t) e^{-i\omega t} dt. \quad (3.42)$$

Как следует из теоремы Парсеваля,

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\hat{V}_\tau(\omega)|^2 \frac{d\omega}{2\pi} = \int_{-\tau}^{\tau} V^2(t) dt, \quad (3.43)$$

поэтому

$$E(-\tau, \tau) = \text{const} \int_{-\infty}^{\infty} |\hat{V}_\tau(\omega)|^2 \frac{d\omega}{2\pi}. \quad (3.44)$$

Если резистор находится в равновесии с внешней средой, то случайное напряжение будет *стационарным* (то есть его усреднённые по большому периоду времени характеристики: среднее, дисперсия и т. п. — не будут зависеть от времени), поэтому имеет смысл ввести понятие среднего по времени квадрата напряжения:

$$\langle V^2 \rangle \equiv \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{2\tau} \int_{-\tau}^{\tau} V^2(t) dt = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{2\tau} \int_{-\infty}^{\infty} |\hat{V}_\tau(\omega)|^2 \frac{d\omega}{2\pi} = \int_{-\infty}^{\infty} \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{|\hat{V}_\tau(\omega)|^2}{2\tau} \frac{d\omega}{2\pi}. \quad (3.45)$$

Средняя по времени мощность пропорциональна среднему квадрату напряжения:

$$\langle P \rangle \equiv \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{E(-\tau, \tau)}{\tau} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{\text{const}}{2\tau} \int_{-\tau}^{\tau} V^2(t) dt = \text{const} \int_{-\infty}^{\infty} \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{|V_\tau(\omega)|^2}{2\tau} \frac{d\omega}{2\pi}. \quad (3.46)$$

Стоящая под интегралом величина называется *спектральной плотностью* шумового ЭДС и обозначается $S(\omega)$:

$$S(\omega) = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{|\hat{V}_\tau(\omega)|^2}{2\tau}. \quad (3.47)$$

Спектральная плотность шумового ЭДС — это существенная характеристика шумового сигнала. Она равна (с точностью до константы) мощности, приходящейся на единичный интервал частоты, то есть $S(\omega)d\omega$ — это мощность сигнала, приходящаяся на интервал частот $(\omega, \omega + d\omega)$. Шум, спектральная плотность которого не зависит от частоты, называют *белым шумом*²².

3.5.2 Формула Найквиста

Можно показать²³, что спектральная плотность шумового ЭДС описывается формулой

$$S(\omega) = \frac{2k_B T R}{\pi} \frac{\hbar \omega}{k_B T} \left(\exp \left(\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right) - 1 \right)^{-1}. \quad (3.48)$$

В области низких частот²⁴ $\hbar \omega \ll k_B T$ можно разложить экспоненту, и получить

$$S(\omega) \approx \frac{2k_B T R}{\pi}. \quad (3.49)$$

Если же нас интересует мощность, приходящаяся не на интервал круговых частот $(\omega; \omega + d\omega)$, а просто на интервал частот $(f; f + df)$, нужно воспользоваться тождеством $S(\omega)d\omega = S_f(f)df$, откуда $S_f = 2\pi S(2\pi f)$. В частности, в случае низких частот

$$S_f = 4k_B T R. \quad (3.50)$$

3.6 Задачи с семинара

3.6.1 Флуктуация числа молекул в сосудах

Задача. Два одинаковых сосуда, в каждом из которых находится по одному молю одного и того же газа, сообщаются между собой через отверстие. Какова среднеквадратичная флуктуация числа молекул в первом сосуде? Какое число молекул n должно перейти из второго сосуда в первый, чтобы возникшее состояние стало в e раз менее вероятным, чем исходное?

Всего в двух сосудах находится $2N_A$ молекул. Вероятность найти N_1 молекул в первом сосуде и $N_2 = 2N_A - N_1$ молекул во втором сосуде задаётся формулой биномиального распределения (3.12):

$$B_{N_1+N_2}(N_1) = \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1!N_2!} \left(\frac{1}{2}\right)^{N_1} \left(\frac{1}{2}\right)^{N_2} = \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1!N_2!} \frac{1}{2^{N_1+N_2}}. \quad (3.51)$$

²²Название “белый шум” связано со спектром белого света, для которого спектральная плотность является примерно постоянной в оптическом диапазоне частот.

²³Вывод см. в Callen, Welton; *Phys. Rev.*, **83**(1), 34–40 (1951); doi:[10.1103/PhysRev.83.34](https://doi.org/10.1103/PhysRev.83.34).

Альтернативный вывод, основанный на анализе мощности, поступающей от двух шумящих резисторов в линию передачи, см. в Nyquist, *Phys. Rev.*, **32**(1), 110–113 (1928); doi:[10.1103/PhysRev.32.110](https://doi.org/10.1103/PhysRev.32.110).

²⁴Для комнатной температуры $T = 300$ К этому условию удовлетворяют частоты $f \ll 6 \cdot 10^{12}$ Гц.

Здесь было учтено, что вероятность найти отдельную молекулу в одном из сосудов равна $p = 1/2$. Среднеквадратичная флуктуация числа частиц в первом сосуде даётся формулой (3.17):

$$\sigma_{N_1} = \sqrt{2N_A p(1-p)} = \sqrt{\frac{N_A}{2}} \approx 5,5 \cdot 10^{11}. \quad (3.52)$$

Найдём ответ на второй вопрос задачи двумя способами:

1. Воспользуемся центральной предельной теоремой. Поскольку общее число частиц очень велико $2N_A \gg 1$, и исходное состояние является наиболее вероятным, то вблизи этого исходного состояния биномиальное распределение хорошо приближается нормальным распределением:

$$B_{N_1+N_2}(N_1) \approx \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{N_1 - \bar{N}_1}{\sigma}\right)^2\right), \quad (3.53)$$

где $\bar{N}_1 = N_A$ — среднее значение N_1 и $\sigma = \sqrt{N_A/2}$ — среднеквадратичная флуктуация N_1 . Как видно из этой формулы, для того, чтобы вероятность уменьшилась в e раз по сравнению с её значением при $N_1 = N_A$, показатель экспоненты должен уменьшиться на единицу:

$$-\frac{1}{2}\left(\frac{N_1 - N_A}{\sigma}\right)^2 = -1, \quad (3.54)$$

откуда

$$N_1 - N_A = n = \sigma\sqrt{2} = \sqrt{N_A} \approx 7,8 \cdot 10^{11}. \quad (3.55)$$

2. Решим задачу при помощи формулы биномиального распределения. Нас интересуют два состояния: исходное, в котором $N_1 = N_2 = N_A$ и состояние, в котором в первом сосуде на $2n$ молекул меньше, чем во втором: $N'_1 = N_A - n$, $N'_2 = N_A + n$. Отношение вероятностей этих состояний должно быть равно e , поэтому

$$\frac{(2N_A)!}{(N_A!)^2} \frac{1}{2^{2N_A}} = e \cdot \frac{(2N_A)!}{(N_A - n)!(N_A + n)!} \frac{1}{2^{2N_A}}. \quad (3.56)$$

Сокращая на $(2N_A)!/2^{2N_A}$, получим

$$e = \frac{(N_A - n)!}{N_A!} \frac{(N_A + n)!}{N_A!} = \frac{(N_A + 1) \dots (N_A + n)}{N_A \dots (N_A - n + 1)} = \frac{\left(1 + \frac{1}{N_A}\right) \dots \left(1 + \frac{n}{N_A}\right)}{\left(1 - \frac{1}{N_A}\right) \dots \left(1 - \frac{n-1}{N_A}\right)}. \quad (3.57)$$

Возьмём натуральный логарифм от обеих частей и воспользуемся тем, что $n \ll N_A$, как мы уже знаем из предыдущего метода решения (это позволяет разложить логарифмы от множителей правой части в ряд Тейлора с точностью до первого слагаемого):

$$1 = \frac{2}{N_A} + \dots + \frac{2(n-1)}{N_A} + \frac{n}{N_A} = \frac{2}{N_A} \cdot \frac{n(n-1)}{2} + \frac{n}{N_A} = \frac{n^2}{N_A}, \quad (3.58)$$

откуда $n = \sqrt{N_A}$, как и в предыдущем способе решения.

3.6.2 Флуктуация потока в пучке

Задача. Пучок атомов ^4He вылетает в высокий вакуум из камеры с давлением $P = 10^{-4}$ торр и температурой $T = 300$ К через систему из двух коаксиальных круглых отверстий одинаковых диаметров $D = 0,2$ мм, разделенных расстоянием $l = 1$ см. Определить интенсивность пучка ν (число частиц, прошедших через второе отверстие в секунду). Какова будет относительная флуктуация числа частиц, вылетающих за время $\tau = 10^{-3}$ с?

Сначала подсчитаем среднее число вылетающих через оба отверстия частиц. Выделим в произвольном месте на первом отверстии малую площадку dS (рис. 3.5). В силу того, что $D \ll l$, при любом расположении площадки dS на первом отверстии, второе отверстие видно с площадки примерно под одним и тем же небольшим телесным углом $\Omega_0 = \pi D^2/(4l^2)$. Атом ^4He , вылетающий из камеры через площадку dS , попадёт во второе отверстие только если направление его скорости попадает в телесный угол Ω_0 .

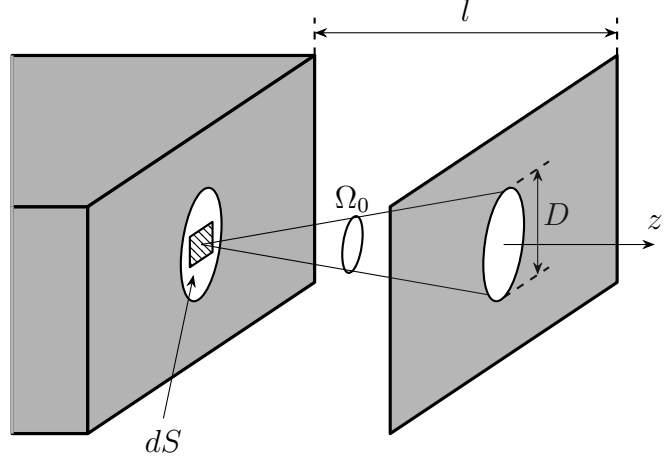


Рис. 3.5: К задаче 3.6.2

Число атомов ^4He , модуль скорости которых лежит в интервале dv , а направление скорости — в телесном угле Ω_0 равно

$$dn = n A_{\mathbf{v}} e^{-\beta m v^2/2} v^2 \Omega_0 dv, \quad (3.59)$$

поэтому в единицу времени через площадку dS таких атомов проходит

$$dS dj_z = dS v_z dn \quad (3.60)$$

(здесь dj_z — z -компонента потока интересующих нас частиц, ось z совпадает с осью отверстий и направлена наружу из камеры). В силу малости угла между направлением скорости молекулы и осью z , можно заменить v_z просто на v , после чего получим для полного числа частиц, пролетающих через площадку dS и через второе отверстие в единицу времени

$$\begin{aligned} d\nu &= dS \int_{v=0}^{v=\infty} v dn = dS n \Omega_0 \int_0^{\infty} v A_{\mathbf{v}} e^{-\beta m v^2/2} v^2 dv = \\ &= dS \frac{n \Omega_0}{4\pi} \int_0^{\infty} v A_{\mathbf{v}} e^{-\beta m v^2/2} 4\pi v^2 dv = dS \frac{n \Omega_0}{4\pi} \langle v \rangle = dS \frac{n \langle v \rangle}{4} \frac{D^2}{4l^2}. \end{aligned} \quad (3.61)$$

Это число не зависит от того, где именно расположена площадка dS , поэтому полное число атомов, пролетающих в единицу времени через оба отверстия можно получить, заменив в предыдущей формуле dS на полную площадь первого отверстия:

$$\nu = \frac{\pi D^2}{4} \frac{n \langle v \rangle}{4} \frac{D^2}{4l^2} = \frac{\pi}{64} n \langle v \rangle \frac{D^4}{l^2}. \quad (3.62)$$

Для гелия-4:

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8 k_B T}{\pi m}} \approx \sqrt{\frac{8 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 300}{\pi \cdot 4 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27}}} = \sqrt{6,35 \cdot 10^6} = 1,26 \cdot 10^3 \text{ м/с}. \quad (3.63)$$

$$n = \frac{P}{k_B T} \approx \frac{10^{-4} \cdot (10^5/760)}{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 300} \approx 3,2 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-3}. \quad (3.64)$$

Поэтому

$$\nu = \frac{\pi}{64} \cdot 3,2 \cdot 10^{18} \cdot 1,26 \cdot 10^3 \cdot \frac{0,2^4 \cdot 10^{-12}}{10^{-2}} = 3,2 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}. \quad (3.65)$$

Величина ν определяет **среднее** число атомов, проходящих через оба отверстия в единицу времени. Вообще же, число атомов N , прошедших за заданный промежуток времени τ — случайная величина, которая описывается распределением Пуассона. В среднем за время τ через оба отверстия пройдёт $\langle N \rangle = \nu \cdot \tau \approx 3,2 \cdot 10^6$ частиц, а относительная флуктуация этой величины равна

$$\delta_N = \frac{1}{\sqrt{\langle N \rangle}} \sim 0,6 \cdot 10^{-3}. \quad (3.66)$$

3.6.3 Флуктуация угла отклонения

Задача. На кольцо радиуса R посажена бусинка, имеющая заряд $q > 0$, которая может скользить по кольцу без трения. Кольцо помещают в однородное электрическое поле, параллельное плоскости кольца. Найти среднеквадратичное отклонение угла между направлениями из центра кольца на бусинку и из центра кольца на положение устойчивого равновесия в пределе $eER \gg k_B T$.

Выберем ось x вдоль направления электрического поля, а начало координат поместим в центр кольца (рис. 3.6). В однородном электрическом поле, направленном вдоль оси x , сила, действующая на бусинку, равна

$$F = Ex\mathbf{e}_x, \quad (3.67)$$

где \mathbf{e}_x — единичный вектор в направлении оси x . Поскольку $F = -\nabla U$, где U — потенциальная энергия бусинки, то

$$U = \text{const} - eEx = \text{const} - eER \cos \varphi, \quad (3.68)$$

где φ — угол между осью x и направлением на бусинку. Положению устойчивого равновесия отвечает угол $\varphi = 0$. В силу $eER \gg k_B T$ отклонения на большие углы от положения равновесия крайне маловероятны, поэтому почти всё время бусинка проводит вблизи положения равновесия, где потенциальную энергию можно разложить по малому параметру — углу φ :

$$U(\varphi) \approx \text{const} - eER \left(1 - \frac{\varphi^2}{2}\right) = \text{const} + eER \frac{\varphi^2}{2}. \quad (3.69)$$

По теореме о равнораспределении квадратичная степень свободы вносит вклад $k_B T/2$ в среднюю энергию, поэтому

$$eER \frac{\langle \varphi^2 \rangle}{2} = \frac{k_B T}{2}, \quad (3.70)$$

откуда

$$\sigma_\varphi = \sqrt{\langle \varphi^2 \rangle} = \sqrt{\frac{k_B T}{eER}}. \quad (3.71)$$

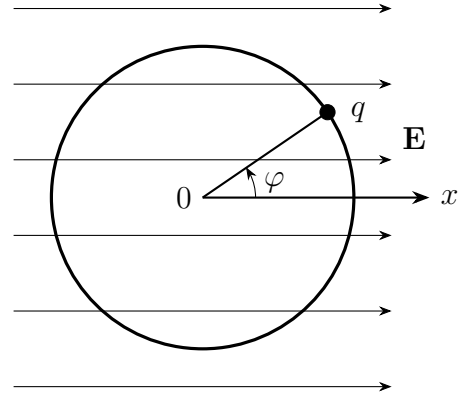


Рис. 3.6: К задаче 3.6.3.

3.6.4 Шум резистора

Задача. Какой шум от резистора r в полосе частот Δf будет измерять вольтметр с входным сопротивлением R , соответствующим его шумовому сопротивлению.

Эквивалентная схема установки приведена на рис. 3.7. Моделью реального шумящего вольтметра (с конечным входным сопротивлением) является идеальный вольтметр (с бесконечным сопротивлением), к которому параллельно подключен шумящий резистор большого сопротивления R . У шумящего источника нет полярности как таковой, поэтому мы можем произвольно расставлять знаки перед ЭДС во втором законе Кирхгофа. Договоримся, что “плюс” будет на источниках и на вольтметре сверху. Запишем второй закон Кирхгофа для контура, содержащего резисторы r и R и шумящие ЭДС V_r и V_R (направление обхода и направление тока выбраны по часовой стрелке):

$$I(r + R) = V_r - V_R, \quad (3.72)$$

откуда

$$I = \frac{V_r - V_R}{r + R}. \quad (3.73)$$

Вольтметр измеряет разность потенциалов между узлами A и B , которую можно посчитать по закону Ома для участка цепи, содержащего шумящий резистор r :

$$V = \varphi_A - \varphi_B = V_r - Ir = V_r - \frac{V_r - V_R}{r + R}r = \frac{RV_r - rV_R}{r + R}. \quad (3.74)$$

Отсюда следует, что в интервал частот Δf будет в среднем попадать шум

$$\langle V^2 \rangle = \frac{\langle (RV_r - rV_R)^2 \rangle}{(r + R)^2} = \frac{r^2 \langle V_R^2 \rangle + R^2 \langle V_r^2 \rangle}{(r + R)^2} = 4k_B T \frac{Rr}{R + r} \Delta f. \quad (3.75)$$

Здесь мы учли, что шумы, производимые источниками V_r и V_R независимы, поэтому $\langle V_r \cdot V_R \rangle = \langle V_r \rangle \langle V_R \rangle = 0$. При $r \ll R$ формула (3.75) даёт $\langle V^2 \rangle \approx 4k_B T r \Delta f$, то есть если входное сопротивление вольтметра много больше измеряемого сопротивления, то вольтметр будет измерять именно шум резистора. При $r \gg R$, напротив, $\langle V^2 \rangle \approx 4k_B T R \Delta f$, то есть вольтметр будет измерять шум своего сопротивления.

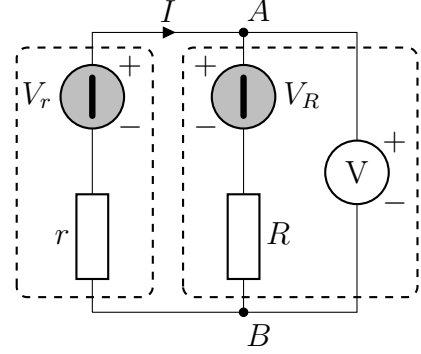


Рис. 3.7: К задаче 3.6.4. Пунктирный прямоугольник слева — модель шумящего резистора, справа — модель реального вольтметра.

4 Диффузия. Броуновское движение

Наряду с термодинамическими флуктуациями случайный характер проявляется также в микроскопическом движении молекул и атомов в жидкостях и газах, электронов и примесных атомов в твёрдых телах. Хаотическим является также и *броуновское движение* — движение микроскопических видимых частиц твёрдого вещества, взвешенных в жидкости или газе. Траектория частицы в первом приближении является ломаной линией, имеющей изломы в местах столкновения с другими частицами (рис. ССЫЛКА). Хотя движение отдельной частицы и выглядит хаотически, движение большой совокупности частиц подчиняется макроскопическим закономерностям. В частности, в результате хаотического движения большого числа частиц происходит процесс *диффузии* — переноса вещества из области с большей концентрацией в область с меньшей концентрацией.

4.1 Модель случайных блужданий

4.1.1 Простейшая одномерная модель

Начнём изучение диффузии со следующей простейшей модели. Пусть частица может находиться только в узлах бесконечной равномерной одномерной решётки, то есть частица может занимать позиции $x_i = i\lambda$, где $i \in \mathbb{Z}$, λ — расстояние между соседними узлами решётки (рис. ССЫЛКА, на вставке). Пусть также частица осуществляет прыжок на соседний узел слева с вероятностью $1/2$ или на соседний узел справа с той же вероятностью $1/2$ один раз на каждом интервале времени (t_j, t_{j+1}) , где $t_j = j\tau$, $j \in \{0, 1, 2, \dots\}$, τ — *временной шаг*. Про такое хаотическое движение говорят как про *случайные блуждания*. Положение частицы в каждый момент времени t_j , то есть после j прыжков является случайной величиной. Совокупность всех положений частицы в моменты времени t_0, t_1, t_2, \dots называется *случайным процессом*. Для примера на рис. ССЫЛКА приведены графики зависимости $x(t)$ для десяти различных реализаций указанного выше случайного процесса.

Выясним, чему будут равны среднее и дисперсия положения частицы сразу после k -го скачка, то есть в момент времени t_k , если в начальный момент времени $t_0 = 0$ частица находилась в позиции $x_0 = 0$. Для этого представим положение $x(t_k)$ частицы к моменту времени t_k как сумму её перемещений на каждом шаге:

$$x(t_k) = \sum_{j=0}^{k-1} \Delta x_j, \quad (4.76)$$

где Δx_j — перемещение частицы на интервале (t_j, t_{j+1}) . Каждое перемещение Δx_j , очевидно, является случайной величиной, которая может принимать только два значения $\pm\lambda$ с одинаковыми вероятностями $1/2$. Поступая так же, как и при выводе закона больших чисел (??), получаем, что среднее от $x(t_k)$ равно $k \langle \Delta x_0 \rangle = 0$, так как $\langle \Delta x_0 \rangle = 0$, а дисперсия $x(t_k)$ равна

$$D_{x(t_k)} = k D_{\Delta x_0} = k \langle (\Delta x_0)^2 \rangle = k \left(\frac{1}{2} \lambda^2 + \frac{1}{2} (-\lambda)^2 \right) = k \lambda^2 = t_k \frac{\lambda^2}{\tau}. \quad (4.77)$$

Среднеквадратичное смещение после k прыжков составит

$$\sqrt{\langle x^2(t_k) \rangle} = \sqrt{D_{x(t_k)}} = \lambda \sqrt{k} = \lambda \sqrt{\frac{t_k}{\tau}}. \quad (4.78)$$

Проанализируем полученный результат. В начальный момент времени частица находилась в точке $x_0 = 0$, и дисперсия положения частицы равнялась нулю. Со временем

вероятность найти частицу в узле $i = 0$ будет падать, а вероятность найти частицу на удалённых узлах будет возрастать. Если бы имелась не одна частица, а ансамбль из $N \gg 1$ невзаимодействующих частиц, все из которых находились бы в начальный момент в узле $i = 0$, то можно было бы говорить, что число частиц в начальный момент максимально в позиции $i = 0$, а в последующие моменты частицы убегают из позиции $i = 0$ в те позиции, в которых частиц меньше — то есть наблюдалась бы диффузия. Также важно отметить, что среднеквадратичное смещение частицы растёт со временем пропорционально корню из времени $\sqrt{\langle x^2(t_k) \rangle} \propto \sqrt{t_k}$, а не первой степени времени как было бы при равномерном движении. Это одна из особенностей диффузии, которая проявляется не только в модели случайных блужданий.

4.1.2 Вероятности различных положений частицы*

Пусть $w_i(t_k)$ — вероятность найти частицу в узле i в момент времени t_k . В начальный момент времени $w_i(0) = \delta_{i0}$, где δ_{ij} — дельта-символ Кронекера:

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1, & i = j; \\ 0, & i \neq j. \end{cases} \quad (4.79)$$

В описанной выше простейшей модели, в которой возможны только прыжки влево и вправо, довольно просто найти вероятности $w_i(t_k)$. Сразу заметим, что невозможно за k шагов сместиться более чем на k позиций, поэтому $w_i(t_k) = 0$ при $|i| > k$. Также отметим, что за чётное число шагов частица может переместиться только в позицию с чётным номером, а за нечётное число шагов — только в позицию с нечётным номером, поэтому $w_{2i}(t_{2k+1}) = 0$ и $w_{2i+1}(t_{2k}) = 0$. Пусть из k прыжков, совершённых частицей, i_{\rightarrow} прыжков совершено вправо и i_{\leftarrow} прыжков совершено влево. Вероятность того, что совершено всего k прыжков, а из них i_{\rightarrow} прыжков вправо, задаётся формулой биномиального распределения:

$$B_k(i_{\rightarrow}) = C_k^{i_{\rightarrow}} \left(\frac{1}{2}\right)^{i_{\rightarrow}} \left(\frac{1}{2}\right)^{k-i_{\rightarrow}} = C_k^{i_{\rightarrow}} \left(\frac{1}{2}\right)^k. \quad (4.80)$$

Чтобы найти вероятность $p_i(t_k)$, подставим в эту формулу i_{\rightarrow} , выраженное через i и k . Из формул $i_{\rightarrow} + i_{\leftarrow} = k$ и $i_{\rightarrow} - i_{\leftarrow} = i$ получаем $i_{\rightarrow} = (i + k)/2$. Соответственно,

$$w_i(t_k) = B_k\left(\frac{i + k}{2}\right) = C_k^{(i+k)/2} \left(\frac{1}{2}\right)^k. \quad (4.81)$$

В этой формуле следует считать, что $C_k^{(i+k)/2} = 0$ при $|i| > k$ (так как за k шагов частица не может сместиться больше, чем на k позиций), а также что $C_k^{(i+k)/2} = 0$ когда $(i + k)/2$ — нецелое число (так как четность i и k должна совпадать). Графики зависимости $w_i(t_k)$ от i в разные моменты времени представлены на рис. ССЫЛКА, а графики зависимости $w_i(t_k)$ от t_k для разных узлов i представлены на рис. ССЫЛКА.

4.1.3 Закон Фика, уравнение непрерывности и уравнение диффузии*

Пусть всего в решётку посажено N невзаимодействующих частиц, и пусть вероятности перескока с данного узла на узел справа или слева равны, как и раньше $1/2$. Определим “плотность потока” числа частиц на узле i как разность среднего числа частиц, проходящих с узла i на узел $i + 1$ и среднего числа частиц, проходящих с узла $i + 1$ на узел i в момент времени t_k , делённую на временной шаг:

$$j_i(t_k) = \frac{\langle N_{i \rightarrow i+1}(t_k) \rangle - \langle N_{i+1 \rightarrow i}(t_k) \rangle}{\tau}. \quad (4.82)$$

Среднее число перескакивающих частиц с данного узла направо равно половине числа частиц, находящихся на данном узле:

$$\langle N_{i \rightarrow i+1}(t_k) \rangle = pN_i(t_k) = \frac{1}{2}N(t_k), \quad (4.83)$$

поэтому

$$j_i(t_k) = \frac{N_i(t_k) - N_{i+1}(t_k)}{2\tau}. \quad (4.84)$$

Будем считать, что $N \gg 1$, и рассмотрим систему на больших временах $k \gg 1$. Независимо от начальных условий, т. е. от количества частиц при $t = 0$ в разных узлах, на больших временах зависимость числа частиц в некотором узле $N_i(t_k)$ как от номера узла, так и от времени станет плавной (все резкие максимумы и минимумы будут разглажены за счёт процесса диффузии; резкое изменение числа частиц на узле также станет невозможным). Тогда вместо $N_i(t_k)$ и $j_i(t_k)$ можно писать соответственно $N(x_i, t_k)$ и $j(x_i, t_k)$. Число частиц на соседнем узле можно представить в виде

$$N(x_{i+1}, t_k) = N(x_i + \lambda, t_k) \approx N(x_i, t_k) + \frac{\partial N(x_i, t_k)}{\partial x} \lambda. \quad (4.85)$$

Подставив это выражение в формулу для плотности потока, получим

$$j(x_i, t_k) \approx -\frac{\lambda}{2\tau} \frac{\partial N(x_i, t_k)}{\partial x}. \quad (4.86)$$

Перейдём ещё от числа частиц на узле к концентрации $n_i = N_i/\lambda$, то есть числу частиц на единицу длины и получим

$$j = -D \frac{\partial n}{\partial x}, \quad (4.87)$$

где введён коэффициент диффузии D (в нашей простейшей модели $D = \lambda^2/(2\tau)$). Полученное уравнение $j = -D(\partial n/\partial x)$ носит название *закона Фика*.

Помимо закона Фика можно также ввести “уравнение непрерывности”. Для этого рассмотрим среднее изменение числа частиц на узле i в момент времени t_k . Оно связано с уходом частиц с данного узла на соседние узлы и приходом частиц с соседних узлов на данный:

$$\langle \Delta N_i(t_k) \rangle = -\langle N_{i \rightarrow i+1}(t_k) \rangle - \langle N_{i \rightarrow i-1}(t_k) \rangle + \langle N_{i-1 \rightarrow i}(t_k) \rangle + \langle N_{i+1 \rightarrow i}(t_k) \rangle. \quad (4.88)$$

Можно переписать правую часть с использованием определения плотности потока:

$$\langle \Delta N_i(t_k) \rangle = \tau \left(j_{i-1}(t_k) - j_i(t_k) \right). \quad (4.89)$$

Вновь будем считать, что зависимости от времени и координаты плавные. Тогда $\langle \Delta N_i \rangle = \lambda \Delta n_i \approx \lambda(\partial n_i/\partial t)\tau$, и $j_{i-1} \approx j_i - \lambda(\partial j_i/\partial x)$. Подставляя эти разложения в уравнение выше, находим

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{\partial j}{\partial x}. \quad (4.90)$$

Полученное уравнение носит название *уравнения непрерывности*. Подставляя в него закон Фика (4.87), получим *уравнение диффузии*:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}. \quad (4.91)$$

4.2 Диффузия в реальном пространстве

Рассмотрим теперь диффузию частиц в реальном пространстве. В отличие от введённой выше модели, пространство будет трёхмерным и непрерывным.

4.2.1 Уравнение непрерывности

Выделим в пространстве замкнутый объём V (рис. ССЫЛКА). Полное число частиц в данном объёме даётся интегралом от концентрации:

$$N(t) = \int_V n(\mathbf{r}, t) d^3r. \quad (4.92)$$

Дифференцируя обе части по времени, находим

$$\frac{dN}{dt} = \int_V \frac{\partial n}{\partial t} d^3r. \quad (4.93)$$

Изменение числа частиц в данном объёме может быть вызвано причинами двух видов:

- Рождение и уничтожение частиц непосредственно в выделенном объёме. Такая ситуация может произойти, если внутри выделенного объёма расположен источник (или поглотитель) частиц²⁵.
- Поток частиц через границу выделенного объёма. Частицы, втекающие в данный объём, увеличивают N , а частицы, вытекающие из него, уменьшают N .

Таким образом,

$$\frac{dN}{dt} = \int_V (R^+(\mathbf{r}, t) - R^-(\mathbf{r}, t)) d^3r - \int_{S(V)} \mathbf{j} d\mathbf{S}. \quad (4.94)$$

Полученное уравнение носит название *уравнения непрерывности* (в интегральной форме). В первом слагаемом справа R^+ и R^- — соответственно число рождающихся и уничтожающихся в единицу объёма частиц. Второе слагаемое справа — это интеграл от плотности потока частиц по поверхности $S(V)$, ограничивающей объём V . Перед ним стоит знак “—”, так как векторный элемент площади сонаправлен с внешней нормалью к поверхности. Если плотность потока в некотором месте поверхности также направлена наружу, то частицы в этом месте уходят из объёма, и вносят в dN/dt отрицательный вклад.

Сравнивая формулы (4.93) и (4.94), получаем

$$\int_V \frac{\partial n}{\partial t} d^3r = \int_V (R^+(\mathbf{r}, t) - R^-(\mathbf{r}, t)) d^3r - \int_{S(V)} \mathbf{j} d\mathbf{S}. \quad (4.95)$$

В поверхностном интеграле перейдём к интегралу по объёму с использованием формулы Остроградского и перенесём все интегралы в одну часть:

$$\int_V \left(\frac{\partial n}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{j} - (R^+(\mathbf{r}, t) + R^-(\mathbf{r}, t)) \right) d^3r = 0. \quad (4.96)$$

²⁵Например, пусть если под N подразумевается число ионизованных атомов. Если помимо ионизованных атомов в объёме есть также неионизованные атомы, и есть причина ионизации (столкновения атомов друг с другом, ионизация излучением и т. п.), то ионизованные атомы могут превращаться в неионизованные, и число ионизованных атомов будет возрастать. Напротив, ионизованный атом может нейтрализоваться, если присоединит электрон.

Так как эта формула справедлива для произвольного объёма, в том числе и для бесконечно малого, то подинтегральная функция должна быть равна нулю:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{j} - (R^+(\mathbf{r}, t) + R^-(\mathbf{r}, t)) = 0. \quad (4.97)$$

Данное уравнение также носит название уравнения непрерывности (в дифференциальной форме). Если частицы в объёме не рождаются и не уничтожаются, получаем

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{j} = 0. \quad (4.98)$$

4.2.2 Закон Фика

Как показывает опыт, при наличии градиента концентраций, возникает поток частиц, стремящийся компенсировать указанный градиент. Связь между градиентом концентрации и плотностью потока задаётся *законом Фика*:

$$\mathbf{j}_D = -D \nabla n, \quad (4.99)$$

где \mathbf{j}_D — плотность диффузионного потока²⁶, D — коэффициент диффузии, имеющий размерность $[\text{м}^2/\text{с}]$. В правой части стоит знак “—”, так как поток частиц должен быть направлен противоположно градиенту концентраций.

Закон Фика следует считать обобщением опытных фактов. Подобно закону Ома, закон Фика справедлив далеко не во всех средах, и, как правило, хорошо работает только при небольших градиентах концентраций. Мы уже видели ранее, что закон Фика можно получить с некоторыми оговорками в дискретной одномерной модели диффузии. В дальнейшем мы убедимся в справедливости закона Фика для газов в простейшей модели, учитывающей взаимодействие частиц друг с другом — модели твёрдых шаров.

4.2.3 Уравнение диффузии

Пусть в системе присутствует только диффузионный поток, то есть $\mathbf{j} = \mathbf{j}_D$. Подставим плотность потока из закона Фика (4.99) в уравнение непрерывности (4.98):

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \operatorname{div} (D \nabla n). \quad (4.100)$$

Данное уравнение носит название *уравнения диффузии*. Вообще говоря, коэффициент диффузии среды может зависеть от координат²⁷, но если этой зависимостью можно пренебречь, то можно вынести D из под дивергенции, и получить

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \nabla^2 n, \quad (4.101)$$

где $\nabla^2 n = \operatorname{div} \nabla n$ — лапласиан от концентрации.

Уравнение диффузии в форме (4.100) или (4.101) — это уравнение в частных производных. Подобно обыкновенному дифференциальному уравнению, оно имеет бесконечно

²⁶Помимо диффузионного потока, вызванного градиентом концентраций, в среде может присутствовать и поток, вызванный другими причинами, например наличием силового поля, градиентом давлений или температур. Закон Фика определяет именно составляющую потока частиц, связанную с диффузией.

²⁷Если среда однородная, то коэффициент диффузии не может явно зависеть от координат. Тем не менее, коэффициент диффузии может зависеть от температуры, концентрации и т. п., которые уже, в свою очередь, зависят от координат: $D = D(T(x), n(x))$.

много решений, но если решение дифференциального уравнения зависит от произвольной постоянной, то решение уравнения в частных производных уже будет зависеть от произвольной функции. Для того, чтобы из множества решений выделить одно, необходимо дополнительно наложить на данное уравнение *граничные и начальные условия*. Как правило, в качестве начальных условий задаётся концентрация n во всём пространстве в начальный момент времени $t = 0$. В качестве граничных условий могут быть заданы концентрации и/или потоки на некоторых поверхностях во все моменты времени.

Уравнение диффузии, как и другие уравнения в частных производных, будет подробно исследовано в курсе математической физики. В курсе общей физики мы, конечно, не можем посвятить этому уравнению много времени, а можем рассмотреть лишь наиболее простые частные случаи.

- Если концентрация по каким-то причинам не зависит от времени, то говорят о *стационарном* уравнении диффузии. В этом случае и плотность потока частиц не будет зависеть от времени. Уравнение диффузии принимает вид

$$\operatorname{div}(D\nabla n) = 0 \quad (\text{соотв. } \nabla^2 n = 0 \text{ при постоянном } D). \quad (4.102)$$

- В случае сферической симметрии концентрация и плотность потока являются функциями только от расстояния r до начала-координат, а поток направлен вдоль радиуса-вектора. Если ещё коэффициент диффузии постоянный, то

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial n}{\partial r} \right). \quad (4.103)$$

- В случае цилиндрической симметрии концентрация и плотность потока зависят только от расстояния r до оси симметрии, а поток направлен перпендикулярно оси симметрии. Если, к тому же, коэффициент диффузии постоянный, то

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{D}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial n}{\partial r} \right). \quad (4.104)$$

4.3 Броуновское движение

Броуновским движением называется хаотическое движение микроскопических видимых частиц твёрдого вещества, взвешенных в жидкости и газе. Броуновская частица испытывает очень частые соударения с молекулами среды, а каждое такое соударение изменяет скорость и направление движения частицы. Поскольку броуновская частица обладает достаточно большими размерами, отдельное соударение незначительно изменяет её скорость, но именно столкновения определяют траекторию частицы из-за их большой частоты.

4.3.1 Уравнение Ланжевена

Пусть броуновская частица движется со скоростью \mathbf{v} . Столкновения с молекулами среды будут происходить чаще с той стороны, в которую частица движется и реже с противоположной стороны. В этой связи, на частицу будет в среднем действовать сила \mathbf{F}_{fr} (сила вязкого трения), направленная противоположно скорости. Эта сила по модулю тем больше, чем больше скорость частицы, а при нулевой скорости сила равна нулю. Тогда при достаточно малых скоростях можно ограничиться линейным слагаемым в разложении силы по степеням скорости:

$$\mathbf{F}_{fr}(\mathbf{v}) \approx -\frac{\mathbf{v}}{B}. \quad (4.105)$$

Коэффициент B , фигурирующий в данной формуле, называется *подвижностью* частицы. Для медленно движущейся в однородной среде с вязкостью η шарообразной частицы радиуса a формула подвижности была найдена Стоксом:

$$B = \frac{1}{6\pi\eta a}. \quad (4.106)$$

Запишем второй закон Ньютона для броуновской частицы:

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} = -\frac{1}{B} \frac{d\mathbf{r}}{dt} + \boldsymbol{\xi}(t). \quad (4.107)$$

Здесь $\boldsymbol{\xi}(t)$ — случайная сила, связанная с соударениями молекул и броуновской частицы. Данное уравнение, учитывающее одновременно наличие случайных и детерминированных сил, носит название *уравнения Ланжевена*.

4.3.2 Средний квадрат смещения частицы

Представим себе, что имеется не одна броуновская частица, а $N \gg 1$ одинаковых броуновских частиц, помещённых в одно и то же место в одинаковых средах (рис. ССЫЛ-КА). Запишем уравнение Ланжевена для каждой из броуновских частиц, и умножим его скалярно на \mathbf{r}_i :

$$m \mathbf{r}_i \cdot \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = -\frac{\mathbf{r}_i}{B} \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} + \mathbf{r}_i \cdot \boldsymbol{\xi}_i(t). \quad (4.108)$$

Теперь просуммируем эти уравнения по всем частицам и поделим на полное число частиц (т. е., фактически, проведём усреднение по ансамблю частиц). При этом возникнет следующее среднее:

$$\langle \mathbf{r} \cdot \boldsymbol{\xi} \rangle = \langle \mathbf{r} \rangle \cdot \langle \boldsymbol{\xi} \rangle = 0. \quad (4.109)$$

Здесь учтено, что положение частицы $\mathbf{r}(t)$ в момент времени t не зависит от случайной силы $\xi_i(t)$ в тот же момент времени²⁸, поэтому среднее от произведения равно произведению средних, а также, в силу случайного характера силы, $\langle \boldsymbol{\xi} \rangle = 0$. Итак, имеем:

$$m \left\langle \mathbf{r} \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} \right\rangle = -\frac{1}{B} \left\langle \mathbf{r} \frac{d\mathbf{r}}{dt} \right\rangle. \quad (4.110)$$

Преобразуем это уравнение, используя следующие тождества

$$\mathbf{r} \frac{d\mathbf{r}}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d}{dt} \mathbf{r}^2; \quad \frac{d^2 \mathbf{r}^2}{dt^2} = \frac{d}{dt} \left(2\mathbf{r} \frac{d\mathbf{r}}{dt} \right) = 2\mathbf{r} \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} + 2 \left(\frac{d\mathbf{r}}{dt} \right)^2. \quad (4.111)$$

Имеем

$$\frac{m}{2} \left\langle \frac{d^2 \mathbf{r}^2}{dt^2} \right\rangle + \frac{1}{2B} \left\langle \frac{d}{dt} \mathbf{r}^2 \right\rangle = m \left\langle \left(\frac{d\mathbf{r}}{dt} \right)^2 \right\rangle. \quad (4.112)$$

Первое слагаемое в правой части можно преобразовать с использованием теоремы о равномерном распределении:

$$m \left\langle \left(\frac{d\mathbf{r}}{dt} \right)^2 \right\rangle = 2 \frac{m \langle v^2 \rangle}{2} = 2 \cdot \frac{3k_B T}{2} = 3k_B T. \quad (4.113)$$

²⁸Хотя, конечно, положение частицы в последующие моменты времени $t' > t$ уже не независимо от случайной силы в момент времени t .

Поскольку усреднение производится по ансамблю частиц, мы можем переставить местами усреднение с дифференцированием по времени:

$$\frac{m}{2} \frac{d^2}{dt^2} \langle \mathbf{r}^2 \rangle + \frac{1}{2B} \frac{d}{dt} \langle \mathbf{r}^2 \rangle = 3k_B T. \quad (4.114)$$

Мы получили неоднородное линейное уравнение второго порядка относительно $\langle \mathbf{r}^2 \rangle$. Его общее решение есть сумма общего решения однородного уравнения

$$\langle \mathbf{r}^2 \rangle_1 = C_1 + C_2 e^{-t/\tau} \quad (4.115)$$

(где $\tau = mB$) и частного решения неоднородного уравнения. Легко убедиться, что частным решением будет $\langle \mathbf{r}^2 \rangle_2 = 6k_B B T t$. Итак, получаем

$$\langle \mathbf{r}^2 \rangle = C_1 + C_2 e^{-t/\tau} + 6k_B B T t. \quad (4.116)$$

Постоянные C_1 и C_2 определяются из начальных условий. Будем считать, что начало координат совпадает с положением частиц при $t = 0$, и что все частицы в начальный момент времени были неподвижны, тогда

$$\langle \mathbf{r}^2 \rangle|_{t=0} = 0; \quad \left. \frac{d}{dt} \langle \mathbf{r}^2 \rangle \right|_{t=0} = 0. \quad (4.117)$$

Из этих условий находим: $C_2 = -C_1 = 6k_B B T \tau$. Окончательно получаем

$$\langle \mathbf{r}^2 \rangle = 6k_B B T \tau \left(\frac{t}{\tau} + e^{-t/\tau} - 1 \right). \quad (4.118)$$

На больших временах $t \gg \tau$ получим линейную зависимость $\langle \mathbf{r}^2 \rangle$ от времени:

$$\langle \mathbf{r}^2 \rangle \approx 6k_B B T t. \quad (4.119)$$

Коэффициент 6 в данной формуле появился из-за трёхмерности пространства²⁹. Для движения броуновской частицы только в двумерном пространстве в формуле стоял бы коэффициент 4, а в одномерном пространстве — коэффициент 2.

4.3.3 Соотношение Эйнштейна

Рассмотрим поведение броуновских частиц в среде с фиксированной температурой T , помещённых в силовое поле $U(\mathbf{r})$ (рис. ССЫЛКА). Наличие силового поля приведёт к тому, что частицы будут перераспределяться по пространству, и в состоянии термодинамического равновесия вероятность найти частицу будет больше в той области пространства, где потенциальная энергия ниже. Плотность вероятности найти частицу вблизи точки с радиусом-вектором \mathbf{r} , а с ней и концентрация частиц будут распределены по Гиббсу:

$$n(\mathbf{r}) = n_0 e^{-\beta U(\mathbf{r})}, \quad (4.120)$$

где n_0 — концентрация частиц при $U = 0$.

На эту же ситуацию можно посмотреть и по-другому. В поле $U(\mathbf{r})$ на частицы будет действовать сила $\mathbf{F} = -\nabla U$. Если скорость частиц достаточно мала, а сила медленно меняется в пространстве, то можно считать, что под действием данной силы в вязкой

²⁹В формуле (4.113) средняя кинетическая энергия броуновской частицы $\langle mv^2/2 \rangle$ взята равной $3k_B T/2$ как в трёхмерном пространстве.

среде частицы будут дрейфовать со скоростью $\mathbf{v} = B\mathbf{F} = -B\nabla U$. Плотность потока частиц, вызванная их дрейфом, равна

$$\mathbf{j}_F = n\mathbf{v} = -n(\mathbf{r})B\nabla U. \quad (4.121)$$

С другой стороны, из-за наличия градиента концентраций в системе также возникает диффузионный поток с плотностью \mathbf{j}_D . Согласно закону Фика,

$$\mathbf{j}_D = -D\nabla n = \beta D n_0 e^{-\beta U(\mathbf{r})} \nabla U(\mathbf{r}) = \frac{Dn(\mathbf{r})}{k_B T} \nabla U(\mathbf{r}). \quad (4.122)$$

В равновесии концентрация частиц в пространстве не меняется, поэтому сумма диффузионного потока и потока, вызванного силовым полем, должна быть нулевой:

$$0 = \mathbf{j}_F + \mathbf{j}_D = \left(-B + \frac{D}{k_B T} \right) n \nabla U. \quad (4.123)$$

Откуда получаем так называемое соотношение Эйнштейна для связи коэффициента диффузии с подвижностью:

$$D = k_B T B. \quad (4.124)$$

4.4 Задачи с семинара

4.4.1 Случайные блуждания с непрерывным временем

Задача. В начальный момент времени $t = 0$ частица находится в узле $i = 0$ бесконечной одномерной решётки с расстоянием между соседними узлами, равным λ . Вероятность перескочить из узла i в узел $i + 1$ в единицу времени равна a , вероятность перескочить из узла i в узел $i - 1$ в единицу времени равна b . Найти среднее положение и дисперсию положения частицы в момент времени $t > 0$.

Пусть $w_i(t)$ — вероятность обнаружить частицу на узле i в момент времени t . Для дальнейшего анализа предположим, что имеется не одна частица, а $N \gg 1$ частиц, расположенных в одинаковых одномерных решётках, и все частицы находятся в начальный момент времени в узле $i = 0$ своих решёток. Тогда вместо вероятности $w_i(t)$ удобно говорить о количестве частиц, находящихся в узле i в момент времени t . Это число примерно равно $N_i(t) \approx N w_i(t)$. Как следует из условия, доля частиц, перескакивающих **в единицу времени** с узла i на узел $i + 1$ равна a . Это означает, что доля частиц $dN_{i \rightarrow i+1}/N_i$, перескочивших с узла i на узел $i + 1$ **за малое время** dt , равна adt ³⁰: adt .

На малом временном интервале перескоки возможны только на соседние узлы (перескок на два и более узла крайне маловероятен), поэтому изменение числа частиц на узле i на временном интервале $(t; t + dt)$ будет обусловлено переходами частиц с узла i на узлы $i + 1$ и $i - 1$, а также переходами частиц с узлов $i - 1$ и $i + 1$ на узел i :

$$dN_i = -dN_{i \rightarrow i+1} - dN_{i \rightarrow i-1} + dN_{i-1 \rightarrow i} + dN_{i+1 \rightarrow i}. \quad (4.125)$$

С учётом сказанного выше, правую часть можно переписать следующим образом:

$$dN_i = -(a + b)N_i dt + aN_{i-1}dt + bN_{i+1}dt, \quad (4.126)$$

³⁰Время dt должно быть мало по сравнению с a^{-1} , то есть должно выполняться неравенство $adt \ll 1$. В этом случае можно считать, что вероятность перескока за время dt пропорциональна времени dt . В общем же случае вероятность перескока направо за время dt должна вычисляться аналогично тому, как мы действовали при анализе распределения Пуассона (разд. 3.3.2), но ещё с учётом возможного перескока налево.

откуда

$$\frac{dN_i}{dt} = -(a+b)N_i + aN_{i-1} + bN_{i+1}. \quad (4.127)$$

Разделив обе части уравнения на N , получим уравнение³¹, содержащее вероятности w_i :

$$\frac{dw_i}{dt} = -(a+b)w_i + aw_{i-1} + bw_{i+1}. \quad (4.128)$$

Запишем по определению среднее значение номера узла частицы в момент времени t и продифференцируем обе части по времени:

$$\frac{d}{dt} \langle i(t) \rangle = \sum_i i \frac{dw_i}{dt} = \sum_i i (-(a+b)w_i + aw_{i-1} + bw_{i+1}). \quad (4.129)$$

В правой части возникли следующие средние значения:

$$\sum_i iw_i = \langle i \rangle; \quad \sum_i iw_{i-1} = \sum_j (j+1)w_j = \langle i+1 \rangle = \langle i \rangle + 1; \quad \sum_i iw_{i+1} = \langle i \rangle - 1. \quad (4.130)$$

Подставляя их в (4.129), получим

$$\frac{d\langle i \rangle}{dt} = -(a+b)\langle i \rangle + a\langle i \rangle + a + b\langle i \rangle - b = (a-b). \quad (4.131)$$

Решая данное уравнение с начальным условием $\langle i \rangle|_{t=0} = 0$ (в начальный момент частица точно находилась в положении $i = 0$), находим

$$\langle i(t) \rangle = (a-b)t. \quad (4.132)$$

Среднее же от координаты частицы равно $\langle x \rangle = \lambda \langle i \rangle = (a-b)\lambda t$.

Аналогичным образом найдём среднее от квадрата номера узла:

$$\frac{d}{dt} \langle i^2(t) \rangle = \sum_i i^2 \frac{dw_i}{dt} = \sum_i i \frac{dw_i}{dt} = \sum_i i^2 (-(a+b)w_i + aw_{i-1} + bw_{i+1}). \quad (4.133)$$

В правой части возникают средние:

$$\sum_i i^2 w_i = \langle i^2 \rangle; \quad \sum_i i^2 w_{i-1} = \langle (i+1)^2 \rangle = \langle i^2 \rangle + 2\langle i \rangle + 1; \quad \sum_i iw_{i-1} = \langle i^2 \rangle - 2\langle i \rangle + 1. \quad (4.134)$$

Подставляя их в (4.133), находим

$$\frac{d\langle i^2 \rangle}{dt} = -(a+b)\langle i^2 \rangle + a(\langle i^2 \rangle + 2\langle i \rangle + 1) + b(\langle i^2 \rangle - 2\langle i \rangle + 1) = 2(a-b)\langle i \rangle + (a+b). \quad (4.135)$$

Подставим в правую часть среднее от i из (4.132) и решим полученное уравнение с учётом начального условия $\langle i^2 \rangle|_{t=0} = 0$:

$$\frac{d\langle i^2 \rangle}{dt} = 2(a-b)^2 t + (a+b); \quad \implies \quad \langle i^2 \rangle = (a-b)^2 t^2 + (a+b)t. \quad (4.136)$$

Тогда дисперсия позиции частицы будет равна

$$D_i = \langle i^2 \rangle - \langle i \rangle^2 = (a+b)t, \quad (4.137)$$

а её среднеквадратичное отклонение $\sigma_i = \sqrt{(a+b)t}$. Среднеквадратичное отклонение координаты равно $\sigma_x = \lambda \sigma_i = \lambda \sqrt{(a+b)t}$.

³¹В англоязычной литературе подобные уравнения обычно называются *master equations*.

4.4.2 Стационарное уравнение диффузии

Задача. Канат круглого сечения радиусом a подвешен над резервуаром с водой (см. рис. 4.8). Нижний конец каната погружен в воду, и за счёт капиллярных сил вода поднимается по канату, так что он всё время остаётся смоченным. Коаксиально с канатом расположен цилиндр, с внутренним радиусом b , внутренняя поверхность которого покрыта влагопоглощающим материалом. Длина отрезка каната, находящегося над водой, равна l , причём $l \gg b$. На каком расстоянии от оси каната относительная влажность воздуха составит 50%? Считая давление насыщенных паров P_s , температуру T , коэффициент диффузии молекулы пара в воздухе D и массу молекулы воды m_0 известными, найти насколько убывает масса воды в резервуаре в единицу времени. Относительную влажность на поверхности каната можно принять равной 1, а на внутренней поверхности цилиндра — равной 0. Вертикальным изменением влажности внутри цилиндра пренебречь. Длину отрезка каната, находящегося над водой, считать неизменной.

Относительная влажность пара определяется как отношение давления пара к давлению насыщенного пара при данной температуре $\varphi = P/P_s = n/n_s$, где n_s — плотность числа частиц в насыщенном паре. В пространстве между канатом и цилиндром плотность числа частиц насыщенного пара удовлетворяет уравнению диффузии:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D\Delta n. \quad (4.138)$$

Поскольку влажность на поверхности каната и на внутренней поверхности цилиндра поддерживается постоянной, рано или поздно устанавливается стационарный режим, в котором n не зависит от времени, так что уравнение диффузии сводится к уравнению

$$\Delta n = 0. \quad (4.139)$$

В силу аксиальной симметрии n может зависеть только от расстояния до оси каната r , но не от горизонтальной координаты z и не от полярного угла φ . В этом случае уравнение (4.139) переходит в

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dn}{dr} \right) = 0. \quad (4.140)$$

Умножая обе части на r и интегрируя один раз по dr , получим

$$\frac{dn}{dr} = \frac{A}{r}, \quad (4.141)$$

а интегрируя второй раз по dr , находим

$$n(r) = A \ln r + B, \quad (4.142)$$

где A и B — постоянные, значения которых нужно определить из граничных условий. На поверхности цилиндра (т. е. при $r = b$) $\varphi = 0$, поэтому и $n(b) = 0$, откуда $B = -A \ln b$ и $n = A \ln(r/b)$. На поверхности каната (при $r = a$) $\varphi = 1$, поэтому $n(a) = n_s$ (где n_s — концентрация насыщенного водяного пара), откуда $A = n_s / (\ln(a/b))$. Таким образом,

$$n(r) = n_s \frac{\ln(r/b)}{\ln(a/b)} \quad (4.143)$$

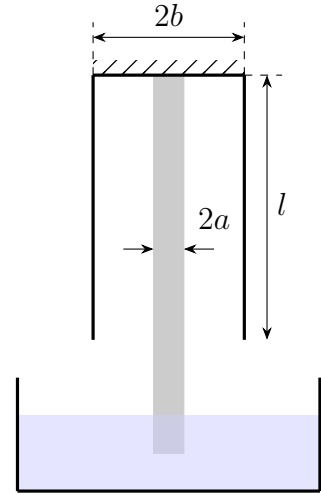


Рис. 4.8: К задаче 4.4.2.

Расстояние r_x на котором относительная влажность составит 50%, находим из

$$\frac{\ln(r_x/b)}{\ln(a/b)} = \frac{1}{2}, \quad (4.144)$$

откуда $r_x = \sqrt{ab}$.

Скорость убывания массы воды в резервуаре $|dM/dt|$ можно вычислить как полный поток молекул воды от каната, умноженный на массу одной молекулы. Плотность потока \mathbf{j} определяется законом Фика: $\mathbf{j} = -D\nabla n$. Отличной от нуля будет только компонента j_r :

$$j_r = j_r(r) = -D \frac{dn}{dr} = -\frac{Dn_s}{\ln(a/b)} \frac{1}{r} = \frac{Dn_s}{\ln(b/a)} \frac{1}{r}. \quad (4.145)$$

Чтобы найти полный поток частиц от каната, окружим канат воображаемым коаксиальным цилиндром высотой l и радиусом R , где $a < R < b$. Полный поток через воображаемый цилиндр равен произведению плотности потока j_r и площади цилиндра:

$$J = J(R) = j_r(R) \cdot (2\pi Rl) = 2\pi l \frac{Dn_s}{\ln(b/a)}. \quad (4.146)$$

Как и следовало ожидать в стационарном случае, полный поток через цилиндр не зависит от радиуса цилиндра. Масса воды в резервуаре будет убывать со скоростью

$$\left| \frac{dM}{dt} \right| = J \cdot m_0 = 2\pi l m_0 \frac{Dn_s}{\ln(a/b)} = \frac{2\pi}{\ln(a/b)} \frac{DP_s l m_0}{k_B T} \quad (4.147)$$

4.4.3 Изотермическая эффузия

Задача. Изотермическая эффузия газа через пористую перегородку (размеры пор много меньше длины свободного пробега) используется для разделения изотопов. Естественная смесь газов помещается в сосуд с пористыми стенками. Газ, прошедший через поры сосуда в результате эффузии, откачивается и собирается в специальном резервуаре. С ним производится второй цикл эффузии, затем третий и т. д., пока не будет достигнута требуемая степень разделения изотопов. Сколько циклов эффузии необходимо провести, чтобы отношение концентраций частиц лёгкого и тяжёлого изотопов увеличилось в 10 раз, если относительные молекулярные массы их равны соответственно μ_A и μ_B .

Рассмотрим сначала отдельный цикл эффузии. В сосуде 1 (рис. 4.9) в начальный момент времени находится смесь изотопов газов, которые могут перетекать в сосуд 2 через пористую стенку. Газ из сосуда 2 непрерывно откачивается в сосуд 3. Пусть числа частиц лёгкого и тяжёлого изотопов на момент времени t в первом сосуде равны соответственно $N_A(t)$ и $N_B(t)$. Убыль частиц сорта A в первом сосуде через пористую стенку может быть найдена с помощью формулы (2.69):

$$\frac{dN_A}{dt} = -\frac{1}{4} \frac{N_A}{V_1} \langle v_A \rangle S. \quad (4.148)$$

Здесь S — полная площадь отверстий в пористой перегородке, $\langle v_A \rangle$ — средняя скорость частиц сорта A , V_1 — объём сосуда 1. Обратным потоком из второго сосуда в первый

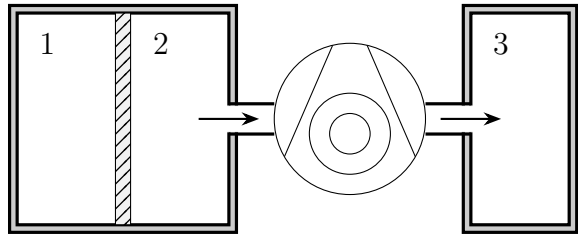


Рис. 4.9: К задаче 4.4.3.

мы пренебрегаем, поскольку газ из второго сосуда непрерывно откачивается. Решая это уравнение, находим

$$N_A(t) = N_A(0)e^{-t/\tau_A}, \quad (4.149)$$

где $\tau_A = 4V_1/(S\langle v_A \rangle)$. Аналогичным образом (с заменой τ_A на $\tau_B = 4V_1/(S\langle v_B \rangle)$) будет зависеть от времени число частиц сорта B . На малых временах $t \ll \tau_A$ зависимость от времени линейная

$$N_A(t) = N_A(0) \left(1 - \frac{t}{\tau_A}\right). \quad (4.150)$$

Число частиц сорта A в третьем сосуда равно убыли числа частиц из первого сосуда, и на малых временах оно линейно растёт со временем

$$N_A^{(3)}(t) = N_A(0) - N_A(t) \approx N_A(0) \frac{t}{\tau_A}. \quad (4.151)$$

Аналогично, на временах $t \ll \tau_B$ число частиц сорта B в третьем сосуда линейно растёт со временем, поэтому при $t \ll \min(\tau_A, \tau_B)$ отношение числа частиц в третьем сосуда постоянно:

$$\frac{N_A^{(3)}}{N_B^{(3)}} = \frac{N_A(0)}{N_B(0)} \frac{\tau_B}{\tau_A} = \frac{N_A(0)}{N_B(0)} \frac{\langle v_A \rangle}{\langle v_B \rangle} = \frac{N_A(0)}{N_B(0)} \sqrt{\frac{\mu_B}{\mu_A}}. \quad (4.152)$$

(мы воспользовались тем, что $\langle v \rangle \propto 1/\sqrt{\mu}$).

Один цикл эффузии заканчивается как раз достаточно быстро (пока $t \ll \min(\tau_A, \tau_B)$), поэтому после одного цикла эффузии отношение концентраций лёгкого и тяжёлого изотопа вырастает в $\sqrt{\mu_B/\mu_A}$ раз. Соответственно, за K циклов отношение концентраций увеличится в $(\mu_B/\mu_A)^{K/2}$ раз. Для увеличения отношения концентраций в 10 раз должно быть

$$\left(\frac{\mu_B}{\mu_A}\right)^{K/2} = 10, \quad (4.153)$$

откуда

$$K = \frac{2}{\lg \frac{\mu_B}{\mu_A}}. \quad (4.154)$$

4.4.4 Падение капельки масла

Задача. Капелька масла массой $m_0 = 10^{-10}$ г падает в воздухе с высоты $h = 1$ м с нулевой начальной скоростью, совершая при этом броуновское движение. Предполагая, что к её падению применима формула Стокса, найти среднеквадратичное отклонение $\sqrt{\langle r^2 \rangle}$ капельки от ожидаемой точки падения, если температура воздуха $T = 283$ К. Плотность масла $\rho = 0,9$ г/см³, вязкость воздуха $\eta = 1,8 \cdot 10^{-4}$ П.

Запишем уравнение движения капельки с учётом силы тяжести $m\mathbf{g}$, силы вязкого трения $-\mathbf{v}/B$ и случайных сил соударений со стороны молекул воздуха \mathbf{f} :

$$m_0 \frac{d\mathbf{v}}{dt} = m_0 \mathbf{g} - \frac{1}{B} \mathbf{v} + \mathbf{f}. \quad (4.155)$$

Усредняя это уравнение по всем возможным траекториям падения, получим

$$m_0 \left\langle \frac{d\mathbf{v}}{dt} \right\rangle = m_0 \mathbf{g} - \frac{1}{B} \langle \mathbf{v} \rangle. \quad (4.156)$$

Спроецируем его на ось z и разделим обе части на m :

$$\left\langle \frac{dv_z}{dt} \right\rangle = g - \frac{\langle v_z \rangle}{\tau}, \quad (4.157)$$

где $\tau = Bm_0$ — некоторый параметр размерности времени. Даже не решая уравнение можно понять, что на больших временах средняя скорость падения $\langle v_z \rangle$ будет стремиться к пределу $v_f = g\tau$, а время, за которое эта скорость набирается порядка τ . Сравним это время с временем падения с постоянной скоростью v_f , равным $\tau' = h/v_f$. Имеем для времени τ :

$$\tau = Bm_0 = \frac{m_0}{6\pi\eta a} = \frac{m_0}{6\pi\eta} \cdot \left(\frac{3V}{4\pi} \right)^{1/3} = \frac{m_0}{6\pi\eta} \cdot \left(\frac{3m_0}{4\pi\rho} \right)^{1/3} \sim 10^{-5} \text{ с.} \quad (4.158)$$

Для времени τ' получим

$$\tau' = \frac{h}{v_f} = \frac{h}{g\tau} \sim 10^4 \text{ с} \gg \tau. \quad (4.159)$$

Таким образом, можно считать, что средняя вертикальная скорость частицы практически мгновенно становится равной v_f , и впоследствии не меняется вплоть до момента падения на землю. Так что время падения с хорошей точностью равно τ' .

Чтобы найти средний квадрат отклонения за время падения, запишем

$$\langle r^2 \rangle = \langle x^2 + y^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle. \quad (4.160)$$

При диффузии на времени τ' : $\langle x^2 \rangle = \langle y^2 \rangle = 2D\tau'$. С помощью соотношения Эйнштейна можно это выражение переписать так: $\langle x^2 \rangle = 2k_B T B \tau'$. Окончательно получим:

$$\sqrt{\langle r^2 \rangle} = \sqrt{4k_B T B \tau'} = \sqrt{4k_B T B \frac{h}{v_f}} = 2\sqrt{\frac{k_B T h}{g m_0}} \approx 1,26 \cdot 10^{-4} \text{ м.} \quad (4.161)$$